

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

O48p Oliveira, Igor Santos.
Propriedades mecânicas e eletrônicas de estruturas híbridas com deformação axial / Igor Santos Oliveira. - João Pessoa, 2023.
115 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Estrutura eletrônica. 2. Nanoestruturas. 3. Materiais bidimensionais. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 538.915(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de Estruturas Híbridas com
Deformação Axial**

IGOR SANTOS OLIVEIRA

João Pessoa

Julho - 2022

a

IGOR SANTOS OLIVEIRA

**Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de Estruturas Híbridas com
Deformação Axial**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Linha de Pesquisa: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Sérgio A. F. Azevedo

João Pessoa

Julho - 2022

q



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de **Doutorado** do aluno **Igor Santos Oliveira**, candidato ao Título de Doutor em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

1 Aos **quize dias do mês de julho de dois mil e vinte e dois**, às dez horas, reuniram-se, na
2 Sala Virtual do Google Meet, os membros da Banca Examinadora constituída para
3 examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria
4 Condensada, **Igor Santos Oliveira**. A comissão examinadora foi composta pelos
5 professores doutores: *Sérgio André Fontes Azevedo* (UFPB) - orientador e presidente da
6 banca examinadora, *Bertúlio de Lima Bernardo* (UFPB), *Alexandre da Silva Rosas*
7 (UFPB), *Luiz Felipe Cavalcanti Pereira* (UFPE), *Eduardo Costa Girão* (UFPI). Dando
8 início aos trabalhos, o Professor Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes
9 a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para que o candidato fizesse,
10 oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado “*Propriedades Mecânicas e*
11 *Eletrônicas de Estruturas Híbridas com Deformação Axial*”. Concluída a exposição, o
12 candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer:
13 “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo
14 diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Maria do Socorro de
15 Oliveira Souza, Assistente em Administração, lavrei a presente ata que será assinada por
16 mim e pelos membros da Banca Examinadora.

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
Orientador - PPGF/UFPB

Bertulio de Lima Bernardo
Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo -
PPGF/UFPB

Alexandre da Silva Rosas
Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas -
PPGF/UFPB

Luiz Felipe Pereira
Prof. Dr. Luiz Felipe Cavalcanti Pereira - *UFPE*

Eduardo Costa Girão
Prof. Dr. Eduardo Costa Girão - *UFPI*

Maria do Socorro de Oliveira Souza
Assistente em Administração

Dedico este trabalho ao meu pai Natã Moraes de Oliveira (in memoriam), professor da Universidade Federal de Campina Grande e grande motivador dos estudos e da pesquisa.

Sua dedicação foi um espelho para minha formação profissional.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha mãe, Rejane; a minha esposa, Rosamaria; e ao meu filho, Theo; por todo o apoio que contribuíram para a realização deste trabalho, pois sem eles não existiria motivação para chegar até aqui.

Agradeço a orientação acadêmica do professor Dr. Sérgio Azevedo, pela enorme contribuição na minha formação.

Agradeço aos meus companheiros de estudo em especial a Klecio, Susane e Matheus, por me ajudar em momentos difíceis no decorrer dos quatro anos de doutorado, e a todos do grupo de pesquisa de estrutura eletrônica.

Agradeço a colaboração na pesquisa ao professor Dr. Leonardo, aos colegas Jailson e Dr^a Aliliane, que fortaleceram nosso trabalho resultando em dois artigos científicos.

Agradeço a todos os professores do departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba, pois foram responsáveis por minha evolução como estudante, como pesquisador e como profissional.

Agradeço à CAPES, pelo suporte financeiro e pela confiança, que torna possível o desenvolvimento científico do Brasil.

Um agradecimento em especial ao meu pai Natã, que foi o meu maior incentivador a seguir o caminho dos estudos e a carreira acadêmica.

Resumo

Neste trabalho, foram usados os métodos de primeiros princípios, usando a teoria do funcional da densidade para investigar as propriedades mecânicas e eletrônicas de monocamadas híbridas BCN. Foi obtido o módulo de Young para as diversas estruturas estudadas, assim como a estrutura eletrônica. A partir dos resultados para os módulos de Young, pudemos constatar que o seu valor depende da concentração de BN na matriz de carbono, assim como da concentração de carbono na matriz de BN. As estruturas demonstraram suportar um alto valor de deformação (entre 15% e 22%) antes da fratura, no qual se inicia nas ligações C-B e C-N mais fracas localizadas nas fronteiras entre grafeno e *h*-BN. Com relação às propriedades eletrônicas, os resultados mostraram uma variação no gap de energia, dependendo da composição da estrutura, a qual abrange uma extensa faixa de valores, variando entre 0,8 eV e 3,5 eV. No entanto, a deformação altera fracamente o gap de energia, mostrando que há uma dependência maior da concentração do que da deformação. A combinação de espessura em escala atômica, alta resistência à tensão e o gap de energia ajustável sugere que as estruturas híbridas BCN sejam materiais com potencial de uso em dispositivos eletrônicos.

Palavras-chaves: 1. nanoestruturas 2. estrutura eletrônica 3. Boro-Carbono-Nitreto 4. Materiais Bidimensionais

Abstract

In this work, first-principles methods were used, using density functional theory to investigate the mechanical and electronic properties of BCN hybrid monolayers. The Young's modulus was obtained for the different structures studied, as well as the electronic structure. From the results for Young's modulus, we can see that its value depends on the concentration of BN in the carbon matrix, as well as the concentration of carbon in the BN matrix. The structures have been shown to withstand a high strain value (between 15% and 22%) before fracture, which starts at the weakest C-B and C-N bonds located on the boundaries between graphene and h-BN. Regarding the electronic properties, the results showed a variation in the energy gap depending on the structure composition, which covers a wide range of values ranging from 0.8 eV to 3.5 eV. However, deformation weakly alters the energy gap, showing that there is a greater dependence on concentration than on deformation. The combination of atomic scale thickness, high tensile strength and adjustable energy gap suggests that BCN hybrid structures are materials with potential use in electronic devices.

Keywords: 1. Nanostructure 2. Eletronial Structure 3. Boro-Carbon-Nitride 4. Bidimensional Materials

Sumário

1	Introdução	10
2	Materiais Bidimensionais e Estruturas Híbridas	14
2.1	Propriedades do Grafeno	15
2.2	Propriedades do <i>h</i> -BN	22
2.3	Estrutura Híbrida de Boro-Carbono-Nitreto (BCN)	25
3	Mecânica do Contínuo	32
3.1	Tensor de Tensão	36
3.2	Tensor de Deformação	41
3.3	Lei de Hooke Generalizado	44
4	Sistema Multieletrônico	47
4.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	48
4.2	Teoria do Funcional da Densidade	49
4.2.1	Modelo de Thomas Fermi	49
4.2.2	Modelo de Thomas Fermi Dirac	53
4.2.3	Teoremas de Hohenberg-Kohn	59
4.2.4	Equação de Kohn-Sham e o método de auto consistência	62
4.2.5	Funcional de troca e correlação: LDA e GGA	69
4.3	Pseudopotenciais	70
4.4	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)	73
4.5	Hamiltoniano Eletrônico	75
4.6	Energia Total	76
4.7	Teorema da Força e Tensão para funcional da densidade.	78
5	Resultados	83
5.1	Investigando Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de monocamada de BN com nanodomínios de grafeno.	84

5.2	Investigando Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de monocamada de Grafeno com nanodomínios de BN.	94
6	Conclusão	105
7	Perspectivas	107
	Referências	108

1 Introdução

Produzido a partir do grafite com o uso da tecnologia de clivagem micromecânica [4], o grafeno é um material bidimensional composto por átomos de carbono com hibridização sp^2 , arranjados na forma hexagonal. Suas extraordinárias propriedades deram início a uma série de aplicações na tecnologia moderna [5, 6], tais como alta mobilidade eletrônica [7], térmica [8] e alta resistência mecânica à fratura [9, 10, 11]. Além disso, o grafeno tem motivado a busca por outros materiais bidimensionais, entre estes, podemos citar Nitreto de Boro Hexagonal (h -BN), conhecido como o grafeno branco, que é um material isolante (energia de gap > 4 eV)[12, 13, 14], apresenta alta estabilidade térmica [15], alta resistência à oxidação [16] e alta absorção óptica na região UV [17, 18]. Testes experimentais recentes demonstraram que o h -BN tem alta resistência a trincas [19]. A síntetização do h -BN, em geral, é feita por deposição de vapor químico (CVD) [20, 21]. Na prática, há algumas das aplicações tecnológicas do h -BN, entre eles estão os substratos planos [22], usado como material dielétrico [23] e em lubrificações [24].

Dentre essas propriedades já mencionadas, há um destaque nas propriedades mecânicas de ambos os materiais. O grafeno é o material mais forte já sintetizado, com um alto valor no módulo de Young (módulo de elasticidade) próximo de 1 TPa, podendo suportar trações de aproximadamente 130 ± 10 GPa com capacidade de deformação sobre tensão de 25% [9, 25]. Por outro lado, o h -BN possui um módulo de Young de aproximadamente 0,865 TPa e suporta trações de aproximadamente $70,5 \pm 5,5$ GPa [26, 27, 10], que também são considerados valores bastante altos. Devido a essas interessantes propriedades mecânicas, essas estruturas têm sido usadas para reforçar materiais em nanocompósitos [28, 29] e na flexibilidade de telas de toque (touch screen) [30].

O contraste nas propriedades entre o grafeno e h -BN motivou a investigação de outros materiais bidimensionais com propriedades intermediárias. Arranjos de átomos de Carbono, Boro e Nitrogênio foram usados para propor um material, formando uma folha hexagonal similar ao grafeno, porém com nanodomínios de h -BN e vice-versa [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Essas estruturas híbridas foram primeiramente sintetizadas por Ci *et al.* usando o método CVD e são conhecidas como BCN (Boro-Carbono-Nitreto)[38]. Os cálculos realizados a partir de primeiros princípios usados para investigar as propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas dessas estruturas híbridas mostraram que propriedades

intermediárias entre aquelas do grafeno e do **h**-BN, onde tais propriedades podem ser controlados por ajustes do tamanho e geometria do nanodomínio. Além disso, os cálculos também mostram que, em geral, as propriedades das estruturas híbridas dependem da interface grafeno/*h*-BN. Em estudos recentes foi mostrado que as folhas de BCN podem ser usadas em aplicações de dispositivos eletrônicos, pois exibem uma energia de gap variável (<2 eV), podendo ser consideradas um material semicondutor, além de exibir absorção óptica na região visível do espectro.

Uma possível maneira de controlar propriedades Físico-Química através de deformações mecânicas, ou seja, verificar como as propriedades mecânicas e eletrônicas desses materiais são alteradas, quando submetidas à aplicação de tensão, com direção e magnitude para determinar se o material dobra, enrugado, estica ou quebra [9, 11, 39, 40]. Do ponto de vista experimental, é possível investigar como a deformação afeta as propriedades dessas nanoestruturas bidimensionais através de vários métodos [25, 41, 42, 43]. As mudanças na propriedade causadas pela deformação deram origem a um novo campo de pesquisa chamado *straintronics*, em que as propriedades elétricas em materiais bidimensionais podem ser controladas através da deformação mecânica [44]. Os efeitos da deformação também afetam significativamente as interações eletrônicas nos materiais bidimensionais, afetando assim o gap de energia. Por exemplo, Fujimoto *et al.* constatou que a deformação por tensão reduz o gap de energia do *h*-BN, enquanto uma pequena deformação de compressão a aumenta [45]. Por outro lado, outros estudos têm mostrado que cada material bidimensional ocasiona diferentes respostas à deformação. Por exemplo, no Siliceno foi observado um semi-metal de transição para valores de deformação maior que 7,5% [46]. Para metais de transição Dicalcogenetos, cálculos e experimentos investigaram-se os efeitos da deformação nas propriedades eletrônicas, revelando um metal de transição semicondutor para grandes valores de tensão [47, 48]. Para o grafeno depositado sobre um substrato adequado, as deformações possibilitam a abertura do gap de energia.

Propriedades mecânicas em estruturas híbridas de grafeno/*h*-BN têm sido investigadas através de simulações computacionais [49]. Simulações usando dinâmica molecular (MD) mostram que a fração de *h*-BN contida na estrutura determina suas propriedades mecânicas [49]. Por sua vez, essa fração é dependente da geometria e/ou do número de nanodomínios (ilhas dentro da estrutura) na folha. As simulações permitem a aplicação de tensão na estrutura, uma vez determinada a direção, com objetivo de investigar suas características elásticas e resistências mecânicas, logo é possível calcular o módulo de

Young (módulo de elasticidade) e a deformação máxima dos materiais antes da fratura. Estruturas híbridas de grafeno/*h*-BN têm valores do módulo de Young que intermedeiam entre os valores já conhecidos do grafeno e *h*-BN.

Neste trabalho, foi usado o método de primeiros princípios, com o objetivo de investigar as propriedades mecânicas e eletrônicas de estruturas híbridas formadas por $B_x C_y N_z$, com arranjos que incluem várias ligações B-C e N-C. Alguns resultados alcançados através de Dinâmica Molecular são apresentados para efeito de comparação. As estruturas estudadas contêm nanodomínios de geometria circular com diferentes diâmetros, podendo ser montado de duas formas diferentes. Primeiramente, foi estudada uma folha de grafeno com nanodomínios de *h*-BN, após isso os elementos das folhas foram invertidos, tendo agora uma folha de *h*-BN com nanodomínios de grafeno. Em estudos usando métodos de primeiros princípios foram feitas monocamadas com uma quantidade de átomos reduzida devido ao custo computacional, quando comparado à dinâmica molecular. Por outro lado, as simulações usando dinâmica molecular possibilitam investigar estruturas com um grande número de átomos. A combinação entre essas técnicas nos permitiu uma comparação dos resultados na análise das propriedades mecânicas, a partir da qual foi mostrado que os valores do módulo de Young usando diferentes abordagens são satisfatoriamente próximos.

Usando método de primeiros princípios, foi calculado o módulo de Young para 6 estruturas diferentes. As três primeiras em folha de grafeno com nanodomínio de *h*-BN com três diferentes diâmetros de nanodomínio circular; as outras três sendo formadas por folhas de *h*-BN e com nanodomínios de grafeno em diferentes diâmetros. Em todas as estruturas estão presentes duas bordas armchair e duas bordas zigzag. Em todas as simulações, as tensões foram aplicadas perpendicularmente às bordas. As propriedades eletrônicas foram investigadas através da estrutura de bandas eletrônicas, a partir da qual foram estudados os efeitos da deformação sobre o gap de energia.

Os resultados encontrados mostram uma forte dependência na composição grafeno/*h*-BN e uma dependência fraca ou moderada da tensão aplicada (dependendo da composição da folha híbrida). Além disso, demonstram suportar uma deformação de até 10% antes de ter uma deformação permanente. Para a maioria das estruturas, a variação do gap de energia em função da deformação foram suaves, demonstrando que a estrutura não perde suas propriedades eletrônicas sobre ação de tensão. A combinação entre a elasticidade desses materiais com um gap de energia controlável sugere possíveis aplicações

na área de dispositivos eletrônicos, pois se trata de um material semi-condutor de gap variável.

2 Materiais Bidimensionais e Estruturas Híbridas

Na história da humanidade, a criação de novos materiais acarretou em avanços significantes na tecnologia. As antigas civilizações, a partir do domínio do fogo, tornou possível a criação de materiais como os metais e as cerâmicas, a partir da qual foi gerada uma significativa evolução na humanidade daquela época. Dois bons exemplos são as tecnologias de guerra com a manipulação de metais (idade do bronze e idade do ferro) e a criação de potes e vasos cerâmicos para estocagem e transportes de objetos e alimentos. No decorrer do tempo, os avanços no desenvolvimento de novos materiais foram se tornando essenciais para a evolução de uma sociedade e abrangendo cada vez mais o dia a dia das pessoas, como por exemplo a revolução industrial, construção civil, tecnologias na medicina, dispositivos eletrônicos, máquinas, automóveis, aviões, etc [50]. Todos esses avanços mostram a importância de entender a ciência que envolve a matéria e a necessidade de evoluir na criação de novos materiais para o desenvolvimento tecnológico.

A partir do século XX, o mundo foi agraciado com a grande revolução científica causada pela descoberta da física quântica. A partir dessa descoberta, a ciência tornou possível o entendimento da matéria em escala atômica. Tal revolução gerou um salto no desenvolvimento de uma enorme quantidade de novos materiais, causando uma série de novas tecnologias. Uma dessas tecnologias que marcou o século XX: a Eletrônica, as quais teve grande importância no melhoramento da comunicação, começando com a transmissão a rádio e, tempos depois, a transmissão a distância de imagens em movimento. No entanto, essas tecnologias usavam dispositivos de válvulas, as quais eram grandes, frágeis e esquentavam muito. Por esta razão, se tornou necessária a criação de dispositivos que pudessem substituir as válvulas nos equipamentos eletrônicos. O grande passo foi dado em 1947 por J. Bardeen, W. Brattain e W. Shockley, três físicos dos laboratórios da Bell Telephone, responsáveis pela criação do transistor, um dispositivo de três elementos que possibilitava o controle da corrente elétrica no interior de um material semicondutor, podendo assim substituir a válvula. Na década de 1960, a tecnologia do transistor tornou possível o desenvolvimento de circuitos integrados, que consiste no conjunto de transistores e diodos interligados com resistores e capacitores fabricados na mesma pastilha semicondutor. Logo após foi possível fazer circuitos integrados com elementos de dimensões na ordem de micrômetros, dando assim origem à microeletrônica. Depois, na década de 1970, surgiram

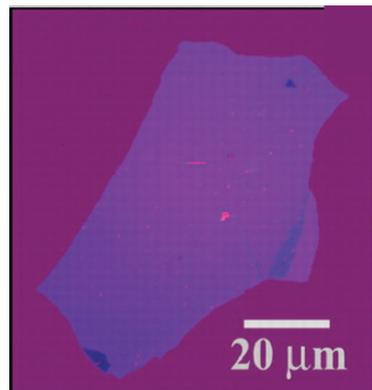
os microprocessadores que deram origem aos microcomputadores. Com o domínio dessa tecnologia, outros dispositivos com várias outras aplicações foram desenvolvidos baseados em diversas propriedades de materiais sólidos, ópticos, magnéticas, térmicas, etc. Tudo isso só foi possível graças às pesquisas na área de Física do Estado Sólido, que é a área da física que investiga as propriedades e os fenômenos que ocorrem em materiais sólidos. Com o progresso das técnicas experimentais e teóricas, esta área se estendeu a materiais mais complexos, passando a ser conhecida como Física da Matéria Condensada. [51].

Todos os avanços tecnológicos referentes ao desenvolvimento de novos materiais levaram às recentes descobertas de materiais bidimensionais (materiais 2D). A primeira estrutura considerada um cristal 2D foi o Grafeno (mostrado na figura 2.1), que premiou com o Nobel de física de 2010 os cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov (Universidade de Manchester) [52, 4]. O desenvolvimento desse novo material em laboratório deu incentivo para a criação de um novo campo de pesquisa focado na criação de materiais 2D. Cristais bidimensionais são materiais com a espessura de um átomo. Tal espessura é tão pequena que é possível considerar que o cristal tenha apenas 2 dimensões. Esses materiais têm propriedades físicas e químicas peculiares, diferentes de estruturas 3D, tornando-as promissoras para grandes inovações tecnológicas futuras[53]. Foi a partir da descoberta do grafeno que uma série de novos materiais 2D começou a ser estudada, estando alguns desses bem estabelecidos na literatura como o *h*-BN, o *MoS*₂, Siliceno, Fosforeno, etc. Há também estruturas híbridas entre essas estruturas 2D que já podem ser sintetizadas em laboratório. É o caso do BCN (Boro-Carbono-Nitreto) [38], a partir do qual é possível misturar *h*-BN e grafeno em uma única folha bidimensional.

O foco deste trabalho é estudar as propriedades mecânicas e eletrônicas de estruturas bidimensionais de BCN. Nos tópicos a seguir, serão apresentadas essas estruturas junto com as suas principais propriedades, fundamentais para o entendimento dos objetivos deste trabalho.

2.1 Propriedades do Grafeno

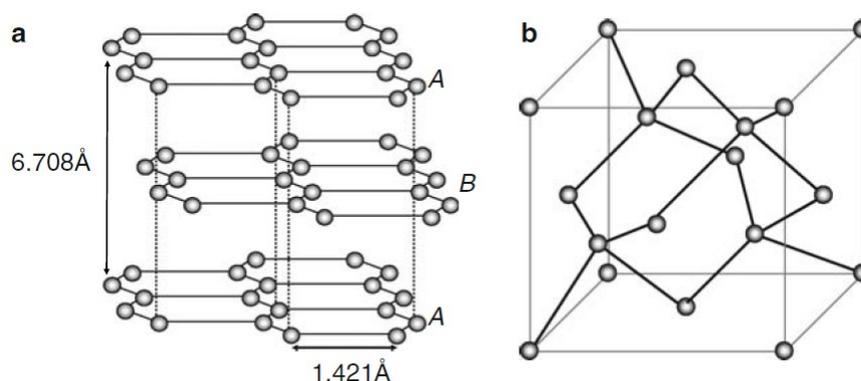
O carbono é o sexto elemento na tabela periódica, sendo o elemento mais leve do grupo IV da tabela. Um átomo de carbono tem um total de seis elétrons, dos quais quatro estão na camada de valência. A configuração eletrônica para um átomo de carbono é escrita como $1s^2 2s^2 2p^2$. Uma característica interessante do carbono está na pequena diferença de



Fonte: Novoselov (2004)

Figura 2.1 – Uma única folha de grafeno observada a primeira vez por Geim e outros pesquisadores na Universidade de Manchester. Nesta imagem foi feito um contraste óptico aumentado por um efeito de interferência em uma espessura de óxido cuidadosamente escolhida.

energia entre o orbital $2s$ e $2p$, comparado com a energia liberada durante a formação de ligações. Neste caso, os orbitais podem se misturar durante o processo de formação da ligação. Tal processo é conhecido como hibridização. Por exemplo, um orbital s se mistura com n números de orbitais p . Isto é chamado de hibridização sp^n , onde $n = 1, 2, 3$. Esses processos de hibridização possibilitam ligações com diferentes formas geométricas. Por exemplo, hibridização sp^1 resulta em uma forma linear, a hibridização sp^2 resulta em uma forma trigonal planar e a hibridização sp^3 resulta em uma forma tetraédrica simétrica [54].



Fonte: Yap (2009)

Figura 2.2 – As duas formas mais comuns de encontrar o carbono na natureza é o (a) grafite e o (b) diamante [54]. Também existe o carbono amorfo, no qual não apresenta uma estrutura cristalina caracterizável.

Devido a flexibilização de formas geométricas possibilitada por esses tipos de hibridização, o carbono pode aparecer de várias formas. Conhecido como seus alótropos, um dos mais comuns na natureza são o Grafite e o Diamante, como mostra a Figura 2.2.

O diamante é o material de maior dureza conhecido na Terra. Apresenta hibridização sp^3 com estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc). A Figura 2.3, a seguir mostra a configuração eletrônica do carbono em seu estado fundamental C e a hibridização C* para formação do diamante. A força das ligações covalentes entre os átomos de carbono é a causa do alto nível de dureza do diamante.

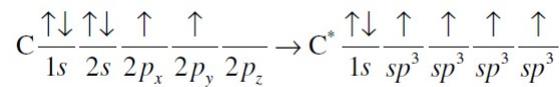


Figura 2.3 – A hibridização do Carbono em diamante tem todos os níveis sp^3 ocupados por um elétron. Desde que todos os elétrons de valência no diamante estejam envolvidos na formação de ligações $\sigma - \sigma$, isso torna o diamante um condutor elétrico fraco.

O grafite é constituído de uma rede de carbono hexagonal empilhada em várias camadas. Cada camada do grafite é conhecida como folha de grafeno, logo, ele é feito por empilhamento de folhas de grafeno, cujo empilhamento segue uma sequência ABAB... como mostra a Figura (a) 2.2, em que a camada B tem um pequeno desvio comparado à camada A. Esse tipo de arranjo é conhecido como empilhamento Bernal [55]. Considerando apenas a folha de grafeno, é possível observar uma hibridização sp^2 , na qual as ligações dos carbonos conseguem ser mais fortes que as ligações sp^3 do diamante. A hibridização do carbono C em carbono C* no grafite terá elétrons ocupando o orbital $1s$, os três orbitais sp^2 e um orbital $2p_z$, como mostrado na figura 2.4. O fato de o orbital $2p_z$ ter um elétron que possibilita a formação de ligação π deslocalizada faz com que o grafite seja um condutor elétrico, porém sendo considerado um semi metal, pois tem menos portadores de cargas do que os metais, devido a pequenas sobreposições das camadas de valência e condução (em torno de 0,04 eV).

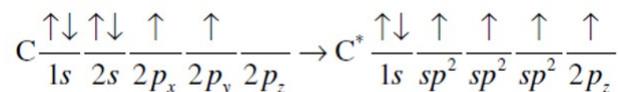


Figura 2.4 – No grafite, os três elétrons nos orbitais sp^2 são envolvidos em uma forte ligação planar com ligações σ . O elétron em $2p_z$ forma ligações π deslocalizados e é responsável pela condutividade elétrica do grafite.

A suavidade do grafite surge das forças fracas que ligam as camadas adjacentes de grafeno, pois tratam-se de forças de Van Der Waals, tornando "fácil" a separação dessas camadas. Com isso foi pensada uma rota possível para chegar a uma única folha de grafeno, uma técnica conhecida como esfoliação mecânica [5]. A técnica de esfoliação foi a responsável por obter, em laboratório, a primeira folha de grafeno, como já foi citado no tópico anterior [52, 4]. Outras técnicas têm sido desenvolvidas com o objetivo de obtenção de grafeno em larga escala, dentre elas a que vem tendo resultados consideráveis é a técnica de deposição química de vapor, a partir da qual um vapor de hidrocarboneto é depositado em um substrato, sendo esse de Ni ou Cu, fazendo com que os carbonos se acomodem na forma do grafeno sobre o substrato [56].

A partir do grafeno, surgem alguns alótropos interessantes, são eles: o fulereno C_{60} , que tem um formato esférico similar a uma bola de futebol, e o nanotubo, que tem um formato de um canudo. Eles estão representados na Figura 2.5 em suas respectivas dimensões. Na literatura, o fulereno é considerado como uma estrutura 0D e o nanotubo como uma estrutura 1D.

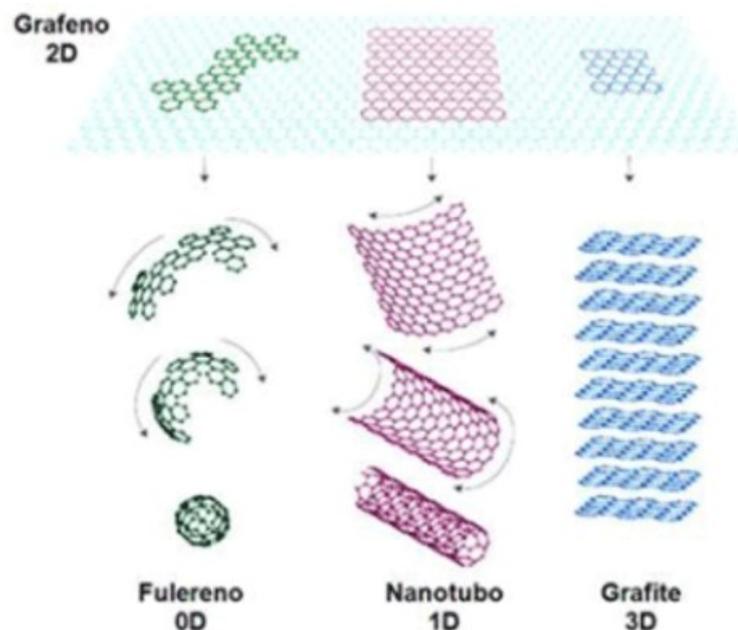
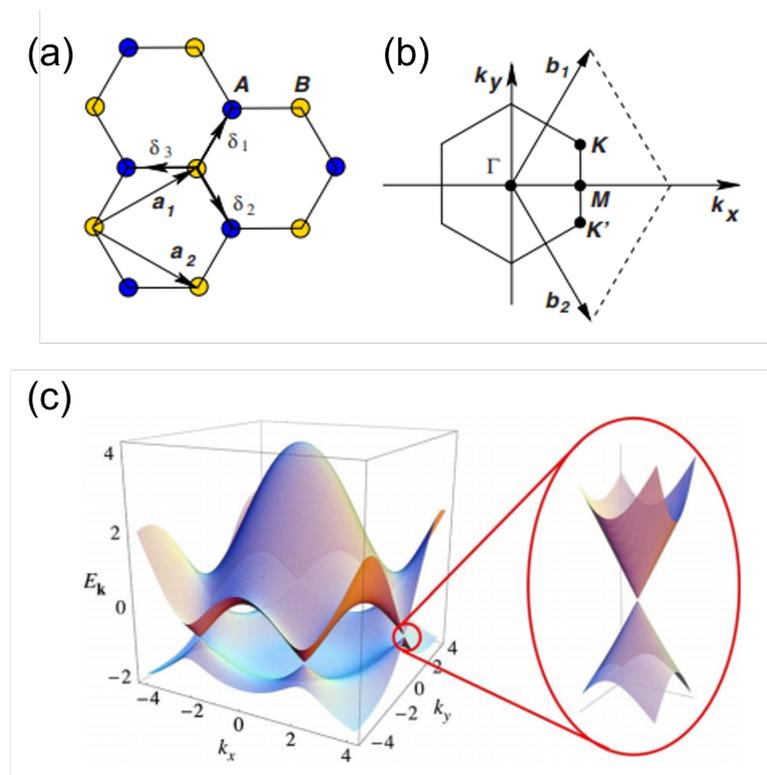


Figura 2.5 – Esta ilustração mostra como é possível a formação de elementos nas demais dimensões a partir do grafeno 2D. Os cortes mostrados na imagem formam as estruturas de fulereno 0D, nanotubo 1D e o grafite 3D.

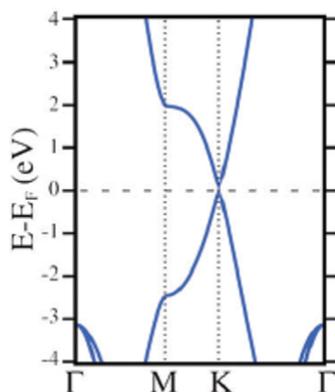
O grafeno possui propriedades que o diferenciam fortemente dos outros compostos de carbono sp^2 e sp^3 de diferentes dimensões. A estrutura de bandas eletrônicas do grafeno é caracterizada por bandas cônicas de valência e condução que se tocam em apenas dois

pontos inequivalentes na zona de Brillouin. Esses pontos são chamados de pontos de Dirac, representados na Figura 2.7 em K e K' , e diferem pelo vetor da rede recíproca [6]. Com isso, o grafeno é considerado um material semi condutor de gap zero. Essas propriedades eletrônicas apresentam aplicações importantes, tal como na Eletrodinâmica Quântica, com férmions de massa nula (portadores de massa nula) [57, 53]. Os elétrons das vizinhanças do ponto de Dirac se comportam como quasipartículas relativísticas com massa efetiva zero, resultando em propriedades eletrônicas e ópticas diferentes de um gás de elétron 2D. No entanto, este fenômeno acontece em baixas energias. O grafeno, quando exposto a um campo magnético forte, o caráter sem massa dos portadores se manifesta em um efeito Hall quântico não convencional [58, 59]. Além disso, os elétrons conseguem se propagar por "grandes" distâncias (micrômetros) sem espalhamento, devido à quiralidade de um grau de liberdade interno de portadores conhecidos como pseudo-spin.



Fonte: Yap (2009)

Figura 2.6 – Representação da rede hexagonal do grafeno e seus vetores de rede. Em (a) os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são vetores da rede primitiva e os vetores δ_i são vetores dos vizinhos mais próximos. Em (b) corresponde a primeira zona de Brillouin. Os cones de Dirac estão localizados em K e K' . Em (c) está a dispersão eletrônica de um único hexágono da rede. Os pontos de Dirac estão localizados onde as duas bandas se tocam.



Fonte: Roldán (2017)

Figura 2.7 – Estrutura de banda do Grafeno calculada por simulação computacional (DFT). [53]

Outra característica que tornou o grafeno um material promissor são suas propriedades mecânicas (a teoria sobre propriedades mecânicas serão exploradas no Capítulo 3). Na teoria, foi possível calcular a curva de tensão-deformação, assim como o módulo de Young (módulo de elasticidade), para monocamadas de grafeno usando a Teoria Funcional da Densidade por Liu et al. [60] através de cálculos de primeiros princípios, também realizado por de Andres [61]. Experimentalmente foi possível a determinação das propriedades mecânicas da monocamada de grafeno através de nanoindentação de membranas de grafeno, suspenso sobre um orifício de 1,0 - 1,5 μm de diâmetro sobre um substrato de silício, em um microscópio de força atômica [25]. Com a técnica de nanoindentação é possível variar a profundidade de perfuração para construir uma curva de tensão-deformação. A comparação dos resultados está presente na Figura 2.8, a partir da qual foram comparadas as curvas de tensão-deformação teórica e experimental, mostrando um resultado satisfatório para ambas as técnicas.

O valor do módulo de Young experimental foi em torno de 1000 ± 100 GPa. Por outro lado o valor do módulo de Young teórico foi de 1050GPa. Em relação à fratura, no experimento a monocamada de grafeno resistiu em torno de 130 ± 10 GPa e a fratura aconteceu em torno de 30% de deformação. Já o resultado teórico demonstrou que o grafeno tem uma resistência de tração podendo chegar a 130 ± 10 GPa com uma deformação, que pode chegar a 38% até a fratura [9, 11]. Uma observação a ser feita é sobre as bordas de uma folha de grafeno, a partir da qual teremos dois tipos de bordas, que são a Armchair (poltrona) e a Zigzag, como mostra a Figura 2.9, em que ambas podem diferir na elasticidade devido a sua forma. A deformação causada por uma tensão que puxa as

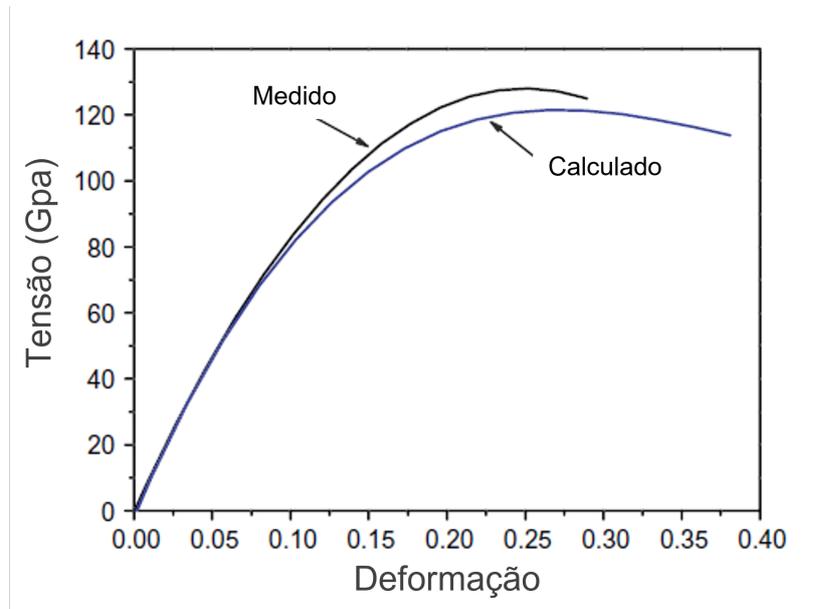
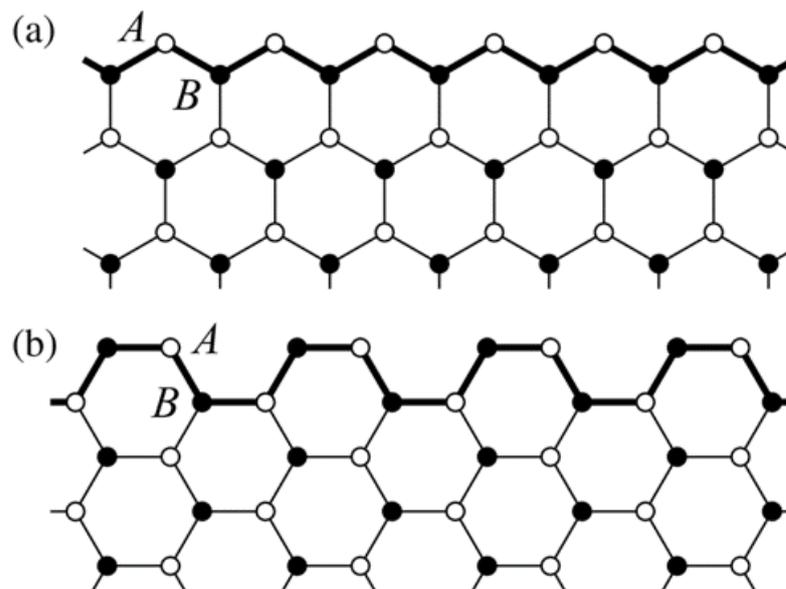


Figura 2.8 – Curva de tensão-deformação comparando resultado de [60] e [25] para um grafeno monocamada.

bordas Zigzag é maior do que quando as bordas Armchair são puxadas. Isso ocorre devido à forma do Armchair ser mais robusta que o Zigzag [62, 63]. Essas propriedades mecânicas tornaram o grafeno o material mais promissor em termos de resistência e elasticidade, comparado com qualquer outro já criado, também tornando-o um excelente material para usos industriais.



Fonte: Yap (2009)

Figura 2.9 – Representação das bordas possíveis de uma folha de grafeno. Em (a) a borda é Zigzag e em (b) é Armchair.

2.2 Propriedades do *h*-BN

As estruturas com BN são formadas por boro (B) e nitrogênio (N), que são elementos do grupo III e V na tabela periódica, vizinho ao carbono (C) que se encontra no grupo IV. As ligações B-N e C-C são isoeletrônicas, ou seja, têm o mesmo número de elétrons. Logo, é esperado que materiais de BN formem estruturas covalentes similares aos alótropos de carbono. As hibridizações da ligação B-N também apresentam similaridades com a hibridização mostrada anteriormente para as ligações C-C. A Figura a seguir mostra a configuração eletrônica do estado fundamental dos átomos de B e N, assim como a hibridização da ligação B-N [54].

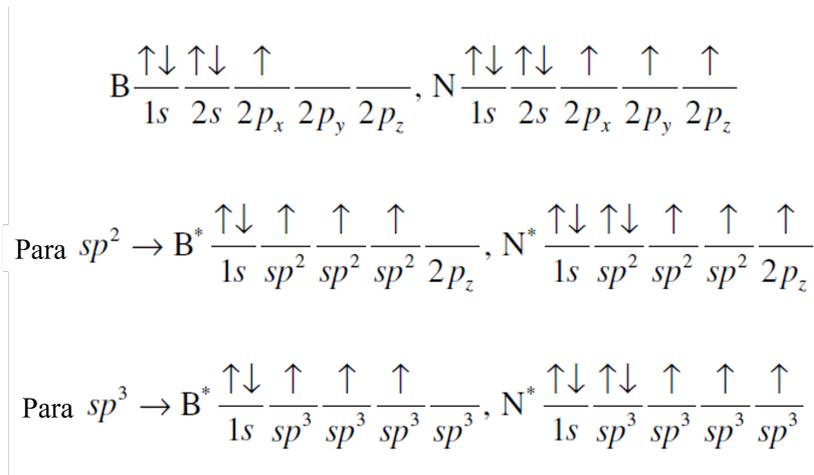
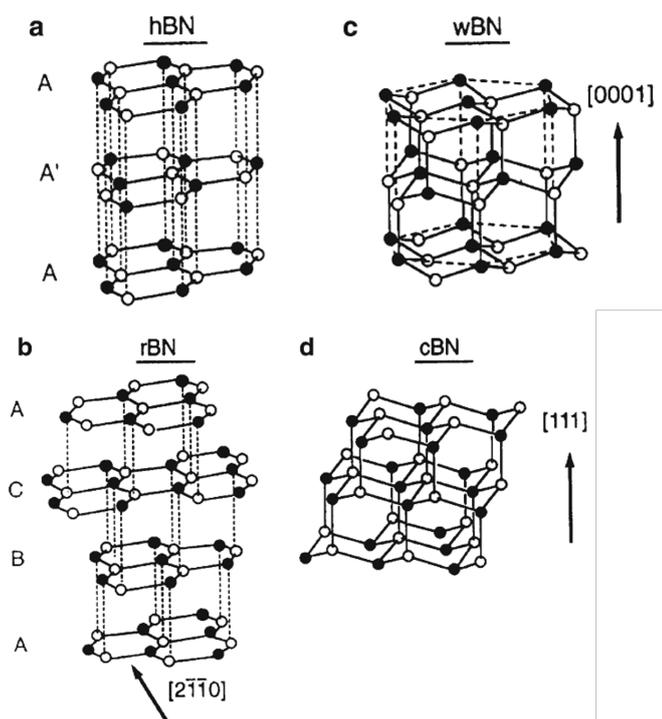


Figura 2.10 – Configuração eletrônica de B e N e as hibridização possíveis sp^2 e sp^3 .

Para os casos sp^2 e sp^3 , vistos na Figura 2.10, é possível observar que há um elétron adicional no átomo de nitrogênio. Embora todos os elétrons nos orbitais hibridizados sejam redistribuídos para formar ligações, estas ligações covalentes terão alguma natureza iônica, mais eletronegativo na região do nitrogênio. Isso possibilita o BN a aparecer na forma hexagonal, o qual é nomeado como *h*-BN. Também existirão outros alótropos, como a forma cúbica *c*-BN, a romboédrico *r*-BN e a polimórfica (wurtzite) *w*-BN.

Como é possível ver na Figura 2.11 (a), o *h*-BN é construído por folhas de rede hexagonal de BN. As constantes de redes são $a_0 = 2,504\text{\AA}$ e $c_0 = 6,661\text{\AA}$, que apresentam valores bem próximos ao do grafite: $a_0 = 2,458\text{\AA}$ e $c_0 = 6,696\text{\AA}$ [64]. As folhas de *h*-BN podem ser arranjadas umas sobre as outras por uma sequência AA'AA'..., a partir das quais os átomos B de uma folha estão ligados aos átomos de N da outra folha, formando assim um empilhamento bem alinhado entre as camadas. Isto é pouco diferente do que



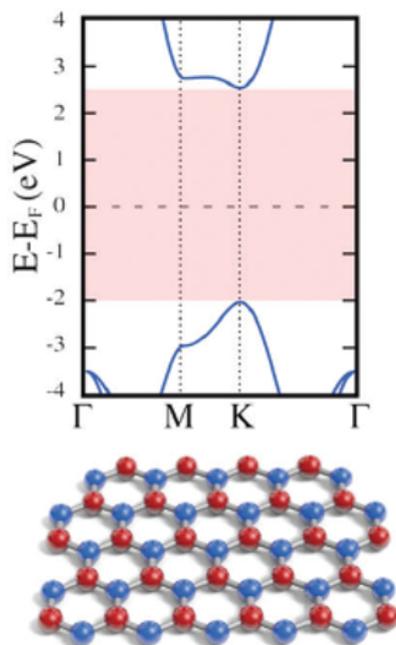
Fonte: Medlin (1994)

Figura 2.11 – Representação gráfica do (a) *h*-BN, (b) *r*-BN, (c) *w*-BN e (d) *c*-BN.

ocorre com o arranjo de grafeno para formar o grafite, que tem uma sequência ABAB..., em que a camada B está um pouco deslocada da camada A. Na estrutura *r*-BN existe uma diferença da *h*-BN, no qual os anéis de BN não são perfeitamente sobrepostos, fazendo assim uma sequência ABCABC... [65], porém é também formado por folhas de *h*-BN.

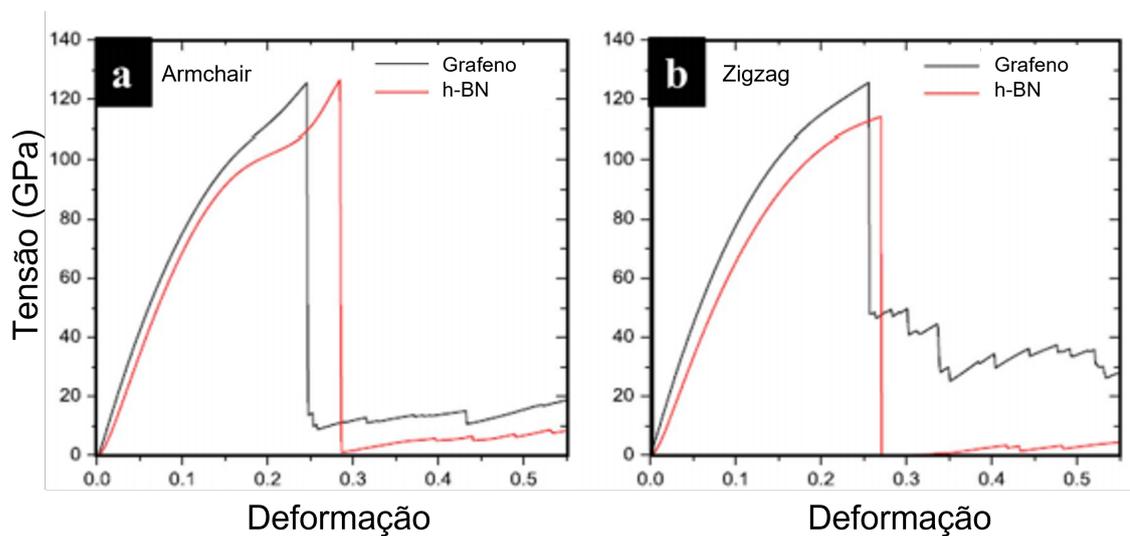
O *h*-BN, entre as estruturas apresentadas na Figura 2.11, se tornou o mais estudado, porém não se chegou a um consenso quanto às propriedades eletrônicas básicas, como, por exemplo, os estudos sobre os valores do gap da banda de energia. Nos estudos experimentais como luminescência, espectroscopia de fotoemissão de raio x, espalhamento inelástico de raio x, espectroscopia de absorção e reflexão óptica, e outras várias técnicas citadas em Lei Liu [65], os valores encontrados para o gap da banda de energia foram entre 3,6eV e 7,1eV, tanto com gap direto quanto indireto. No entanto pode ser considerado como um material isolante. Na Figura 2.12, é possível verificar um gap direto de aproximadamente 4,5eV localizado nos pontos K e K' da zona de Brillouin.

O *h*-BN também apresenta propriedades mecânicas interessantes, tendo um módulo de Young próximo de 0,865 TPa e podendo resistir a uma tensão de até $70,5 \pm 5.5$ GPa com uma deformação que pode passar de 30% [27, 26, 10]. Os gráficos mostrados na Figura 2.13, feitos por simulação com dinâmica molecular, mostram uma ideia do quão próximas



Fonte: Roldán (2017)

Figura 2.12 – Estrutura de banda para o *h*-BN nos pontos K e K' da zona de Brillouin [53]. Nesta figura também está uma representação de uma estrutura de *h*-BN, no qual o Boro é representado por esferas vermelhas e o Nitrogênio por esferas azuis.



Fonte: Zhao (2013)

Figura 2.13 – Gráfico tensão-deformação, usando simulação com dinâmica molecular, comparando grafeno e *h*-BN [49]. No gráfico (a) com tensão aplicado nas bordas Armchair e no gráfico (b) com tensão aplicado nas bordas Zigzag.

podem ser as propriedades mecânicas entre grafeno e *h*-BN [49]. O *h*-BN demonstra ter um módulo de Young menor, porém tem uma deformação maior. Estudos recentes (2021)

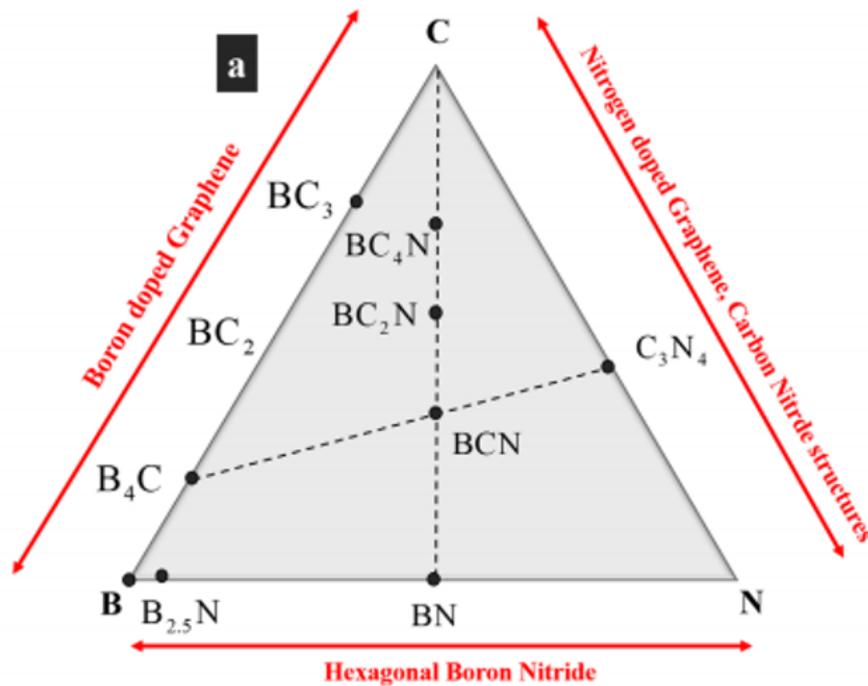
nessas estruturas, porém há a possibilidades de ligações B-C e C-N, as quais podem ser responsáveis pela formação de uma rede hexagonal de $h-B_xC_yN_z$, pois os comprimentos das ligações C-C, C-N, B-C e C-N são muito próximas, como mostra a tabela 2.1 [54], tornando possível uma rede hexagonal estável similar ao grafeno e o h -BN.

Ligações	Comprimento das Ligações (nm)
C-C	0,142
B-C	0,155
B-N	0,145
C-N	0,132

Tabela 2.1 – Tabela referente aos comprimentos de ligações na estrutura híbrida $h-BC_2N$ [67].

Para uma sintetização bem controlada, minimizando as segregações termodinamicamente instáveis, é necessário o entendimento do diagrama de fase ternária do BCN, como mostra a Figura 2.16. Os cantos do triângulo correspondem às fases puras, nos quais o carbono puro forma o grafite e, em um caso específico, o grafeno. Outro material estável que já foi possível a sintetização é o Borofeno (alótropo do Boro em duas dimensões), que pode ser localizado no canto onde o Boro é representado, porém é termodinamicamente instável, muito tóxico e pouco pesquisado recentemente [68]. Outros elementos no intermédio entre Boro e Carbono são mais estáveis, como o B_4C , BC_2 e o BC_3 [69, 70]. No entanto as estruturas formadas por B-C têm hibridização sp^3 , que pode perturbar a configuração bidimensional desejável das folhas de BCN. Na aresta direita do triângulos é possível observar uma estrutura formada por ligações C-N, o chamado Carbono Nitreto (C_3N_4), cuja estrutura é em camadas e é formado por fortes ligações covalentes entre os átomos de N e C. Essa junção possibilita uma estrutura com hibridização sp^2 , o qual torna possível a sintetização de filmes de Carbono Nitreto [71]. Na aresta que liga B-N, é possível observar as estruturas de nitreto de boro que podem assumir hibridização sp^3 e sp^2 , como foi explicado na seção anterior. O ponto próximo do Boro é o nitreto de boro com nano morfologia, que apresenta uma razão estequiométrica de 1:1.

A sintetização de filmes de h -BNC foi feito pela primeira vez usando o método CVD (Deposição de vapor químico) que possibilita um grande crescimento de grafeno depositado em um substrato. Para este caso foi usado um substrato de Cu, cujo este substrato já vem sendo usado para deposição de h -BN e grafeno. As imagens de HRTEM (Microscopia

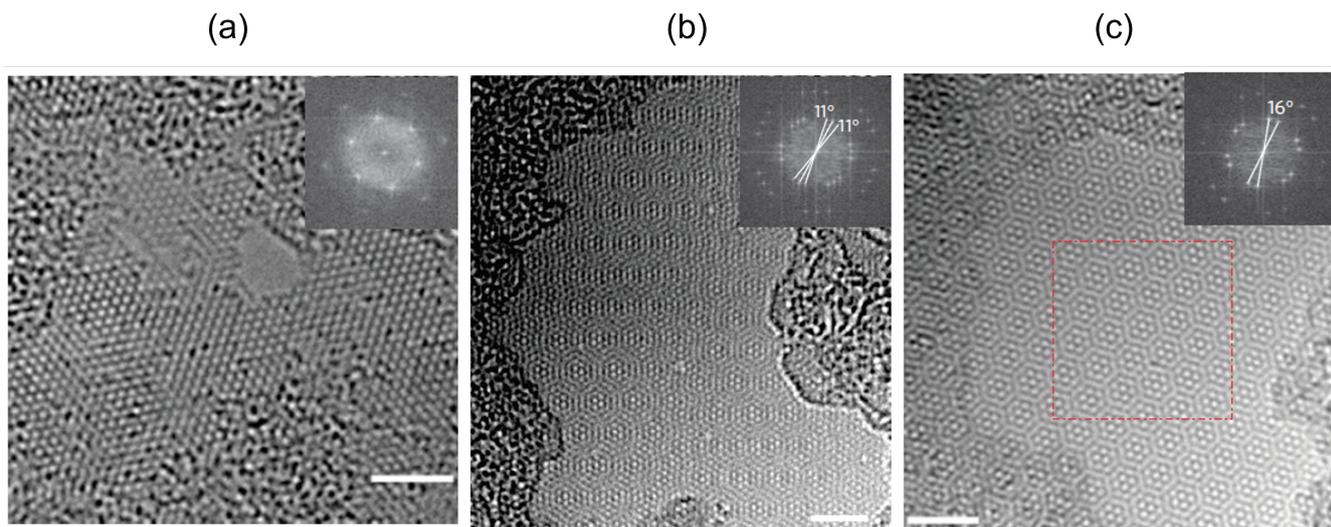


Fonte: Angizi (2020)

Figura 2.15 – Diagrama de fase ternária do BCN indicando possíveis fases intermediárias estáveis [66].

eletrônica de transmissão de alta resolução) mostram a formação de duas ou três camadas em que ilhas de *h*-BN com formatos irregulares são formados [38].

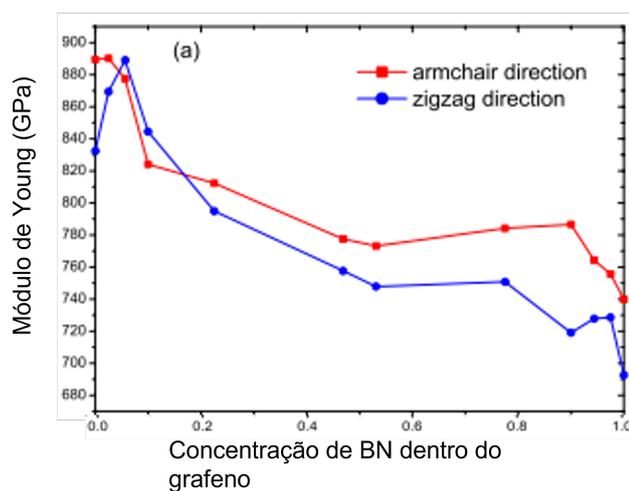
Como visto nas seções anteriores, essa nova classe de estruturas bidimensionais, como o grafeno e o *h*-BN, mostrou ter propriedades mecânicas bastante interessantes, em que seus módulos de Young mostraram valores na ordem de TPa, tanto experimentalmente quanto teoricamente. No entanto não deve ser diferente para o *h*-BCN. A montagem das estruturas de BCN, que acontecem devido à hibridização do grafeno e *h*-BN, pode ser feita incorporando grafeno na folha de BN ou vice-versa. As características dessa folha híbrida vão depender das concentrações de *h*-BN e grafeno nesta estrutura. Por exemplo, o aumento da concentração de BN de 0 a 45% faz decair a fratura por tração da folha de BCN de 115 para 65 GPa, tendo um forte aumento da plasticidade. Nesta tendência ocorrem sucessões de núcleos alternados e seus devidos deslocamentos. A tendência de ruptura acontece devido a defeitos ou às ligações fracas entre B-C. Uma simulação de dinâmica molecular, feita em uma configuração com concentração de 5,626% de BN no grafeno, mostrou ter módulos de Young similares, porém há uma boa diferença na plasticidade quando a distribuição de BN é feita de várias formas, como mostram as Figuras 2.18 2.19



Fonte: Angizi (2020)

Figura 2.16 – As imagens mostram folhas de BCN, onde em (a) aparece uma única camada, em (b) com três camadas verificada a partir da rotação de 11° entre cada camada e em (c) com duas camadas verificadas a partir da rotação de 16° entre cada camada. [66].

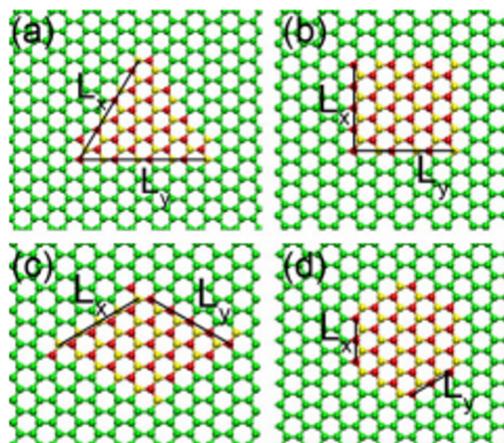
[49]. Conclui-se que o módulo de Young pode variar de acordo com as concentrações de *h*-BN e grafeno na folha, mas o formato em que o *h*-BN se encontra dentro de uma folha de grafeno, ou vice-versa, causa modificações na plasticidade e na ruptura da folha.



Fonte: Zhao (2013)

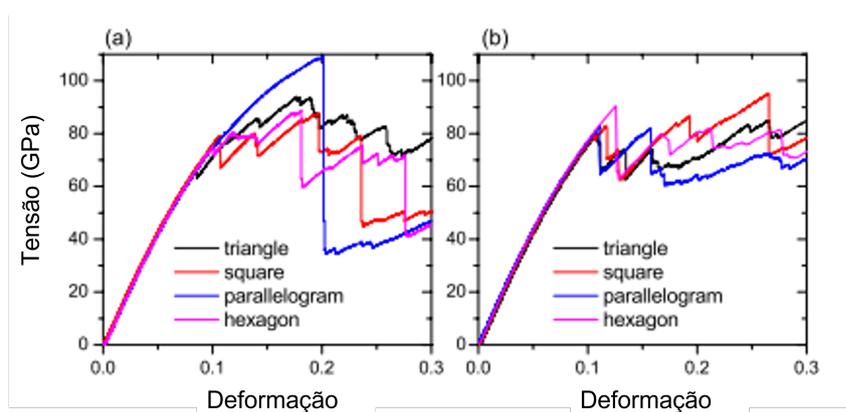
Figura 2.17 – Este gráfico apresenta a variação do módulo de Young quando aumentado a concentração de BN dentro do grafeno [49].

O estudo das propriedades eletrônicas das estruturas de BCN ainda estão em evolução por não ser ainda bem compreendido devido à metaestabilidade das fases formadas



Fonte: Zhao (2013)

Figura 2.18 – Com uma concentração de 5,626% de BN dentro do grafeno, é possível construir ilhas de BN com diferentes formatos, tais como: triângulo, quadrado, paralelogramo e hexágono [49]. Para esta figura em particular, o grafeno está sendo representado por esferas de cor verde, o boro por cor vermelha e o nitrogênio por cor amarelo.

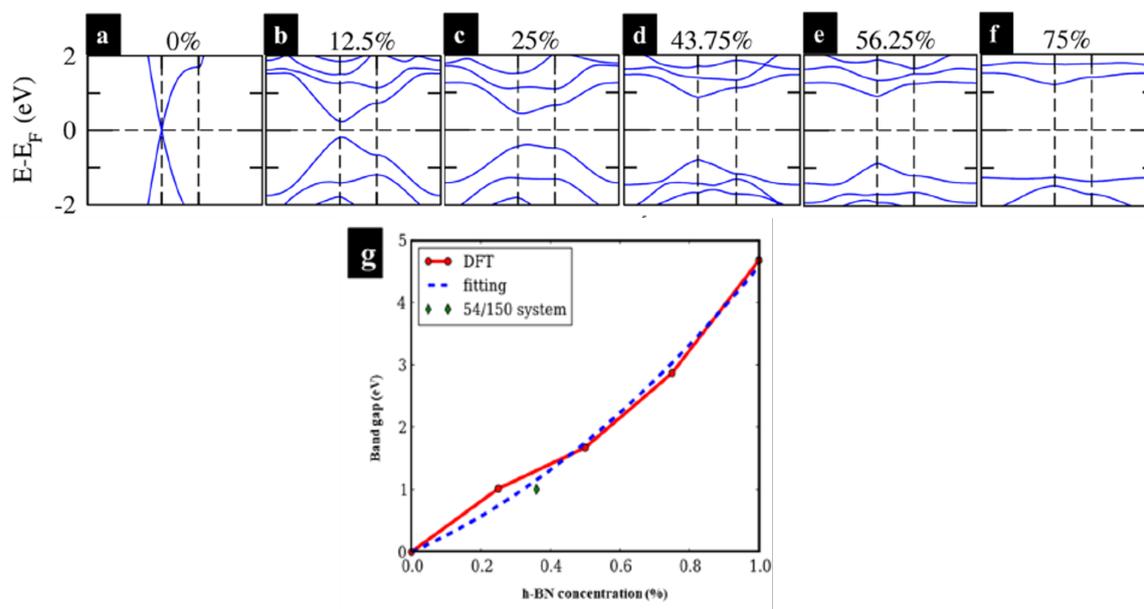


Fonte: Zhao (2013)

Figura 2.19 – Para cada formato de ilha, é possível ver uma variação da plasticidades e resistência à fratura [49].

e à falta de conhecimento prático sobre as ilhas de h -BN e grafeno distribuídas nas estruturas de BCN. Como foi discutido nas seções anteriores, o h -BN tem um gap considerado alto entra a camada de condução e a camada de valência, o que podemos considerar um material isolante. No entanto, em algumas literaturas, essa estrutura é considerada um semicondutor de gap ultra largo [72]. A combinação do h -BN e do grafeno para a formação da estrutura de BCN cria também uma complexa estrutura de banda dependente de alguns fatores: (1) a razão atômica que forma o $B_xC_yN_z$, onde x , y e z correspondem à concentração de cada elemento na estrutura, e (2) a distribuição dos átomo através da

superfície, que torna possíveis diferentes possibilidades de ligação B-C, B-N, C-C e N-C [73]. Um estudo realizado por *T.P. Kaloni et al 2014*, usando simulação computacional com DFT, mostrou que uma estrutura de grafeno, cujas camadas de valência e condução se encontram no ponto de Dirac, cria um gap entre as camadas quando adicionado o *h*-BN ao grafeno. O aumento da concentração do *h*-BN ao grafeno faz aumentar também o gap entre as camadas, como mostra os gráficos da Figura 2.20 [74]. Isso ocorre devido à concentração de átomos de B e N aumentarem e a concentração de C diminuir, criando assim uma tendência de crescimento do gap até a estrutura ser dominada completamente por B e N, formando uma estrutura de *h*-BN. Pode-se concluir que a estrutura eletrônica do BCN é um híbrido entre grafeno e *h*-BN, dependendo apenas da concentração de cada um.



Fonte: Kaloni (2014)

Figura 2.20 – Os gráficos de (a) a (f) mostram o aumento do gap em relação ao aumento da concentração de *h*-BN na estrutura de grafeno. A Figura (g) representa o gráfico da relação gap vs concentração [74].

A proposta deste trabalho é estudar dois casos específicos da estrutura híbrida de BCN. No primeiro caso, uma estrutura de grafeno com ilha circular de *h*-BN e, no segundo caso, uma estrutura de *h*-BN com ilha circular de grafeno. Para cada caso será aumentado o tamanho da ilha para verificar as mudanças das propriedades em relação ao diâmetro da ilha. A escolha da ilha circular é devido às fronteiras entre o grafeno e *h*-BN estarem com ligações interpoladas entre N-C e B-C, como mostra a figura 2.21. O objetivo é analisar as

propriedades mecânicas e eletrônicas dessas estruturas usando dois métodos diferentes: Simulações em DFT, onde é possível construir as curvas de tensão-deformação e relacionar a deformação com as alterações do gap e simulações de MD, podendo analisar estruturas com uma quantidade grande de átomos.

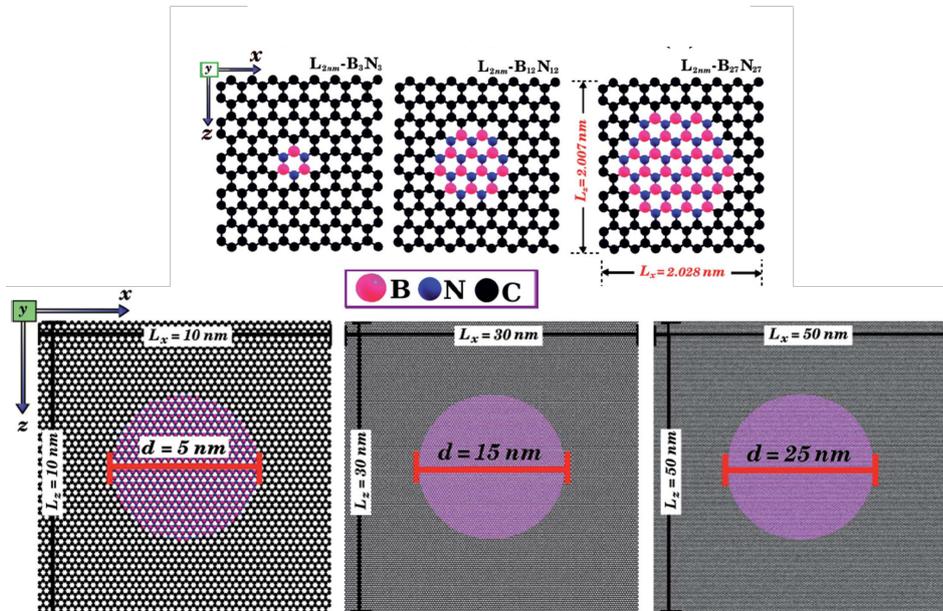


Figura 2.21 – As 6 figuras mostram estruturas construídas para a realização de simulações, onde as três menores foram usadas para DFT e as estruturas maiores para MD.

3 Mecânica do Contínuo

As propriedades mecânicas de materiais sólidos são um tema bem estabelecido na ciência, muito usado na Engenharia para estudar o comportamento mecânico de metais. Esses estudos são responsáveis por caracterizar o sólido de acordo com sua capacidade de deformação na presença de carga seja por compressão, tração ou cisalhamento. Tais estudos definem características como resistência, dureza, ductilidade e rigidez. Para compreender melhor a natureza da deformação de um sólido, serão apresentados os conceitos da engenharia, cujo tema é estudado em disciplinas de Resistência dos Materiais [50, 75].

O **ensaio de tração** consiste em aplicar uma força de tração em um corpo de prova, cujo objetivo é alongar o material até a fratura. Neste tipo de ensaio, o material é alongado de forma que duas de suas faces têm sua área diminuída enquanto o comprimento do material aumenta até o ponto onde ocorre a fissura. Pode-se usar como exemplo um cilindro perfeito, onde duas de suas faces são circulares e sofrerão uma força de tração. Quando a força é aplicada, as duas faces circulares terão suas áreas diminuídas enquanto o comprimento é alongado, como mostra a Figura 3.1. A tensão aplicada é definida por $\sigma = \frac{F}{A_0}$, onde σ é dado em Pa ou N/m^2 (unidade de pressão) e A_0 é a área inicial na qual a força é aplicada. A deformação é definida como $\epsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$, onde l_0 é o comprimento inicial do material sem a tração e l o comprimento final após a deformação.

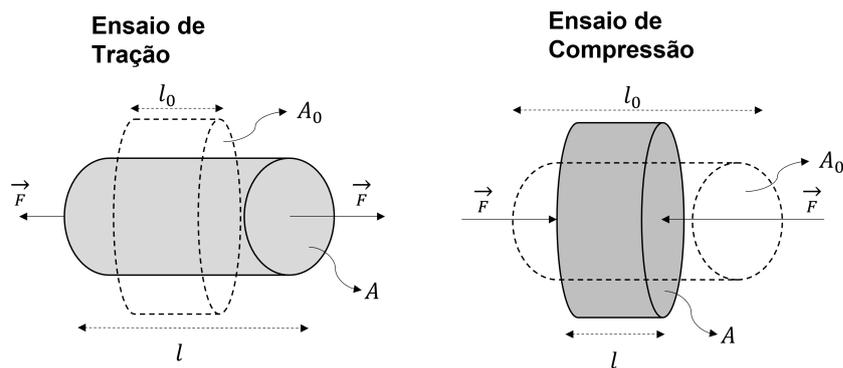


Figura 3.1 – As duas figuras são representações do efeito causado em um material sólido qualquer, quando aplicado carga em suas faces. Na esquerda está o ensaio de tração com os vetores de força tendendo o material a alongar. No lado direito está o ensaio de compressão, onde os vetores de forças tendem a comprimir o material.

O **ensaio de compressão** é a forma inversa do ensaio de tração, pois agora a força aplicada no material irá comprimi-lo. Neste caso as áreas onde a força é aplicada tendem

a aumentar e o comprimento do material é diminuído até o momento em que ocorre a fratura.

Há ainda dois outros tipos de ensaio: o **ensaio de cisalhamento** e o **ensaio de torção**. No cisalhamento as forças são aplicadas na direção tangencial das faces do material, porém com sentidos opostos. De forma similar, na torção, são gerados torques no material, também em sentidos opostos. O cisalhamento produz uma inclinação no material, porém as faces que recebem a carga não alteram a área. Na torção, haverá um giro causado pelos torques, fazendo com que um ponto específico de uma das faces do material seja deslocado. A Figura 3.2 mostra a representação deste deslocamento, onde o ponto B, que seria um ponto específico da face, na ausência de torque, desloca-se até o ponto B' após a torção.

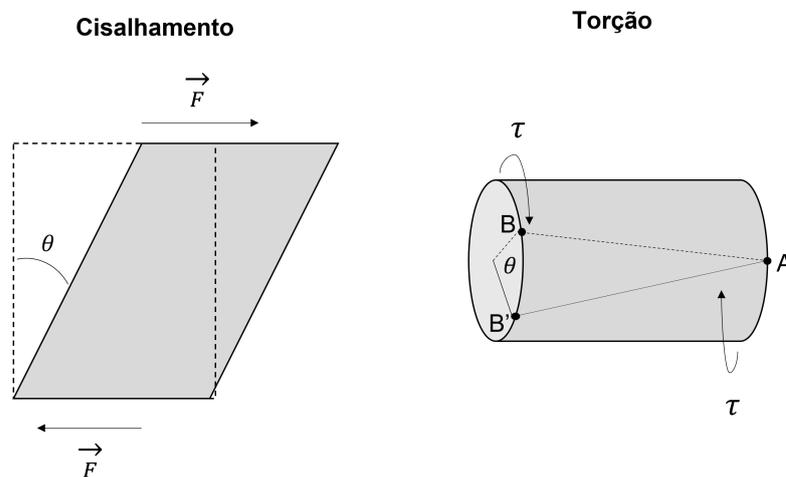


Figura 3.2 – No cisalhamento, duas forças de sentidos opostos são aplicados nas faces do material causando uma certa inclinação comparado à força inicial. Similarmente ocorre com a torção, porém aplicando torques em sentidos opostos, causando um giro nas faces do material.

A deformação, em um ensaio de tração, apresenta três características diferentes que se manifestam de acordo com o aumento da carga aplicada: deformação elástica, deformação plástica e fratura.

Na **deformação elástica**, o material obedece a lei de Hooke, no qual a relação de tensão e deformação é dada por

$$\sigma = Y\epsilon, \quad (3.1)$$

onde Y é o módulo de elasticidade ou módulo de Young e ϵ a deformação. O módulo de elasticidade (ou módulo de Young) tem a mesma unidade da tração (GPa) e se refere à resistência que o material tem ao sofrer uma deformação. A deformação elástica não é permanente, pois retorna a sua forma inicial quando para de sofrer a tração, como mostra

a Figura 3.3. Neste caso, o comportamento é similar ao de uma mola quando é deformada por uma força e, logo após, é liberada da força voltando ao seu comprimento original. Em um olhar mais profundo do sistema, a deformação de um material acontece nas ligações interatômicas e o módulo de Young é uma medida de resistência a separação de átomos adjacentes. A lei de Hooke é uma função linear, logo, o módulo de Young será a inclinação da reta formada no diagrama tensão-deformação.



Figura 3.3 – Diagrama tensão-deformação da deformação elástica, em que o material volta a sua forma inicial no momento de descarga.

No caso em que o ensaio de tração continua aumentando a deformação, é possível chegar ao limite da deformação elástica. Neste momento as ligações interatômicas iniciais são quebradas e os átomos começam a ligar-se com os vizinhos mais próximos. Esse é o momento em que o material começa a sofrer a **deformação plástica**, em que a deformação é permanente impossibilitando o material de retornar a suas formas iniciais. O limite da deformação do material será no momento da fratura, ou seja, o momento em que o material quebra.

A Figura 3.4 mostra um modelo do diagrama tensão-deformação, no qual estão presentes todas as situações do teste de tração. No primeiro momento, acontece a deformação elástica, representada por uma reta que vai até o ponto A. Logo após acontece a perda da proporcionalidade e entra a tensão-deformação que vai até o ponto B. Neste momento, o material chega ao seu limite elástico e acontecem as rupturas das ligações interatômicas. No ponto C, é iniciada a deformação elástica que se prolonga até a fratura do material representado pelo ponto D.

Além da lei de Hook da equação 3.1, tanto a tensão quanto a deformação também podem ser escritos em termos da energia. Essa forma é bastante usual na literatura

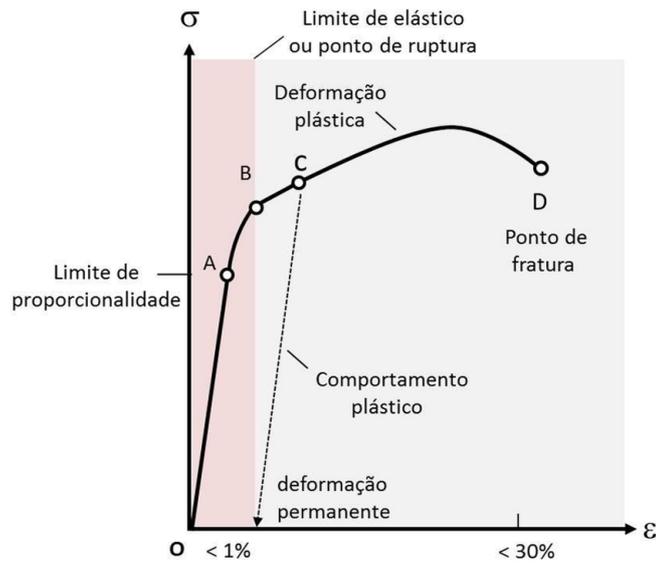


Figura 3.4 – Diagrama tensão-deformação, em que, até o ponto A, acontece a deformação elástica; no ponto B, a ruptura das ligações interatômicas; no ponto C, o início da deformação plástica, e, no ponto D, a fratura do material.

[76, 77, 78, 79]. Para isso, é preciso saber que a energia potencial elástica, para um caso tridimensional, cuja deformação é volumétrica, é dado por $dU = \sigma dV$, no qual $dV = V_0 d\epsilon$. Integrando esta equação obtém-se

$$\sigma = \frac{1}{V_0} \frac{dU}{d\epsilon}. \quad (3.2)$$

Aplicando uma outra derivada em ambos os lados, com relação a ϵ , também usando a equação 3.1 para derivar a tensão, a equação 3.2 torna-se

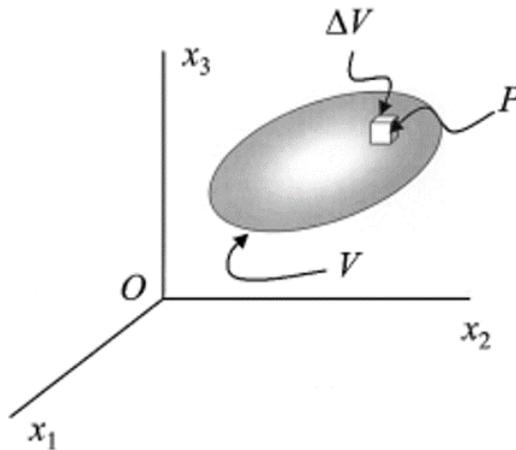
$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\epsilon} &= \frac{1}{V_0} \frac{d^2U}{d\epsilon^2} \\ Y &= \frac{1}{V_0} \frac{d^2U}{d\epsilon^2}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde o módulo de Young é dado em termos da energia.

Até agora, a deformação foi explicada de uma forma mais prática, o que é bastante usual em experimento. No entanto, para simulações computacionais, é necessária uma forma generalizada para o estudo da deformação. As próximas seções irão apresentar toda a teoria da mecânica referente à deformação de um sistema com o objetivo de apresentar a lei de Hooke generalizada e com isso possibilitar simulações computacionais para nanoestruturas.

3.1 Tensor de Tensão

A tensão é uma medida de intensidade de força que acontece dentro ou sobre os limites da superfície de um corpo sujeito à carga. Na mecânica do contínuo, um corpo é considerado livre de tensão se as únicas forças presentes em um sólido são as forças interatômicas necessárias para manter o corpo unido. Logo, a tensão é o resultado de forças aplicadas por um agente externo [80].



Fonte: Mase (2009)

Figura 3.5 – Um volume contínuo com um elemento de volume ΔV tendo massa Δm no ponto P, em que o ponto P é o centro de um volume infinitesimal.

Algumas forças que envolvem todo o volume do corpo existem naturalmente. As mais conhecidas são a gravidade e a inércia. Essas forças serão simbolizadas por um vetor \mathbf{b}_i (força por unidade de massa) ou por \mathbf{p}_i (força por unidade de volume. Existem também as forças que agem sobre a superfície. Essas serão denotadas como \mathbf{f}_i (força por unidade de área). Considerando um corpo de volume V , como o da Figura 3.5, o elemento de volume P tem massa Δm e está envolvida pelo volume ΔV , ou seja, a densidade média pode ser descrita por

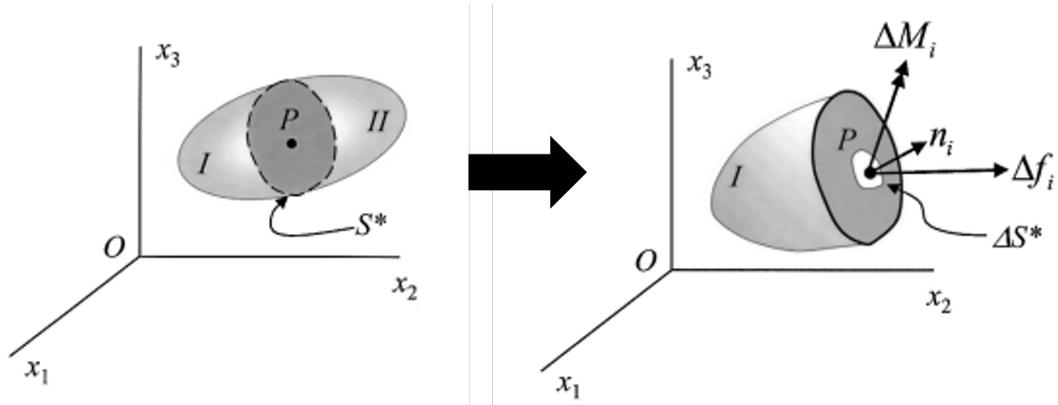
$$\rho_m = \frac{\Delta m}{\Delta V}. \quad (3.4)$$

Em uma região infinitesimal de P, obtém-se

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V} = \frac{dm}{dV}, \quad (3.5)$$

com unidade Kg/m^3 . Verificando que as duas medidas de forças no corpo, b_i tendo unidades de Newton por quilograma (N/kg), e p_i tendo unidade de Newton por metros cúbicos

(N/m^3), são relacionados através da densidade pela equação $\rho \cdot \mathbf{b}_i = \mathbf{p}_i$, em que a densidade é, em geral, uma função escalar de posição e tempo $\rho = \rho(x_i, t)$, que pode variar ponto a ponto dentro do corpo.



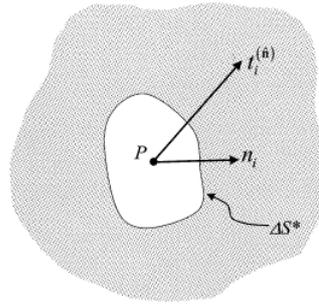
Fonte: Mase (2009)

Figura 3.6 – Um corpo homogêneo e isotrópico com um corte transversão passando pelo ponto P e gerando uma superfície S^* . Quando divididas as partes, é possível representar os vetores com todas as forças e momentos que agem no ponto P dentro de elemento de área δS^* [80].

Para analisar como a tensão age no ponto P, é preciso entender o **Princípio de Cauchy**. Considerando um corpo homogêneo e isotrópico com uma superfície limitada S e um volume V sujeito às forças \mathbf{f}_i e \mathbf{b}_i , um corte transversal passando pelo ponto P formará uma superfície S^* , como mostra a Figura 3.6. O corpo agora está dividido em duas partes. Na parte I são feitas as análises das forças no ponto P. Em um pequeno elemento de área ΔS^* , é possível ver a força resultando $\Delta \mathbf{f}_i$ do contato entre a parte II e a parte I. O momento resultante está representado por $\Delta \mathbf{M}_i$ e \hat{n}_i e representa o vetor normal à superfície ΔS^* . O princípio de Cauchy mostra que, no limite em que ΔS^* torna-se muito pequeno, tendendo a zero, onde o ponto P permanece no interior da área, o vetor do momento tende a desaparecer e a taxa da força por elemento de área se torna

$$\lim_{\Delta S^* \rightarrow 0} \frac{\Delta \mathbf{f}_i}{\Delta S^*} = \frac{d\mathbf{f}_i}{dV} = \mathbf{t}_i^{(\hat{n})}, \quad (3.6)$$

em que $\mathbf{t}_i^{(\hat{n})}$ é o vetor de tensão e está representado segundo a Figura 3.7. Nesta equação, é possível ver que o vetor de tensão depende da localização no corpo e da orientação do plano sobre o qual ele atua. No ponto de contato entre as duas partes do corpo, a terceira lei de Newton mostra que, se uma tensão $\mathbf{t}_i^{(\hat{n})}$ da parte I é aplicada na parte II, existirá uma reação $-\mathbf{t}_i^{(-\hat{n})}$, ou seja $\mathbf{t}_i^{(\hat{n})} = -\mathbf{t}_i^{(-\hat{n})}$.



Fonte: Mase (2009)

Figura 3.7 – Vetor de tração agindo no ponto P no elemento de área ΔS^* [80].

Nas coordenadas cartesianas, refere-se a direção \hat{n} para cada elemento de área dS_i , em que $i = 1, 2$ e 3 é referente às coordenadas x, y e z . O vetor unitário normal pode ser representado por \hat{e}_i , no qual \hat{e}_1, \hat{e}_2 e \hat{e}_3 está relacionado com o vetor de tensão da seguinte forma

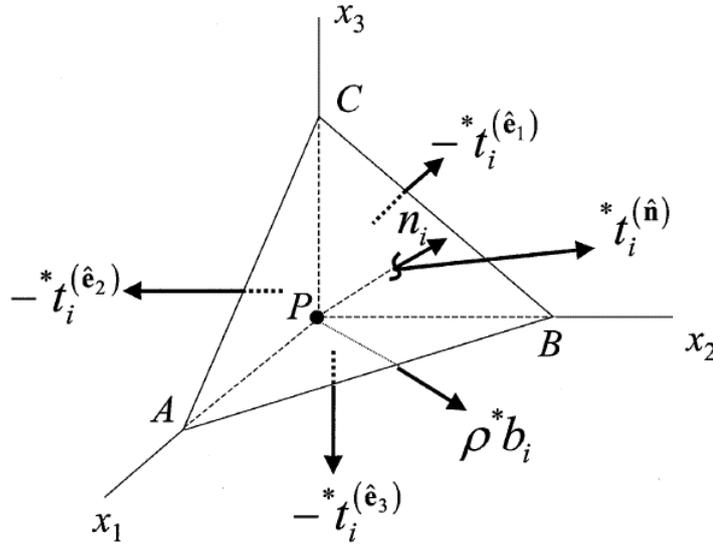
$$\begin{aligned} \mathbf{t}^{\hat{e}_1} &= t_1^{\hat{e}_1} \hat{e}_1 + t_2^{\hat{e}_1} \hat{e}_2 + t_3^{\hat{e}_1} \hat{e}_3 \\ \mathbf{t}^{\hat{e}_2} &= t_1^{\hat{e}_2} \hat{e}_1 + t_2^{\hat{e}_2} \hat{e}_2 + t_3^{\hat{e}_2} \hat{e}_3 \\ \mathbf{t}^{\hat{e}_3} &= t_1^{\hat{e}_3} \hat{e}_1 + t_2^{\hat{e}_3} \hat{e}_2 + t_3^{\hat{e}_3} \hat{e}_3. \end{aligned} \quad (3.7)$$

De uma forma mais compacta, obtém-se

$$\mathbf{t}^{\hat{e}_i} = t_j^{\hat{e}_i} \hat{e}_j, \quad (3.8)$$

em que $i, j = 1, 2, 3$. Essa equação expressa o vetor de tensão no ponto P para um determinado plano cartesiano em termos de suas componentes cartesianas retangulares, porém é necessária uma expressão para que as coordenadas do vetor de tensão sejam arbitrárias. Para isso, é possível analisar ao redor do ponto P, uma pequena porção em equilíbrio de um corpo em forma de tetraedro, com um de seus vértices em P, como mostra a Figura 3.8. Perpendicular à face ABC, haverá um vetor normal arbitrário $\hat{n} = n_i \hat{e}_i$. As demais faces terão vetores de tração correspondendo às coordenadas retangulares. Seja a área da face ABC, dado por dS , às demais áreas serão $dS_i = dS \cos(\hat{n}, \hat{e}_i)$, especificamente para cada face

$$\begin{aligned}
 BPC &: dS_1 = n_1 dS \\
 CPA &: dS_2 = n_2 dS \\
 APB &: dS_3 = n_3 dS.
 \end{aligned} \tag{3.9}$$



Fonte: Mase (2009)

Figura 3.8 – Diagrama do corpo livre de uma elemento tetraédrico com um vértice sendo o ponto P. [80].

Estando o corpo em equilíbrio, significa que a soma de todas as forças que agem no tetraedro devem ser iguais a zero. Isso significa que

$$t_i^{\hat{n}} dS - t_i^{\hat{e}_1} dS_1 - t_i^{\hat{e}_2} dS_2 - t_i^{\hat{e}_3} dS_3 + \rho b_i dV = 0, \tag{3.10}$$

em que o último termo inclui a massa em termos da densidade e volume do corpo $dm = \rho dV$ e b_i sendo uma média das forças naturais que agem no corpo (gravidade e inércia). Aplicando a equação 3.9 em 3.10, obtém-se

$$t_i^{\hat{n}} dS - t_i^{\hat{e}_1} n_1 dS - t_i^{\hat{e}_2} n_2 dS - t_i^{\hat{e}_3} n_3 dS + \rho b_i dV = 0. \tag{3.11}$$

Escrevendo de uma forma reduzida,

$$t_i^{\hat{n}} dS - t_i^{\hat{e}_j} n_j dS + \rho b_i dV = 0, \tag{3.12}$$

em que o volume de um tetraedro é dado por $dV = \frac{1}{3}hdS$, com h sendo a distância de P até o centro da face ABC . Com isso a equação 3.12 torna-se

$$t_i^{\hat{n}} dS - t_i^{\hat{e}^j} n_j dS + \rho b_i \frac{1}{3} h dS = 0, \quad (3.13)$$

na qual dS desaparece da equação. Reorganizando a equação 3.13 obtém-se

$$t_i^{\hat{n}} = t_i^{\hat{e}^j} n_j - \rho b_i \frac{1}{3} h. \quad (3.14)$$

Agora é preciso lembrar que o corpo em questão é uma pequena porção tetraédrica que possibilita considerar que $h \rightarrow 0$. Logo a equação 3.14 torna-se

$$t_i^{\hat{n}} = t_i^{\hat{e}^j} n_j. \quad (3.15)$$

Defini-se que $t_i^{\hat{e}^j} = \sigma_{ij}$ e a equação 3.15 torna-se

$$t_i^{\hat{n}} = \sigma_{ij} n_j \quad (3.16)$$

ou

$$\mathbf{t}_i^{\hat{n}} = \hat{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}, \quad (3.17)$$

e esta última equação é conhecida como **fórmula da tensão de Cauchy**. O símbolo $\boldsymbol{\sigma}$ é chamado de **tensor de tensão**, o qual obedece toda a matemática de tensores. Esta fórmula expressa o vetor de tensão associado a um elemento de área que cobre o ponto P em termos das componentes do tensor de tensão neste ponto. Um detalhe importante na demonstração da fórmula da tensão de Cauchy é que, embora o estado de tensão em P tenha sido descrito como a totalidade dos pares dos vetores normais e da tensão neste ponto, o elemento tetraédrico foi suficiente para conhecer os vetores de tensão nos três planos de coordenadas para qualquer sistema cartesiano em P , ou equivalentemente, os nove componentes do tensor de tensão σ_{ij} neste ponto. Com isso, é possível determinar o vetor de tensão para qualquer plano no ponto P . Para fins computacionais, torna-se adequado expressar a fórmula da tensão de Cauchy na forma matricial.

$$\begin{bmatrix} t_1^{\hat{n}} \\ t_2^{\hat{n}} \\ t_3^{\hat{n}} \end{bmatrix} = [n_1, n_2, n_3] \cdot \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

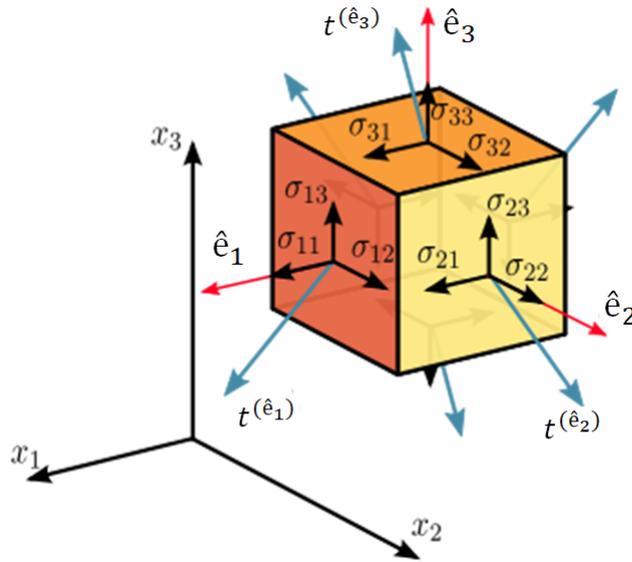


Figura 3.9 – Componentes da tensão nas coordenadas cartesianas em um cubo, o qual representa um volume infinitesimal no ponto P.

As componentes da diagonal da matriz σ_{ij} , onde $i = j$ representam a tensão normal, ou seja, as tensões perpendiculares à superfície. As demais componentes, onde $i \neq j$, representam as tensões de cisalhamento. As unidades de tensão permanecem as mesma de força por área: N/m^2 e Pa . Uma forma adequada de verificar todas as componentes da tensão é usando um corpo cúbico, como mostra a Figura 3.9.

3.2 Tensor de Deformação

A ação de forças em um corpo sólido gera, como consequência, a deformação deste corpo, mudando assim sua forma e volume. Nesta seção, será demonstrado matematicamente como ocorre a deformação segundo Landau (1959) e a teoria da elasticidade [81].

Em um corpo sólido, considerando qualquer ponto do corpo, sua posição será definida por um vetor radial \mathbf{r} no sistema de coordenadas x_1, x_2 e x_3 . Durante uma deformação, o ponto localizado em \mathbf{r} sofre um deslocamento para a posição \mathbf{r}' , como mostra a Figura 3.10. O deslocamento será definido pelo vetor deslocamento $\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$, o qual será denotado por

$$\epsilon_i = x'_i - x_i, \quad (3.19)$$

em que todos os termos estão descritos em termos da coordenada x_i .

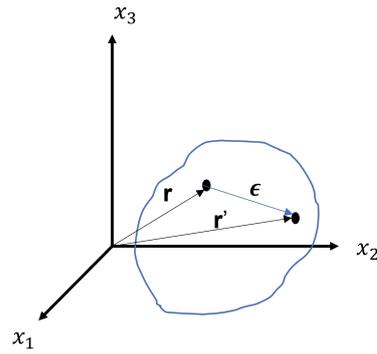


Figura 3.10 – Um corpo qualquer quando sofre uma deformação, um ponto desse corpo sofre um deslocamento ϵ .

Quando o corpo é deformado, a distância entre os pontos muda, considerando dois pontos muito próximos antes da deformação. Se o vetor radial que os une antes da deformação é dx_i , o mesmo vetor juntando os dois pontos após a deformação será

$$dx'_i = dx_i + d\epsilon_i. \quad (3.20)$$

A menor distância possível entre esses dois pontos será $dl = \sqrt{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}$ e $dl' = \sqrt{dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2}$ para antes da deformação e depois da deformação, respectivamente. Simplificando essas equações para uma notação vetorial, é possível obter

$$\begin{aligned} dl^2 &= dx_i^2 \\ dl'^2 &= dx_i'^2, \end{aligned} \quad (3.21)$$

em que, para esta última equação, obtém-se

$$dl'^2 = dx_i + d\epsilon_i. \quad (3.22)$$

Para uma pequena deformação, $d\epsilon_i = \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k}\right) dx_k$. Com isso, substituindo a equação 3.21 e o valor de $d\epsilon_i$ na equação 3.22, obtém-se

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dx_i^2 + 2dx_i d\epsilon_i + d\epsilon_i^2 \\ dl'^2 &= dl^2 + 2\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_l} dx_k dx_l. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Se os elementos com índices i e k são explicitamente simétricos, ou seja, $\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i}$, o segundo termo da equação 3.23 pode ser escrito como

$$2 \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} dx_i dx_k = \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k. \quad (3.24)$$

No terceiro termo, trocando o índice i por l , juntamente com a modificação da equação 3.24, a equação 3.23 torna-se

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dl^2 + \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k + \frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x_i} dx_k dx_i \\ dl'^2 &= dl^2 + \left[\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x_k} \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x_i} \right] dx_i dx_k, \end{aligned} \quad (3.25)$$

em que é definido

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} + \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x_k} \frac{\partial \epsilon_l}{\partial x_i} \right), \quad (3.26)$$

sendo ϵ_{ik} chamado de **tensor deformação** e a distância após a deformação é dado por

$$dl'^2 = dl^2 + 2\epsilon_{ik} dx_i dx_k. \quad (3.27)$$

Essa expressão fornece a mudança no elemento de comprimento quando o corpo é deformado.

Assim como no tensor de tensão, o tensor deformação também é simétrico com $\epsilon_{ik} = \epsilon_{ki}$, como foi usado na equação 3.24. Para pequenas deformações, o terceiro termo da equação 3.26 (termo de segunda ordem) torna-se muito pequeno e pode ser desconsiderado. Com isso, a equação se reduz a

$$\epsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \epsilon_k}{\partial x_i} \right). \quad (3.28)$$

Podendo ainda ser escrita na forma matricial

$$\epsilon_{ik} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix}. \quad (3.29)$$

A forma matricial será importante para construir a relação de tensão-deformação para simulações computacionais e para formular a Lei de Hooke Generalizado, que será discutida na próxima sessão.

3.3 Lei de Hooke Generalizado

Para demonstrar a Lei de Hooke na forma generalizada, será necessário, primeiramente, calcular a energia que causa a deformação, ou seja, a energia de deformação. Para este cálculo é necessário considerar uma deformação infinitesimal nas três direções cartesianas. Neste caso, a deformação causará uma alteração no volume, definida como $\epsilon_{ij} = \frac{dV}{V_0}$, na qual V_0 é constante. Ajustando a equação, é possível escrever a variação de volume em função da deformação, $dV = V_0 \epsilon_{ij}$. Da mecânica Newtoniana, é conhecido que a energia potencial elástica é dada por $dU = \mathbf{F}dx$, porém esse é um caso específico para aplicações unidimensionais, como é o caso do sistema massa mola. Para o caso de um sólido, a deformação acontece em todas as direções, fazendo com que a energia seja

$$dU = \sigma_{ij}dV = V_0\sigma_{ij}d\epsilon_{ij}, \quad (3.30)$$

em que as forças que atuam no sistema serão as trações nas três direções cartesianas. Reorganizando a equação, ainda é possível obter

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{dU}{d\epsilon_{ij}}. \quad (3.31)$$

Agora é possível escrever esta equação em termos da densidade de energia W (energia por unidade de volume), em que $W = V_0U$. Neste caso, a equação 3.31 torna-se

$$\sigma_{ij} = \frac{dW}{d\epsilon_{ij}}. \quad (3.32)$$

Assumindo uma deformação muito pequena, a densidade de energia W pode ser expandida em série de Taylor em termos da deformação no ponto infinitesimal. Se o estado inicial do corpo sólido é livre de tensão, quer dizer que a deformação para $\sigma_{ij} = 0$ deve ser $\epsilon_{ij} = 0$. Portanto, os termos lineares na expansão devem desaparecer e a expressão para a densidade de energia de deformação deve conter apenas o termo quadrático de deformação, desconsiderando também os termos de ordem superior, ou seja,

$$\begin{aligned}
W(\epsilon_{ij}) &= W(0) + \frac{\partial W(0)}{\partial \epsilon_{ij}} \epsilon_{ij} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W(0)}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{km}} \epsilon_{ij} \epsilon_{km} + \dots \\
&= W(0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W(0)}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{km}} \epsilon_{ij} \epsilon_{km}.
\end{aligned} \tag{3.33}$$

Substituindo a equação 3.34 em 3.32,

$$\begin{aligned}
\sigma_{ij} &= \frac{\partial W(\epsilon_{ij})}{\partial \epsilon_{ij}} \\
&= \frac{\partial^2 W(0)}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{km}} \epsilon_{km},
\end{aligned} \tag{3.34}$$

no qual é definido $C_{ijkl} = \frac{\partial^2 W(0)}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}}$, chamado de *tensor Coeficiente de Elasticidade* com $3^4 = 81$ componentes. Dessa forma, a relação tensão deformação torna-se

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}, \tag{3.35}$$

que é a generalização da lei de Hooke. Se for substituído C_{ijkl} na equação 3.34, considerando apenas o termo de segunda ordem, a energia é escrita em função dos coeficientes de elasticidade:

$$W(\epsilon_{ij}) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \tag{3.36}$$

podendo também ficar em função da tensão

$$W(\epsilon_{ij}) = \frac{1}{2} \sigma_{ij} \epsilon_{ij}. \tag{3.37}$$

Devido às simetrias do tensor de tensão e do tensor deformação, o tensor de coeficiente de elasticidade também é simétrico

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk}, \tag{3.38}$$

o qual reduz de 81 possibilidades para 36 coeficientes. Em geral, o coeficiente de elasticidade depende da temperatura, porém está sendo assumido um sistema com condições adiabático e isotérmico. Sendo assim, C_{ijkl} é um coeficiente que depende apenas da posição. Se os coeficientes são constantes, o material é dito com homogêneo. Essas constantes são responsáveis por descrever as propriedades elásticas do material [80].

Para algumas ocasiões, como será o caso das simulações computacionais, é conveniente escrever a lei de Hooke usando apenas um índice nas componentes de tensão e deformação e índices duplos nos coeficientes de elasticidade. A simplificação será escrita da seguinte forma

$$1 \equiv xx; 2 \equiv yy; 3 \equiv zz; 4 \equiv yz; 5 \equiv zx; 6 \equiv xy. \quad (3.39)$$

em que a tensão e deformação tornam-se uma matriz coluna de 6 linhas [82]. O tensor de coeficiente de elasticidade torna-se uma matriz 6x6 de 36 componentes. Com isso teremos a lei de Hooke reescrita como

$$\sigma_\alpha = C_{\alpha\beta}\epsilon_\beta, \quad (3.40)$$

em que α e β podem ser enumerados de 1 a 6. Na forma matricial, a lei de Hooke torna-se

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (3.41)$$

A generalização da lei de Hooke, nas condições já citadas, torna possível o estudo das propriedades mecânicas de materiais sólidos por simulações computacionais. Nos resultados deste trabalho, serão apresentadas curvas de tensão deformação construídas apenas por simulações computacionais, a partir das quais é possível constatar que os resultados são bastantes satisfatórios com testes realizados experimentalmente. Na próxima seção será apresentado como o software responsável pela simulação, usufrui das teorias da mecânica do contínuo para gerar resultados satisfatórios.

4 Sistema Multieletrônico

O surgimento da mecânica quântica, advinda das descobertas do físico alemão Max Planck, laureado com o Nobel de Física de 1918 pela quantificação da energia, abriu o espaço para uma revolução na ciência criando novas áreas na física, dentre elas a mecânica quântica, que tornou possível o melhor entendimento do átomo e das partículas subatômicas [83]. A tentativa de entender melhor o funcionamento do átomo foi feita por outro laureado com Nobel de física em 1922, o físico alemão Niels Bohr, que investigou a estrutura do átomo de hidrogênio e a radiação emanada por ele [84]. Após o melhor entendimento do átomo de hidrogênio, outro físico alemão Erwin Schrödinger, desenvolveu uma equação de onda que calcula com precisão os níveis de energia dos elétrons nos átomos. Tal equação recebeu o nome Equação de Schrödinger [85]. Outros cientistas também tiveram papéis importantes no melhor entendimento da estrutura atômica e serão citados no decorrer do capítulo.

As teorias já citadas apresentam algumas limitações. O átomo de hidrogênio é um sistema de dois corpos (elétron-próton), os quais podem ser reduzidos a um sistema de um único corpo, tornando possível uma solução analítica. No entanto, num sistema de muitos corpos, as soluções são numéricas, sendo necessárias algumas adaptações e aproximações que tornam possível encontrar essas soluções numericamente. Tais soluções podem ser encontradas por métodos computacionais, porém a complexidade das soluções pode tornar simulações computacionais inviáveis. Logo, são necessários métodos que melhorem ou solucionem esses problemas.

Neste capítulo, será apresentada a teoria usada para as simulações das estruturas propostas neste trabalho, a chamada DFT (Density Function Theory) ou Teoria Funcional da Densidade, cujos conceitos iniciais foram formulados em 1964, por Hohenberg e Kohn [86], que realizaram um trabalho sobre o gás de elétrons não-homogêneos. O trabalho de Kohn e Sham (1965 e 1966) que desenvolveu a equação de auto-consistência [87, 88], incluiu efeitos de troca e correlação. Com o decorrer dos anos, o DFT sofreu melhorias e adaptações para se tornar viável computacionalmente e hoje é uma teoria bastante aceita na comunidade científica para estudos de estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos.

4.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

O Hamiltoniano de uma molécula pode ser determinado, contendo termos da energia cinética e do elétron, além dos potenciais de interações elétron-núcleo, núcleo-núcleo e elétron-elétron. O Hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (4.1)$$

em que os índices N e e são usados para representar o núcleo e o elétron respectivamente. Embora o Hamiltoniano seja fácil de determinar, essa equação de Schrödinger é difícil de resolver, mesmo analiticamente. Logo faz-se necessário usar algum tipo de aproximação para tornar a equação possível de solucionar.

Levando em consideração que o núcleo dos átomos tem uma massa muito superior à massa dos elétrons, é possível considerar que a velocidade dos elétrons será muito maior que a velocidade do núcleo, de forma que os elétrons reagem instantaneamente a qualquer variação de posição do núcleo. Logo, é possível considerar que o elétron se move em um campo nuclear fixo. Com isso, é possível desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons. Este tipo de aproximação foi idealizado por Born e Oppenheimer [89], segundo o qual o termo de energia cinética para o movimento do núcleo é desconsiderado. Com isso a equação é reduzida a

$$\hat{H} = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (4.2)$$

em que o termo \hat{K}_N é desconsiderado e \hat{V}_{NN} é constante. Assim, é possível considerar que os três primeiros termos da equação são o Hamiltoniano eletrônico dado por $\hat{H}_e = \hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ simplificando a equação de Schrödinger para

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN}. \quad (4.3)$$

Expandindo esta equação em termos das distâncias, na qual $\mathbf{R}_{N_1N_2}$ é a distância entre dois núcleos, $\mathbf{r}_{N_1e_1}$ a distância do núcleo ao elétron em sua órbita e $\mathbf{r}_{e_1e_2}$ a distância de dois elétrons repulsivos. A equação 4.3 se torna

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{e_1}^{\text{elétrons}} \nabla_{e_1}^2 - \sum_{N_1}^{\text{Núcleos}} \sum_{e_1}^{\text{elétron}} \frac{Z_{N_1}}{r_{N_1e_1}} + \sum_{N_1 > N_2}^{\text{Núcleos}} \sum_{N_2}^{\text{Núcleos}} \frac{Z_{N_1} Z_{N_2}}{R_{N_1N_2}} + \sum_{e_1 > e_2}^{\text{elétrons}} \sum_{e_2}^{\text{elétrons}} \frac{1}{r_{e_1e_2}}. \quad (4.4)$$

Nesta equação, os índices N_1 e N_2 representam núcleos próximos, assim como os índices e_1 e e_2 são elétrons que quando se aproximam geram repulsão descrita pela Lei de Coulomb. Para um melhor entendimento da equação, a Figura 4.1 mostra três exemplos de sistemas considerados simples.

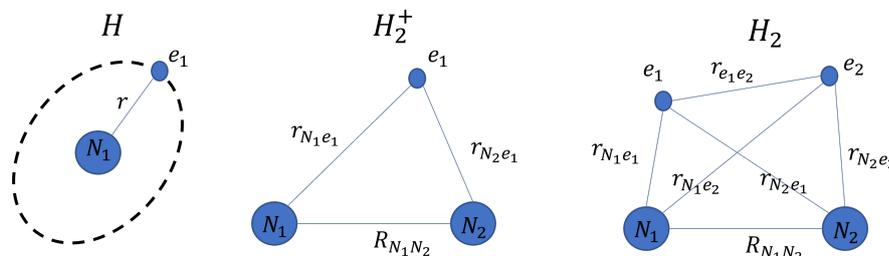


Figura 4.1 – Esquema de posições para interação núcleo-núcleo, elétron-elétron e núcleo elétron em três formas diferentes: o átomo de hidrogênio sozinho H , a molécula de hidrogênio ionizado H_2^+ e a molécula de hidrogênio H_2 .

A equação de Schrödinger agora se torna uma equação eletrônica para a molécula mais uma constante da repulsão nuclear

$$\hat{H}^{eletrônico} \psi^{eletrônico} = (E^{eletrônico} + E^{nuclear}) \psi^{eletrônico} \quad (4.5)$$

A equação agora é resolvida para elétrons em um potencial elétrico estático fixado que surge dos arranjos dos núcleos. O cálculo se repete para diferentes arranjos de núcleos. O conjunto de soluções obtido pode ser usado para a construção de uma curva de energia potencial molecular para uma molécula diatômica ou uma superfície de energia potencial para moléculas poliatômicas. O ponto mínimo da curva de energia potencial ou superfície de energia potencial é o ponto de equilíbrio geométrico da molécula (ver Figura 4.2). A função de onda que resulta em simulações computacionais é chamada de Orbitais moleculares [90].

4.2 Teoria do Funcional da Densidade

4.2.1 Modelo de Thomas Fermi

Nesta seção será exposta o modelo que tornou possível a ideia da teoria do funcional da densidade. Esta teoria permite trocar uma função de onda complicada. No caso de N elétrons, em que $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ é associado a equação de Schrödinger, por uma densidade de elétron $\rho(\mathbf{r})$. O modelo foi criado no ano de 1927 por Thomas [91] e Fermi [92], revisado

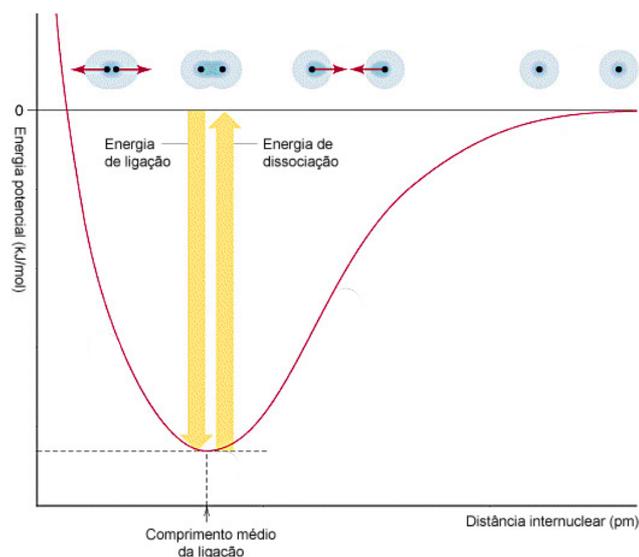


Figura 4.2 – A curva de energia potencial de uma molécula diatômica tem esta forma. O ponto mínimo onde acontece a ligação química representa o equilíbrio geométrico da molécula. Fora deste ponto os átomos estão sofrendo repulsão ou atração.

por March [93] em 1957. O que esses autores realizaram foi uma consideração estatística que pode ser usada para aproximar a distribuição de elétrons em um átomo. No trabalho de Thomas, ele assumiu que "Elétrons são distribuídos uniformemente no espaço de fase em seis dimensões para o movimento de um elétron em uma taxa de dois para cada h^3 de volume" e ainda afirma que há um campo de potencial efetivo que é determinado pela carga nuclear e a distribuição de elétron. Tais premissas formularam a densidade de elétrons que será demonstrada nesta seção [94].

Supondo um espaço dividido em pequenos cubos de lado l (podendo ser considerado células), o volume de cada cubo será $\Delta V = l^3$. Em seu interior haverá um número fixo de elétrons ΔN , no qual deverá ter diferentes valores para diferentes células. Assumindo que o elétron em cada célula se comporta com férmions independentes na temperatura de 0 K, com as células independentes uma das outras, o nível de energia de uma partícula em um poço infinito de três dimensões é dado pela fórmula

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2}R^2, \quad (4.6)$$

ou seja,

$$R = \left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.7)$$

na qual $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ e $R^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Para números quânticos elevados, ou seja, para R muito grande, o número de níveis de energias distintas com energia menor que ε pode ser aproximado para o volume de $1/8$ de uma esfera de raio R no espaço (n_x, n_y, n_z) . Assim, o número de níveis de energia distinta é dado por

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.8)$$

Para o número de níveis de energia entre ε e $\varepsilon + \delta\varepsilon$ é adequadamente

$$\begin{aligned} g(\varepsilon)\Delta\varepsilon &= \Phi(\varepsilon + \delta\varepsilon) - \Phi(\varepsilon) \\ &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} [(\varepsilon + \delta\varepsilon)^{3/2} - \varepsilon^{3/2}] \\ &= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \frac{3\varepsilon^{1/2}\delta\varepsilon}{2} + O((\delta\varepsilon)^2) \\ &= \frac{\pi}{3} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}\delta\varepsilon + O((\delta\varepsilon)^2), \end{aligned} \quad (4.9)$$

em que a função $g(\varepsilon)$ e a densidade de estados na energia ε (foi realizado uma expansão em série para $[(\varepsilon + \delta\varepsilon)^{3/2} - \varepsilon^{3/2}]$).

Agora é possível calcular a energia total para a célula com ΔN elétrons. Para isso é necessário ter a probabilidade para que o estado com energia ε seja ocupado. Esta probabilidade é a distribuição de Fermi-Dirac dado por

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\varepsilon - \mu)}} \quad (4.10)$$

em que β é inversamente proporcional à temperatura. A uma temperatura de 0 K, β tende a infinito, fazendo com que a distribuição de Fermi-Dirac seja $f(\varepsilon) = 1$ para $\varepsilon < \varepsilon_F$ ou $f(\varepsilon) = 0$ para $\varepsilon > \varepsilon_F$, no qual ε_F é chamado de energia de Fermi. Todos os estados com energia menor que a energia de Fermi são ocupados e aqueles com energia maior que a energia de Fermi estão vazios, sendo a energia de Fermi o limite do potencial químico a temperatura 0 K.

Agora é possível calcular a energia total do elétron nesta célula assumindo as contribuições dos diferentes estados de energia:

$$\Delta E = 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.11)$$

em que o fator 2 entra devido a cada nível de energia estará duplamente ocupado, com um elétron de spin a e outro com spin b . Considerando agora $f(\varepsilon) = 1$ e $g(\varepsilon)$ dado pela equação 4.9, a equação 4.11 se torna

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= 2 \int \varepsilon \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\
 &= 2 \frac{\pi}{4} \left(\frac{2^3 ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \\
 &= \frac{2^4 \pi}{2^2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \frac{2\varepsilon_F^{5/2}}{5} \\
 &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{5/2}
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

A energia de Fermi ε_F também é relacionado ao número de elétrons ΔN na célula, onde

$$\begin{aligned}
 \Delta N &= 2 \int f(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \\
 &= 2 \int_0^{\varepsilon_F} \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ml^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\
 &= \frac{2^3 \pi}{2} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \frac{2}{3} \varepsilon_F^{3/2} \\
 &= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_F^{3/2}.
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Para conseguir uma relação entre ΔE e ΔN , é necessário isolar ε_F da equação 4.13, como é mostrado a seguir

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_F^{3/2} &= \frac{3\Delta N}{8\pi} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{-3/2} l^{-3} \\
 \varepsilon_F &= \left(\frac{3\Delta N}{8\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{-1} l^{-2}.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Agora, aplicando na equação 4.12, é possível obter

$$\begin{aligned}
 \Delta E &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \left(\frac{3\Delta N}{8\pi} \right)^{5/3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{-5/2} l^{-5/2} \\
 &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{-1} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{5/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l} \right)^{5/3} \\
 &= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} l^3 \left(\frac{\Delta N}{l} \right)^{5/3}.
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

A equação 4.15 é a relação entre a energia cinética total e a densidade eletrônica dada por $\rho = \Delta N/l^3 = \Delta N/\Delta V$ para cada célula no espaço, sendo possíveis densidades diferentes para diferentes células. Adicionando a contribuição de todas as células, a energia cinética se torna

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (4.16)$$

Assim, no limite $\Delta V \rightarrow 0$, com $\rho = \Delta N/\Delta V = \rho(\mathbf{r})$ finito, fazendo assim a mudança de um somatório para integração. A constante C_F representa as constantes da equação 4.15. A equação 4.15 é conhecida como a energia cinética funcional de Thomas-Fermi, que é aplicada para elétrons no átomo. Essa é uma das ideias mais importantes das teorias modernas da teoria do funcional da densidade (DFT) e a aproximação da densidade local (LDA). Nesta aproximação as propriedades eletrônicas são determinadas como funcional da densidade eletrônica por relações locais apropriadas para um sistema eletrônico homogêneo. No entanto essa aproximação é exclusiva para a energia cinética da partícula, que não inclui interações como a atração elétron-núcleo e a repulsão elétron-elétron. De uma forma mais completa, a energia para um átomo em termos apenas da densidade eletrônica deve ser

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (4.17)$$

em que a energia apresenta três termos: energia cinética, interação elétron-núcleo e interação elétron-elétron. Esta energia é conhecida como Energia Funcional da teoria atômica de Thomas-Fermi.

4.2.2 Modelo de Thomas Fermi Dirac

O modelo de Thomas-Fermi apresentava imprecisões, o que levou o cientista Paul Dirac (1930) a obter uma correção que torne o modelo mais preciso [95]. Para isso, foram levados em consideração os termos de troca negligenciados no modelo de Thomas-Fermi. O termo de troca em questão deriva das interações entre os elétrons, o qual deverá ser adicionado no último termo da equação 4.17.

Para um melhor entendimento do assunto em questão, é preciso fazer uma breve análise sobre a energia de troca na aproximação de Hartree-Fock [96], de onde surgiu a ideia

de Dirac. A aproximação de Hartree-Fock é um complemento à aproximação de Hartree, na qual é incluída a interação de troca, ou seja, a função de onda de muitos elétrons Φ deve ser um produto anti simetrizado de orbitais, incluindo todas as permutações de coordenadas eletrônicas. Assim

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} [\psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) - \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N)], \quad (4.18)$$

em que s_1, \dots, s_N corresponde aos spins. A equação 4.18 pode ser representada como uma Matriz $N \times N$, conhecida como determinante de Slater [97]:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{bmatrix}, \quad (4.19)$$

em que os orbitais estão sujeitos às condições de ortogonalidade

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d^3 r = \delta_{ij}. \quad (4.20)$$

Com isso, é possível obter a energia de Hartree-Fock, a partir do Hamiltoniano da aproximação de Born-Oppenheimer, da seguinte forma

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | H | \Psi_{HF} \rangle \\ &= \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) d^3 r + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' - \\ &- \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}') \psi_j^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r'. \end{aligned} \quad (4.21)$$

O primeiro termo representa a energia dos elétrons independentes sujeito a um potencial externo (não há aproximação funcional local para energia cinética, como demonstra o modelo de Thomas-Fermi). O segundo termo corresponde à interação elétron-elétron e o último termo corresponde à energia de troca, cuja origem é puramente quântica, devido ao princípio de exclusão de Pauli, pois o termo desaparece para $s_i \neq s_j$.

O aprimoramento do modelo de Thomas-Fermi, feito por Dirac, foi justamente a inclusão do termo de troca, que se encontra no último termo da equação 4.21. Foi

considerado um sistema homogêneo de elétrons independentes, aproximando localmente a energia de troca do sistema. Seja a energia de troca dado por

$$K_D = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j^*(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \delta_{s_i s_j} d^3r d^3r' \quad (4.22)$$

Considerando uma casca fechada (para $N/2$ orbitais ocupados, a matriz densidade é $\frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ devido à exclusão de Pauli) de estados não degenerados no estado fundamental descrito por uma função de onda, com uma determinante simples vinda da equação 4.19, e uma matriz densidade de primeira ordem desconsiderando o spin, torna-se possível obter uma matriz densidade da forma [94]

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2 \sum_i^{N/2} \psi_i(\mathbf{r}_1)\psi_i^*(\mathbf{r}_2). \quad (4.23)$$

A energia de Hartree-Fock na forma de matriz densidade se torna

$$\begin{aligned} E_{HF} = & \int \left[\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1} d\mathbf{r}_1 + \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\ & - \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (4.24)$$

em que $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, no primeiro termo está a energia cinética junto com o potencial de interação núcleo-elétron. Os dois últimos termos correspondem às interações elétron elétron considerando a energia de troca, que agora é escrita como

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \int \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (4.25)$$

As condições dadas por Dirac tornam $T[\rho]$ e $K[\rho]$ expressos em termos do elemento diagonal ρ_1 . Para obter uma solução aproximada deste problema, considera-se o sistema como um gás de elétron. A função de onda para o gás de elétrons independentes pode ser considerada um conjunto de ondas planas da forma

$$\begin{aligned} \psi(k_x, k_y, k_z) &= \frac{1}{l^{3/2}} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} \\ \psi(\mathbf{k}) &= \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \end{aligned} \quad (4.26)$$

obedecendo as condições de contorno periódico $\psi(x + l) = \psi(x)$.

Aplicando a função de onda 4.26 na matriz densidade 4.23 para cada orbital, obtém-se

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{2}{V} \sum_{\text{todos os } \mathbf{k} \text{ ocupados}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}. \quad (4.27)$$

Para muitos estados ocupados, o somatório pode se tornar uma integral. Logo,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} d\mathbf{k}, \quad (4.28)$$

que em coordenadas esféricas fica, considerando que $k = (2\pi/l)n$ em que $dn = (l/2\pi)^3 d\mathbf{k} = (V/8\pi^3) d\mathbf{k}$.

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 dk \int \int e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{12})} \sin \theta d\theta d\phi. \quad (4.29)$$

A quantidade k_F , que deve ser uma função da posição, pode ser determinada, desde que $\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})$. Da equação 4.29, a primeira integral resulta em $k_F^3/3$ e as demais resultam em 4π . Com isso obtém-se

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (4.30)$$

ou seja, $k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}$. Para um sistema não homogêneo, a escolha natural do argumento de $k_F(\mathbf{r})$ para ser usado na equação 4.29 é uma média entre \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_2 . Assim as coordenadas se tornam

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \\ \mathbf{s} &= \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2, \end{aligned} \quad (4.31)$$

em que \mathbf{s} é acomodado ao longo do eixo k_z . Retornando a equação 4.29, é possível obter

$$\begin{aligned}
\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 \left(\int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta e^{ikr_{12} \cos \theta} d\theta \right) dk \int_0^{2\pi} d\phi \\
&= \frac{1}{4\pi^3} 2\pi \int_0^{k_F} k^2 \frac{2}{ks} \sin ks \\
&= \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{s} \int_0^{k_F} k \sin ks \\
&= \frac{1}{\pi^2} \left(\frac{\sin k_F s - k_F s \cos k_F s}{k_F^3 s^3} \right) \\
&= 3\rho(\mathbf{r}) \left(\frac{\sin t - t \cos t}{t} \right) \\
&= \rho_1(\mathbf{r}, s).
\end{aligned} \tag{4.32}$$

Note que, o termo $1/\pi^2$ se torna $3\rho(\mathbf{r})/k_F^3$ devido à equação 4.30. Também foi feita a simplificação $t = k_F s$. A equação 4.32 é a fórmula exata para a matriz densidade de primeira ordem para um gás uniforme, desconsiderando o spin, expresso nas coordenadas \mathbf{r} e s [94]. Apenas a magnitude de \mathbf{s} entra na equação, além da função $k_F(\mathbf{r})$ em termos da coordenada \mathbf{r} .

Para conseguir um valor para a Energia Cinética, é preciso das seguintes considerações:

$$\begin{aligned}
\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 &= \frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_s, \\
\nabla_{\mathbf{r}_2}^2 &= \frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 - \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_s.
\end{aligned} \tag{4.33}$$

O cálculo foi feito a partir da equação 4.31. Assim, aplicando em 4.32, obtém-se

$$\begin{aligned}
\left[\nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1} &= \left[\left(\frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nabla_s^2 + \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_s \right) \rho_1(\mathbf{r}, s) \right]_{s=0} \\
&= \frac{1}{4} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho(\mathbf{r}) - \frac{3}{5} (3\pi^2)^{2/3} \rho(\mathbf{r})^{5/3}
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Agora, para um comportamento ideal de $\rho(\mathbf{r})$,

$$\int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \tag{4.35}$$

Observando a equação 4.24, o primeiro termo contém as informações da energia cinética, dado por

$$T[\rho] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right]_{\mathbf{r}_2=\mathbf{r}_1}. \tag{4.36}$$

Assim é possível retornar a energia cinética de Thomas-Fermi

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}. \quad (4.37)$$

A energia de troca é obtida de forma similar, substituindo a equação 4.32 em 4.25, obtendo

$$\begin{aligned} K_D[\rho] &= \frac{1}{4} \int \int \frac{[\rho_1(\mathbf{r}, s)]^2}{s} d\mathbf{r} ds \\ &= 9\pi \int \rho^2 \frac{1}{k_F^2} d\mathbf{r} \left[\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \right] \\ &= C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (4.38)$$

em que $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$. A equação 4.38 é a fórmula de energia de troca de Dirac [95]. Note que houve um salto na resolução da integral na segunda linha. A resolução acontece da seguinte forma: define $q = (\sin t/t)$, de forma que

$$\begin{aligned} \frac{dq}{dt} &= -\frac{\sin t - t \cos t}{t^2} \\ \frac{d^2q}{dt^2} &= -\frac{2}{t} \frac{dq}{dt} - q. \end{aligned} \quad (4.39)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt &= \int_0^\infty \left(\frac{dq}{dt} \right) \left(\frac{1}{t} \frac{dq}{dt} \right) dt \\ &= \int_0^\infty \left(\frac{dq}{dt} \right) \left(-\frac{1}{2}q - \frac{1}{2} \frac{d^2q}{dt^2} \right) dt \\ &= -\frac{1}{4} \int_0^\infty \frac{d}{dt} \left[q^2 + \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 \right] dt \\ &= \frac{1}{4}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

Substituindo agora a energia de troca de Dirac da equação 4.38, junto com a energia cinética da equação 4.37, finalmente é obtido o funcional de energia de Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (4.41)$$

Note que, se $C_x = 0$, a equação retorna ao funcional de energia de Thomas-Fermi da equação 4.17.

Os trabalhos de Thomas, Fermi e Dirac mostram uma grande vantagem em se trabalhar com uma função densidade no lugar dos orbitais atômicos, como era trabalhado anteriormente a essas formulações. Com isso, foi dado um grande passo para o trabalho de estrutura eletrônica em sistemas com muitos corpos. Nos tópicos a seguir, serão mostrados os caminhos que levaram à teoria do funcional da densidade (DFT), que é a teoria usada nos tempos atuais.

4.2.3 Teoremas de Hohenberg-Kohn

As teorias apresentadas nas seções anteriores mostram uma forma de escrever as energias em termos de uma função densidade, isto é, foi trocada uma função de onda dependente de $3N$ coordenadas, no qual N é o número de elétrons, para um sistema escalar dependente apenas da posição r . A abordagem de Hohenberg e Kohn tem como objetivo formular uma teoria do funcional de densidade como uma teoria exata de um sistema de muitos corpos [98]. Tal formulação deve ser aplicada em qualquer sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $v(\mathbf{r})$, incluindo qualquer problema de elétrons e núcleos fixados, no qual o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = \frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (4.42)$$

A teoria do funcional da densidade é baseada em dois teoremas desenvolvidos por Hohenberg e Kohn [86], os quais mostram que a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental faz possível a obtenção da energia do estado fundamental de maneira exata. Esta relação é ilustrada na Figura 4.3 e poderá ser melhor esclarecido com os seguintes teoremas:

Teorema I: Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $v(\mathbf{r})$, o potencial $v(\mathbf{r})$ é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Corolário I: Desde que o Hamiltoniano seja inteiramente determinado, exceto por uma constante que desloca a energia total, segue-se que as funções de onda dos muitos corpos, para todos os estados, estão determinadas. Portanto, todas as propriedades do sis-

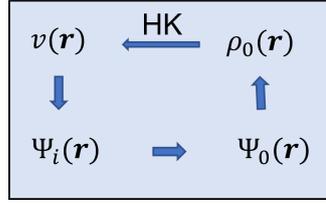


Figura 4.3 – Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn [98]. As setas menores denotam a solução usual da equação de Schrödinger, em que o potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina todos os estados do sistema $\Psi_i(\mathbf{r})$, incluindo o estado fundamental $\Psi_0(\mathbf{r})$ e densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$. A seta mais longa com a sigla HK (devido ao teorema de Hohenberg-Kohn) completa o ciclo.

tema estão completamente determinadas, dada apenas a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Prova do Teorema I: Densidade como uma variável básica: Supondo que existam dois potenciais externos diferentes $v^{(1)}(r)$ e $v^{(2)}(r)$, diferenciados por mais que uma constante. Supondo também que ambos os potenciais retornam a mesma densidade do estado fundamental $\rho_0(r)$. Esses dois potenciais externos levam a hamiltonianos distintos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, que geram funções de onda diferentes para o estado fundamental, $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$, que, por hipótese, geram a mesma densidade para o estado fundamental, já que $\Psi^{(2)}$ não é o autoestado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$. Assim

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (4.43)$$

Esta inequação é válida se o estado fundamental for não degenerado. Assumindo isto, o último termo da equação 4.43 pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle. \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [v^{(1)}(\mathbf{r}) - v^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4.44)$$

em que é levado em conta que cada Hamiltoniano difere apenas pelo potencial externo. Note que $\rho_0(\mathbf{r}) = \Psi^{(1)}\Psi^{(2)}$. Dessa forma é possível alegar que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [v^{(1)}(\mathbf{r}) - v^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) \quad (4.45)$$

Por outro lado, se for considerado $E^{(2)}$ exatamente da mesma maneira, será encontrada a mesma equação com os índices trocados,

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [v^{(2)}(\mathbf{r}) - v^{(1)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) \quad (4.46)$$

Agora, se forem somadas as equações 4.45 e 4.46, será obtida uma inequação contraditória, em que $E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}$. Este resultado mostra que não pode haver dois potenciais externos diferentes que levem à mesma densidade do estado fundamental. A densidade determina de forma única o potencial externo. O Corolário segue-se do fato do hamiltoniano ser unicamente determinado pela densidade do estado fundamental. Dessa forma, a princípio, as funções de onda para quaisquer estado serão determinadas resolvendo a equação de Schrödinger.

Teorema II: O funcional universal para a energia $E[\rho]$ em termos da densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode ser definida, válido para qualquer potencial externo $v(\mathbf{r})$. Para qualquer potencial particular $v(\mathbf{r})$ a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global deste funcional e a densidade $\rho(\mathbf{r})$, que minimiza o funcional da energia $E[\rho]$, é exatamente a densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$

Corolário II: O funcional $E[\rho]$ sozinho é suficiente para determinar o estado fundamental exato de energia e densidade.

Prova do Teorema II: A prova original de Hohenberg-Kohn é restrita à densidade $\rho(\mathbf{r})$ que são densidades do estado fundamental do hamiltoniano eletrônico com algum potencial externo v . Tal dimensão é chamadas de " v -representáveis". Isto define um espaço de densidades possíveis dentro dos quais pode-se construir funcionais de densidade. Já que todas as propriedades, tais como energia cinética e energia de interação são unicamente determinadas se $\rho(\mathbf{r})$ for especificado, então cada uma dessas propriedades pode ser vista como um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, incluindo o funcional de energia total

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho] &= T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{NN} \\ &= F_{HK}[\rho] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{NN}, \end{aligned} \quad (4.47)$$

em que E_{NN} representa a energia de interação do núcleo. O funcional $F_{HK}[\rho]$ inclui todas as energias de interação, cinética e potencial do sistema de elétrons interagentes. Logo

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho], \quad (4.48)$$

o qual deve ser universal (para todo o sistema eletrônico independente do potencial externo) por construção desde que a energia cinética e a energia de interação das partículas sejam funcionais apenas da densidade.

Considerando um sistema com a densidade do estado fundamental $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ correspondente ao potencial externo $v^{(1)}(\mathbf{r})$ e seguindo o que já foi discutido anteriormente, o funcional de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano no único estado fundamental, o qual tem função de onda $\Psi^{(1)}$

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (4.49)$$

Agora, considerando uma densidade diferente, em que $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$, que necessariamente corresponde a uma função de onda diferente $\Psi^{(2)}$, seguiu-se imediatamente que a energia $E^{(2)}$ deste estado é maior que $E^{(1)}$, uma vez que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (4.50)$$

Portanto, a energia dada na equação 4.47, em termos do funcional de Hohenberg-Kohn avaliado para uma densidade do estado fundamental correta $\rho_0(\mathbf{r})$, é na verdade menor que o valor dessa expressão para qualquer outra densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Dessa forma, se o funcional $F_{HK}(\rho)$ é conhecido, então pelo processo de minimização de energia total do sistema da equação 4.47, é possível encontrar a densidade e a energia exata do estado fundamental. Isso está estabelecido no Corolário II. Note que o funcional apenas determina as propriedades do estado fundamental, logo não fornece qualquer orientação relativa ao estado excitado.

4.2.4 Equação de Kohn-Sham e o método de auto consistência

Nesta seção, será discutida a forma como o teorema de Hohenberg-Kohn, estudado na seção anterior, pode ser aplicado. A abordagem que será discutida tem sua origem em

um dos maiores artigos da teoria do funcional da densidade moderna segundo Koch [99], o qual foi publicado cerca de um ano após as contribuições inovadoras de Hohenberg e Kohn. Neste trabalho, Kohn e Sham, em 1965 [87], sugeriram um caminho de como o funcional universal, até então desconhecido nos trabalhos de Hohenberg e Kohn, pode ser abordado. A ideia surge da percepção de que a maioria dos problemas com funcionais de densidade direta, como o método de Thomas Fermi, está relacionada com o modo como a energia cinética é determinada. Kohn e Sham introduziram o conceito de um sistema de referência não interagente construído a partir de um conjunto de orbitais de modo que a maior parte da energia cinética possa ser calculada com boa precisão. O restante é misturado com as contribuições não clássicas para a repulsão elétron-elétron, que também são desconhecidas, porém bastantes pequenas. Por este método, o máximo de informação possível é computado exatamente, deixando apenas uma pequena parte da energia total a ser determinada por um funcional aproximado. Toda a dificuldade no tratamento das interações entre as partículas está incorporada em um ente definido como funcional de troca e correlação.

O sistema de referência não interagente baseia-se nas seguintes hipóteses [98]:

(I) *A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental de um sistema de referência formado por partículas não interagentes. Essa configuração para o sistema de referência é chamado de "v- representabilidade não interagente". No entanto, não há prova rigorosa para a validade geral deste método para os sistemas reais de interesse. Procede-se assumindo a validade geral e verifica-se ao final os resultados. Isto leva a uma relação entre o sistema real e o de referência.*

(II) *O hamiltoniano de referência é escolhido de forma a ter um potencial local efetivo $v_{eff}^s(r)$ agindo no elétron de spin s no ponto r . A forma local deste potencial, em princípio, não é essencial. Aqui, como nas outras aproximações desenvolvidas até o momento, a interação spin-orbita é ignorada, exceto no caso de simetria de spin onde o potencial efetivo $v_{eff}^s(r)$ pode depender explicitamente da variável de spin. Neste caso, portanto, se obtêm a densidade correta para cada spin.*

Com essas hipóteses, os cálculos são realizados sobre o sistema de referência de partículas não independentes para um hamiltoniano de referência \hat{H}_S obedecendo as unidades atômicas de Hartree ($\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$)

$$\hat{H}_S = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v^s(\mathbf{r}) \quad (4.51)$$

Neste ponto a forma de $v^s(\mathbf{r})$ não é especificada e a expressão deve ser aplicado para todo $v^s(\mathbf{r})$ no mesmo intervalo, com objetivo de definir funcionais para um intervalo de densidades. Para um sistema de $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ elétrons independentes obedecendo este hamiltoniano, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos N^s orbitais $\psi_i^s(\mathbf{r})$ com o menor autovalor ϵ_i^s do hamiltoniano 4.51. A densidade do sistema de referência é dada pelo somatório dos quadrados dos orbitais para cada spin

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_s \rho(\mathbf{r}, s) = \sum_s \sum_{i=1}^{N^s} |\psi_i^s|^2, \quad (4.52)$$

a energia cinética T_S de partículas independentes é dada por

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_{i=1}^{N^s} \langle \psi_i^s | \nabla^2 | \psi_i^s \rangle = \frac{1}{2} \sum_s \sum_{i=1}^{N^s} |\nabla \psi_i^s|^2, \quad (4.53)$$

além de definir a energia de interação de Coulomb clássica da densidade de elétron $\rho(\mathbf{r})$ interagindo consigo mesmo é definida no terceiro termo da equação 4.41 que é obtida da energia de Hartree-Fock 4.24, a qual representa a energia de repulsão elétron-elétron

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.54)$$

A aproximação de Kohn-Sham para interação completa no problemas de muitos corpos é reescrever a expressão de Hohenberg-Kohn para o funcional de energia do estado fundamental da equação 4.47 na forma

$$E_{KS} = T_S[\rho] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + J[\rho] + E_{NN} + E_{xc}[\rho]. \quad (4.55)$$

Aqui $v(\mathbf{r})$ é o potencial externo devido ao núcleo e qualquer campo externo (independente do spin) e E_{NN} é a interação núcleo-núcleo. A energia cinética das partículas independentes T_S é dada explicitamente como um funcional dos orbitais $\psi_i^s(\mathbf{r})$. No entanto, essa energia cinética deve ser um funcional único da densidade $\rho(\mathbf{r}, s)$, o qual é garantido pela segunda teoria de Hohenberg-Kohn.

O termo definido como energia de troca e correlação está representado por $E_{xc}[\rho]$. Quando comparado às expressões de Hohenberg-Kohn, dadas pela equação 4.47, e a expressão de Kohn-Sham, dada pela equação 4.55, as quais definem a energia do estado fundamental, é possível encontrar uma relação explícita para $E_{xc}[\rho]$. Em termos do funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$, subtraindo a equação 4.56 e 4.55, os termos que restam desta operação resultam em

$$E_{HK} - E_{KS} = F_{HK}[\rho] - (T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]). \quad (4.56)$$

No entanto, E_{HK} e E_{KS} descrevem a energia do mesmo sistema, logo são considerados iguais. Da equação 4.56 pode ser obtida uma relação como

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - (T_S[\rho] + J[\rho]), \quad (4.57)$$

na forma mais explícita, usando a equação 4.48, que representa $F_{HK}[\rho]$. A expressão 4.57 se torna

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + E_{int}[\rho] - J[\rho], \quad (4.58)$$

logo, $[\rho]$ denota um funcional da densidade $\rho(\mathbf{r}, s)$ que depende simultaneamente de do espaço \mathbf{r} e spin s . É possível concluir que $E_{xc}[\rho]$ deve ser um funcional da densidade, uma vez que o lado direito da equação 4.58 são todos funcionais da densidade eletrônica. Essa equação torna claro que a energia de troca e correlação é apenas a diferença das energias cinéticas e interação interna do verdadeiro sistema interagente de muitos corpos com o sistema fictício de partículas independentes com interações elétron-elétron recolocado pelo termo da energia de Hartree $J[\rho]$.

Se o funcional universal $E_{xc}[\rho]$ foi conhecido, então a energia do estado fundamental exata e o problema da densidade eletrônica de muitos corpos podem ser encontrados resolvendo a equação de Kohn-Sham para partículas independentes. Quanto mais preciso for a aproximação de $E_{xc}[\rho]$, mais reais serão os resultados encontrados pelo método de Kohn-Sham. Com isso, o método de Kohn-Sham fornece uma abordagem viável para calcular as propriedades do estado fundamental do sistema eletrônico de muitos corpos [98].

A solução proposta por Kohn-Sham para um sistema de referência no estado fundamental pode ser vista como um problema de minimização do funcional de energia

ou com respeito a $\rho(\mathbf{r}, s$ ou a um potencial efetivo $v_{eff}^s(\mathbf{r})$ (como é relatado no segundo teorema de Hohenberg-Kohn). Embora T_S seja explicitamente expresso como um funcional dos orbitais, os outros termos são considerados em função do funcional da densidade. Logo, é possível variar as funções de onda e usar a regra da cadeia para conduzir a equação variacional

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, s)} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, s)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, s)} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, s)}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} = 0, \quad (4.59)$$

os quais devem obedecer a condição de ortonormalidade

$$\langle \psi_i^s | \psi_j^{s'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{ss'}. \quad (4.60)$$

Note que, mesmo que E_{xc} seja explicitamente representado como um funcional da função de onda, o uso de $\delta E_{xc}/\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})$ levaria a um operador potencial não local.

Agora, aplicando a condição acima para os termos $\delta T_S/\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})$ e $\delta \rho(\mathbf{r}, s)/\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})$ separadamente, considerando as equações 4.52 e 4.53, é obtido

$$\begin{aligned} \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} \left[-\frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \langle \psi_j^s(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \rangle \right] \\ &= \frac{\delta}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} \left[-\frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \int d\mathbf{r} \psi_j^{s'*}(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \right] \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \int d\mathbf{r} \frac{\psi_j^{s'*}(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^{s*}(\mathbf{r})} \nabla^2 \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \int d\mathbf{r} \delta_{ij} \delta_{ss'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \nabla^2 \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \delta_{ij} \delta_{ss'} \nabla^2 \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^s(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (4.61)$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\rho(\mathbf{r}, s)}{\psi_i^{s*}(\mathbf{r})} &= \frac{\delta}{\delta\psi_i^{s*}(\mathbf{r})} \left[\sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} |\psi_j^{s'}(\mathbf{r})|^2 \right] \\
&= \frac{\delta}{\delta\psi_i^{s*}(\mathbf{r})} \left[\sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \psi_j^{s'*}(\mathbf{r}) \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \right] \\
&= \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \frac{\psi_j^{s'*}(\mathbf{r})}{\psi_i^{s*}(\mathbf{r})} \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \\
&= \sum_{s'} \sum_{j=1}^{N^s} \delta_{ij} \delta_{ss'} \psi_j^{s'}(\mathbf{r}) \\
&= \psi_i^s(\mathbf{r}). \tag{4.62}
\end{aligned}$$

Voltando à equação 4.59, cada termo dentro do colchetes refere-se a um potencial

$$v_{ext} = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r}, s)}; \tag{4.63}$$

$$v_{Hartree} = \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, s)}; \tag{4.64}$$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, s)}, \tag{4.65}$$

em que a soma deles é conhecida como potencial de Kohn-Sham dado por

$$v_{KS} = v_{ext} + v_{Hartree} + v_{xc} \tag{4.66}$$

A equação de Schrödinger com as energias de Kohn-Sham é descrita como:

$$(H_{KS}^s - \varepsilon_i^s) \psi_i^s(\mathbf{r}) = 0, \tag{4.67}$$

em que ε_i são autovalores e H_{KS} é o hamiltoniano de referência (em unidades atômicas de Hartree), que pode ser escrito em termos do potencial v_{KS} e a equação 4.61, assim

$$H_{KS}^s(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}^s(\mathbf{r}) \tag{4.68}$$

Essas são as famosas equações de Kohn-Sham, no modelo da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos. A equação de Kohn-Sham tem a forma de equações de partículas independentes, na qual o potencial é encontrado pelo método de auto-consistência, como mostra a Figura 4.4. Essas equações são independentes de qualquer

aproximação proposta para o potencial de troca e correlação, que leva à densidade do estado fundamental e à energia do sistema interagente se $E_{xc}[\rho]$ for conhecida para o sistema em questão. Além disso, os teoremas de Hohenberg-Kohn mostram que a densidade do estado fundamental determina univocamente o potencial, com isso existirá um único potencial de Kohn-Sham v_{KS}^s associado ao sistema eletrônico interagente dado. A solução da equação de Kohn-Sham dará toda a informação física necessária para quantificar o sistema interagente dado.

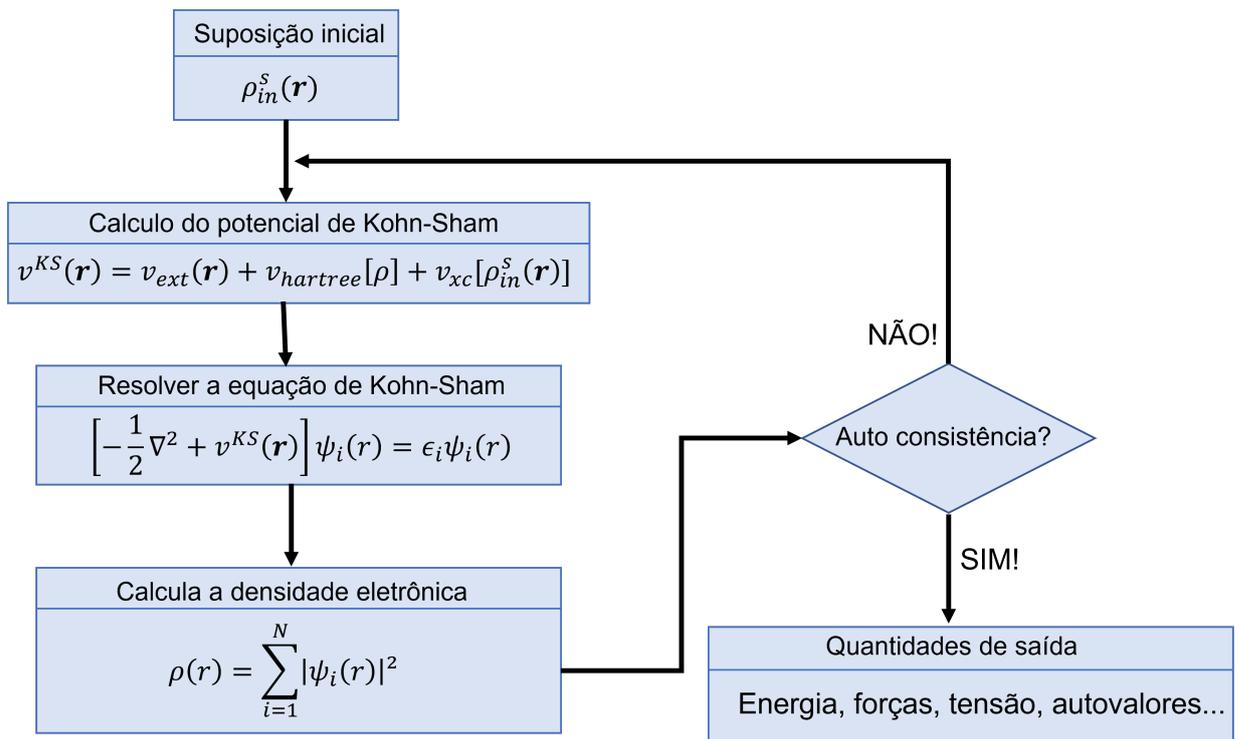


Figura 4.4 – Representação esquemática do ciclo de auto-consistência para obtenção da solução das equações de Kohn-Sham.

O método de auto-consistência segue os seguintes passos: atribui-se um valor inicial para a densidade eletrônica ($\rho_{in}^s(\mathbf{r})$), calcula-se o potencial de Kohn-Sham $v_{KS}^s(\mathbf{r})$, no qual o potencial de troca e correlação expressa a densidade inicial $v_{xc}^s[\rho_{in}^s(\mathbf{r})]$; depois é preciso determinar as funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$ pela solução da equação de Kohn-Sham. Em seguida calcula-se a densidade de estado fundamental $\rho_{out}^s(\mathbf{r})$ a partir desses orbitais e compara-se com a densidade inicial. Se $\rho_{out}^s(\mathbf{r}) = \rho_{in}^s(\mathbf{r})$, pode-se considerar o cálculo como convergido e a densidade $\rho_{out}^s(\mathbf{r})$ pode ser utilizada para determinar observáveis físicos; caso contrário será utilizado para calcular o potencial v_{KS} novamente e assim o ciclo de auto-consistência é reiniciado. O processo continua até que a convergência seja alcançada. Por fim, o método de auto-consistência, uma vez convergido, apresenta como quantidade de saída valores

correspondentes a Energia, Forças, tensão, autovalores... Observe que para calcular o potencial v_{KS} , é preciso de um funcional de troca e correlação aproximado. Com isso, é preciso duas escolhas de entrada no ciclo de auto-consistência: a densidade eletrônica e a forma de E_{xc} . As seções a seguir mostrarão duas possíveis escolhas para o funcional de troca e correlação [98].

4.2.5 Funcional de troca e correlação: LDA e GGA

A precisão dos resultados usando a equação de Kohn-Sham está ligada à escolha do potencial de troca e correlação. A primeira aproximação sugerida como potencial de troca e correlação é chamada de **Aproximação da Densidade Local** (LDA) proposta por Kohn-Sham no mesmo trabalho em que foi demonstrada a auto-consistência [87]. A inspiração veio do gás de elétron homogêneo que deve ter a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ de um sistema inhomogêneo. O funcional de troca e correlação pode ser escrito como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r}, \quad (4.69)$$

em que $\epsilon_{ex}(\rho)$ é a energia de troca e correlação por elétron do gás com densidade constante $\rho(\mathbf{r})$. Essa energia é dividida em duas partes, tornando assim o funcional

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)] d\mathbf{r}. \quad (4.70)$$

A energia de troca ϵ_x do gás homogêneo é conhecida analiticamente [95] e a energia de correlação ϵ_c deve ser determinada por outras simulações. Uma das formas de maior precisão para certos valores de densidade é obtida por simulação de Monte Carlo Quântico para o gás homogêneo e interagente [100].

O funcional LDA é uma boa escolha para estruturas homogêneas, como sólidos metálicos; além de ter um custo computacional baixo. No entanto, para átomos e moléculas, cuja a distribuição eletrônica não é homogênea, o funcional LDA deixa de ser uma boa aproximação, já que os elétrons estão sujeitos à variação espacial do campo elétrico dos núcleos que se repelem mutuamente.

Para sistema não homogêneos, a melhor escolha é a **aproximação do gradiente generalizado** (GGA), que considera a variação espacial da densidade $\rho(\mathbf{r})$, na qual o

funcional de troca e correlação deve ser expresso em termos de $\rho(\mathbf{r})$ e $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Assim o funcional GGA é descrito como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}. \quad (4.71)$$

A equação acima mostra que ainda é necessário a escolha da função f e isso implica diferentes aproximações, como o funcional PBE (Funcional proposto por J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof)[101] e o BLYP (combinação do funcional de troca proposto por A. D. Becke [102] com o funcional de correlação proposto por C. Lee, W. Yang e R. Parr [103]). As aproximações GGA descrevem bem as ligações químicas, porém não tem bons resultados quando se refere a interações fracas como as forças de Van Der Waals.

4.3 Pseudopotenciais

A solução da equação de Schrödinger, assim como as da equação de Kohn-Sham, para ser obtida numericamente é necessário expandir as funções em função de uma função de base. Para um sistema multieletrônico, a solução numérica se torna muito difícil necessitando de um potencial ou pseudopotencial capaz de minimizar a complexidade do sistema e apresentar resultados precisos. Para cálculos com DFT, a utilização de pseudopotenciais é uma boa aproximação para sistemas reais.

O pseudopotencial toma como base o fato de que ligações químicas são dominadas pelo elétron de valência, com isso os elétrons mais próximos do núcleo (elétrons de caroço) não são alterados se o átomo é colocado em outro ambiente. Isso acontece devido à energia potencial que age sobre um elétron de condução ser relativamente pequena, pois corresponde apenas ao potencial criado pelos íons positivos, que são reduzidos consideravelmente pela blindagem eletrostática dos outros elétrons de condução [82]. Já os elétrons nas proximidades dos íons torna-se irrelevantes para qualquer variação de energia. Caso a energia seja calculada aplicando o operador hamiltoniano a um orbital em qualquer ponto do espaço, na região longe dos íons seria obtida uma energia praticamente igual a energia dos elétrons livres.

No ciclo de auto-consistência, para solucionar a equação de Kohn-Sham, é possível considerar a configuração dos elétrons de caroço em um cálculo atômico e determinar apenas a densidade eletrônica de valência, em que o potencial externo dos núcleos é substituído

por um pseudopotencial que contabiliza os elétrons de caroço. Esse pseudopotencial é construído de forma que o potencial externo é exato na região de valência [104, 105].

Um dos pseudopotenciais usados em cálculos de primeiros princípios é o **pseudopotencial de norma conservada**, descrito por Hamann, Schlüter e Chiang [106]. Para esse pseudopotencial é preciso satisfazer as seguintes condições:

- 1 - O hamiltoniano real e o pseudo-hamiltoniano devem possuir os mesmos autovalor;
- 2 - A função de onda de todos os elétrons normalizada (AE) e a pseudofunção de onda de valência normalizada (PS) devem ser iguais para $r > r_c$, em que r_c é o raio de corte;
- 3 - A integral da densidade de carga das funções de onda AE e PS devem ser iguais para $r > r_c$;
- 4 - As derivadas logarítmicas das funções de onda AE e PS devem coincidir para $r > r_c$.

Os passos 3 e 4 são cruciais para o pseudopotencial ter uma ótima transferibilidade dentre os vários ambientes químicos no cálculo de auto-consistência, no qual a pseudo densidade de carga é tratada como um objeto físico real.

A construção de um pseudopotencial que representa a ação do caroço iônico é feita resolvendo na auto-consistência a equação radial de Kohn-Sham para todos os elétrons do átomo isolado [87]. Assim

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + v_{hartree} + v_{xc} \right] rR_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r), \quad (4.72)$$

Um pseudopotencial blindado (BL) é definido para o átomo isolado no estado neutro, em que sua construção pode ser feita a partir das soluções encontradas para $R_{nl}(r)$, logo

$$v_{BLl}^{PS}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PS}} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PS}(r)] \quad (4.73)$$

Agora, um potencial iônico pode ser gerado removendo-se os potenciais $v_{hartree}$ e v_{xc} do potencial blindado v_{BLl}^{PS} (a sigla PS representa termos do pseudopotencial), podendo ser usado em um procedimento de auto-consistência para determinar a blindagem

eletrônica dos elétrons de valência em ambientes diferentes do considerado para calcular a pseudofunção $R_{nl}(r)$

$$v_{ion_l}^{PS}(r) = v_{BL_l}^{PS}(r) - v_{hartree}^{PS} - v_{xc}^{PS}, \quad (4.74)$$

que pode ser reescrito como sendo composto por um termo local e um termo semi local

$$v_{ion}^{PS}(r) = v_{ion,local}^{PS}(r) + \sum v_{semilocal,l}(r)P_l, \quad (4.75)$$

em que P_l é um operador de projeção da componente do momento angular $|l\rangle\langle l|$ da função de onda.

O termo de potencial semi local pode ser reescrito para uma forma não local usando o procedimento descrito por Kleinman e Bylander [105], a partir do qual se obtém

$$v_{naolocal,l}^{KB}(r) = \frac{|v_{semilocal,l}\chi_l^0\rangle\langle\chi_l^0v_{semilocal,l}|}{\langle\chi_l^0|v_{semilocal,l}|\chi_l^0\rangle}, \quad (4.76)$$

em que χ_l^0 representa pseudo funções para o qual $v_{naolocal}^{KB}$ é calculado. Tal função é chamada de função projeção de Kleinman-Bylander.

A forma final do pseudopotencial fica (simplificando o termo $v_{naolocal,l}^{KB}(r)$ para $v^{KB}(r)$)

$$v^{PS}(r) = v_{local}^{PS} + v^{KB}(r). \quad (4.77)$$

Um método direto para construir pseudopotenciais de densidade local com o critério de conservação da norma foi sugerido por Kerker [104], em que

$$R_l^{PS} = r^l \exp p(r), \quad (4.78)$$

para $r < r_c$, onde $p(r)$ é um polinômio de grau 4 do tipo $p(r) = -a_0r^4 - a_1r^3 - a_2r^2 - a_3$. A aproximação de Troullier e Martins [107], aproximação esta utilizada pelo SIESTA, sugere uma diferente forma para $p(r)$, como

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i. \quad (4.79)$$

Nesta expansão polinomial, os coeficientes c_i são vinculados à conservação da norma. No método proposto por Troullier e Martins, há a exigência da continuidade

das pseudofunções de onda dos pseudopotenciais na primeira e quarta derivada em r_c , além de uma curvatura zero na origem. Isso torna os potenciais suaves e rápidos. Nos pseudopotenciais suaves, a energia total do sistema e suas propriedades físicas apresentam uma convergência rápida com o aumento das funções de base. Logo torna-se um método de baixo custo computacional e bastante viável para cálculos com DFT.

4.4 Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)

Na equação de Kohn-Sham 4.67, as funções $\psi_i(\mathbf{r})$ se referem aos orbitais atômicos e precisam ser expressa através de uma base para a realização dos cálculos. O SIESTA emprega funções de base atômicas localizadas, as quais possuem dois parâmetros importantes: o número de orbitais por átomo e o alcance destes orbitais [108, 109]. Essas bases resultam em uma boa precisão de cálculos com baixo custo computacional.

A combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) é uma forma de representar bem um orbital molecular. Neste são expandidos os autoestados que satisfazem a equação de Kohn-Sham em uma combinação linear de funções semelhantes a orbitais atômicos localizados em cada sítio atômico. A combinação linear é escrita como

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j^n C_{ij} \phi_j, \quad (4.80)$$

em que C_{ij} corresponde aos coeficientes da combinação linear. Dessa forma, seja ψ uma base da equação de Schrödinger independente do tempo e não relativístico, o mesmo pode ser escrito como

$$\hat{H}\psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (4.81)$$

Multiplicando pela esquerda por ψ_i^* e integrando em todo o espaço, a equação torna-se um problema matricial na forma

$$HC = \epsilon SC, \quad (4.82)$$

a partir da qual são obtidas as seguintes matrizes

$$H_{ij} = \int \phi_j^* H \phi_k d\mathbf{r} \quad (4.83)$$

e

$$S_{jk} = \int \phi_j^* \phi_k d\mathbf{r}, \quad (4.84)$$

sendo H_{ij} a matriz do hamiltoniano e S_{jk} a matriz de sobreposição. Os coeficientes \mathbf{C} são uma matriz ($N \times N$) da forma

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & \cdots & C_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{N1} & \cdots & C_{NN} \end{bmatrix}. \quad (4.85)$$

A solução que fornece os coeficientes da matriz \mathbf{C} é obtida através da condição de ser linearmente independente dada pela equação

$$\det [H\mathbf{C} - \epsilon\mathbf{S}\mathbf{C}] = 0, \quad (4.86)$$

a qual fornece os autovalores ϵ_i e torna possível obter os coeficientes C_{jk} .

Os orbitais atômicos usado pelo SIESTA são produtos de uma função radial e um harmônico esférico. Suponha um átomo I localizado na posição \mathbf{R}_I dado pela seguinte função

$$\phi_{Iln}(\mathbf{r}) = \phi_{Iln}(\mathbf{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I), \quad (4.87)$$

em que $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$. O momento angular (rotulado por l e m) deve ser arbitrariamente grande. Em geral, haverá vários orbitais (rotulado pelo índice n) com a mesma dependência angular, mas com dependências radiais diferentes, no qual é convenientemente chamado de bases "múltiplo- ζ ". Cada função radial pode ter um diferente raio de corte e, até mesmo para esse raio, sua forma é totalmente livre, podendo ser definida no arquivo de entrada. A base *single- ζ* (SZ) possui apenas uma função radial para cada canal de momento angular e apenas para os estados de valência do átomo isolado. Essa base permite a realização de cálculos rápidos com um grande número de átomos, obtendo assim tendências qualitativas das ligações químicas e uma boa descrição da camada de valência.

A base *double- ζ* (DZ) por sua vez, possui duas funções radiais por canal de momentos angular, permitindo assim uma melhor descrição da parte radial. Nesta base é possível adicionar flexibilização angular através das funções de polarização, as quais formam as bases SZP e DZP [110].

Acima do raio de corte, as funções de base são nulas. Para bases estritamente localizadas, o raio de corte pode ser definido por meio de variação sofrida pela energia quando o orbital é confinado. O seu significado é a quantidade de energia incrementada a um orbital devido ao fato de estar confinado. Todos os raios de cortes são escolhidos de maneira que o incremento da energia seja sempre o mesmo, gerando uma base equilibrada.

4.5 Hamiltoniano Eletrônico

Dentro da aproximação do pseudopotencial não local, o hamiltoniano padrão de Kohn-Sham para um elétron deve ser escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I v_{local_I}(\mathbf{r}) + \sum_I v_I^{KB} + v_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (4.88)$$

em que $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$ é o operador de energia cinética, I indica o índice do átomo e $v_{local_I}(\mathbf{r})$ e v_I^{KB} os potenciais locais e a parte dos pseudopotencial não local do átomo I respectivamente.

O SIESTA faz algumas manipulações para eliminar o longo alcance de v_{local_I} . Este é selecionado com o potencial v_{atomo_I} , criado por uma densidade eletrônica ρ_{atomo_I} , populando as funções de base com cargas atômicas de valência apropriada. Note que, desde que as bases de orbitais atômicos sejam zero em volta do raio de corte, o potencial do átomo neutro (NA) é selecionado. Esse potencial é descrito como

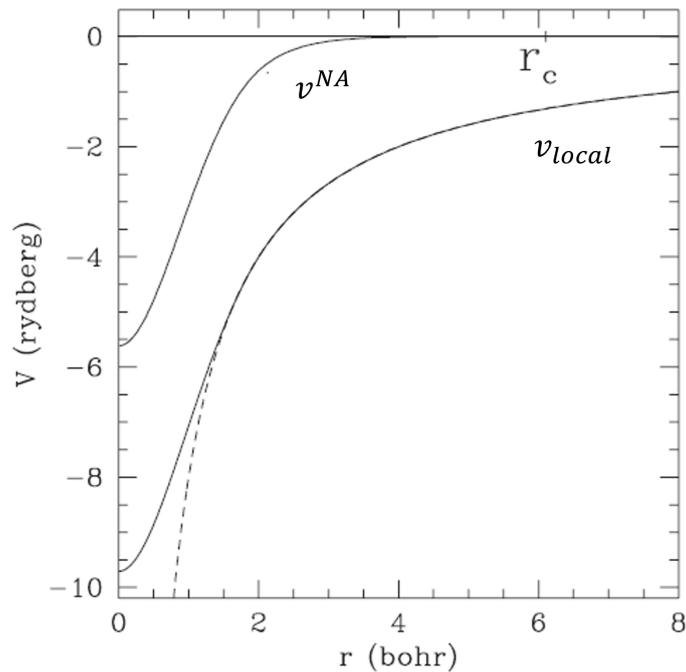
$$v_I^{NA} = v_{local_I} + v_{atomo_I}, \quad (4.89)$$

que é zero em volta do raio de corte, como mostra a figura 4.5 [111].

Seja $\delta\rho(\mathbf{r})$ a diferença entre a densidade eletrônica da auto-consistência $\rho(\mathbf{r})$ e a soma das densidades atômicas $\rho_{atomo} = \sum_I \rho_{atomo_I}$, e também $\delta v_{Hartree}(\mathbf{r})$ sendo o potencial eletrostático gerado por $\delta\rho(\mathbf{r})$, que integra a zero e é usualmente muito maior que $\rho(\mathbf{r})$. Dessa forma o hamiltoniano total pode ser reescrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I v_I^{KB} + \sum_I v_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta v_{Hartree}(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}). \quad (4.90)$$

O elemento de matriz dos primeiros dois termos envolve apenas integrais de dois centros, que é calculado no espaço recíproco e tabulado como uma função de distância



Fonte: Soler (2002)

Figura 4.5 – Exemplo do pseudopotencial para o silício [108]. v_{local} é a parte local não rastreada do pseudopotencial, gerada como o potencial eletrostático produzido por uma distribuição localizada de carga positiva, cuja integral é igual à carga do íon de valência ($Z = 4$ para Si). A reta tracejada é $-Z/r$. v^{NA} é o pseudopotencial rastreado por uma distribuição de cargas elétricas, gerado pela base SZ com as ocupações de valência do átomo livre. Note que v^{NA} é zero em volta do raio de corte.

interatômica. Os demais termos envolvem potenciais que são calculados sobre uma grade do espaço real tridimensional [108].

As forças atômicas são obtidas diferenciando a energia total com respeito às coordenadas atômicas. A relaxação estrutural é obtida quando a maior componente do vetor de força em qualquer átomo for menor que a tolerância estabelecida.

4.6 Energia Total

A energia total da equação de Kohn-Sham, dada pela equação 4.55, pode ser reescrita como uma soma das energias da estrutura de bandas (BS) mais alguns termos

de correção, que podem ser chamados de correção de dupla contagem (double-count). Os termos de BS são a soma das energias dos estados ocupados ψ_i , dado por

$$E^{BS} = \sum_i n_i \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_i \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} = Tr(H\rho). \quad (4.91)$$

Agora a energia total de Kohn-Sham se torna

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} H_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \int v_{hartree}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int [e_{xc}(\mathbf{r}) - v_{xc}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}, \quad (4.92)$$

em que I e J são índices atômicos, R_{IJ} a distância entre os átomos I e J , Z_I e Z_J são as cargas do pseudoátomo do íon de valência e $e_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de energia de troca e correlação. Para evitar interações de longo alcance no último termo, é preciso construir um pseudopotencial v_{local_I} , que tem um comportamento assintótico de $-Z_I/r$, o qual representa uma densidade fictícia, dada por

$$\rho_{local_I}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 v_{local_I}(\mathbf{r}). \quad (4.93)$$

Note que, como foi definido que a densidade eletrônica é positiva, então $\rho_{local_I}(\mathbf{r}) \leq 0$.

O último termo da equação 4.92 é escrito como

$$\sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} u_{local_{IJ}}(R_{IJ}) + \sum_{I<J} \delta u_{local_{IJ}}(R_{IJ}) - \sum_I u_{local_I}, \quad (4.94)$$

em que $u_{local_{IJ}}$ é a interação eletrostática entre a carga fictícia e os átomos I e J ,

$$u_{local_{IJ}}(|\mathbf{R}|) = \int v_{local_I}(\mathbf{r}) \rho_{local_J}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}, \quad (4.95)$$

$\delta u_{local_{IJ}}$ é um termo de correção para interações de curto alcance para corrigir sobreposição entre as cargas de íons leves, que aparece quando a densidade do núcleo é muito estendida,

$$\delta u_{local_{IJ}}(\mathbf{R}) = \frac{Z_I Z_J}{R} - u_{local_{IJ}}, \quad (4.96)$$

e u_{local_I} é uma auto-interação fictícia de uma carga iônica

$$u_{local_I} = \frac{1}{2} u_{local_{II}}(0) = \frac{1}{2} \int v_{local_I}(r) \rho_{local_I}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (4.97)$$

Analogamente a definição de v_{local_I} para ρ_{local_I} , é definido ρ_I^{NA} do potencial v_I^{NA} , no qual $\rho_I^{NA} = \rho_{local_I} + \rho_{atomo_I}$. A equação 4.55 torna-se

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + v_{\mu\nu}^{KB}) \rho_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{IJ} u_{IJ}^{NA}(R_{IJ}) + \sum_{I<J} \delta u_{local_{IJ}}(R_{IJ}) - \sum_I u_{local_I} + \int v^{NA}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \delta v_{hartree}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \epsilon_{xc} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.98)$$

em que $v^{NA} = \sum_I v_I^{NA}$ e $\delta\rho = \rho - \sum_I \rho_{atomo_I}$. Essa equação de energia total é a equação usada pelo SIESTA. Ainda de forma mais clara, os termos em que $I = J$ em $\frac{1}{2} \sum_{IJ} u_{IJ}^{NA}(R_{IJ})$ são combinados com $\sum_I u_{local_I}$ produzindo

$$E^{KS} = \sum_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + v_{\mu\nu}^{KB}) \rho_{\nu\mu} + \sum_{IJ} u_{IJ}^{NA}(R_{IJ}) + \sum_{I<J} \delta u_{local_{IJ}}(R_{IJ}) + \sum_I u_{atomo_I} + \int v^{NA}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \delta v_{hartree}(\mathbf{r}) \delta\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \epsilon_{xc} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4.99)$$

em que

$$u_{atomo_I} = \int_0^\infty \left[v_{local_I}(r) + \frac{1}{2} v_{atomo_I}(r) \right] \rho_{atomo_I}(r) 4\pi r^2 dr \quad (4.100)$$

sendo a energia eletrotática de um átomo isolado.

Detalhando ainda mais os termos da equação de energia total, o potencial $u_{IJ}^{NA}(R)$ é um potencial de pares radial que pode ser obtido a partir de $v_{IJ}^{NA}(r)$ como uma integral de dois centros,

$$u_{IJ}^{NA}(R) = \int v_I^{NA}(\mathbf{r}) \rho_J^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{4\pi} \int v_I^{NA}(\mathbf{r}) \nabla^2 v_J^{NA}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) d\mathbf{r}. \quad (4.101)$$

Os últimos três termos da equação 4.98 são calculados usando a rede do espaço real [108].

4.7 Teorema da Força e Tensão para funcional da densidade.

O teorema da força é um teorema da física de forças conjugadas para qualquer parâmetro do hamiltoniano. Há uma ideia geral formulada por Ehrenfest [112], em 1927, que corresponde ao princípio da mecânica quântica e mecânica clássica. Outros trabalhos

como o de Born e Fock [113], em 1928; Güttinger [114], em 1932; além das fórmulas tratadas por Pauli [115] e Hellmann [116] tornaram possível uma reformulação com o princípio variacional na forma conveniente para aplicações em moléculas formulado por Feynman [117], a partir do qual foi derivado o teorema da força e foi explicitamente apontada para a força sobre um núcleo, que é dado em termos da densidade de cargas, independente da energia cinética dos elétrons e de potenciais de troca e correlação.

A força conjugada para qualquer parâmetro que descreva o sistema, tal que a posição do núcleo \mathbf{R}_I , pode ser escrita como

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E^{KS}}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (4.102)$$

em que E é a energia total. Escrevendo a derivada usando a primeira ordem da teoria da perturbação (assumindo $\langle \psi | \psi \rangle = 1$ por conveniência)

$$-\frac{\partial E^{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} | \psi \rangle - \langle \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_I} | \hat{H} | \psi \rangle - \langle \psi | \hat{H} | \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{R}_I} \rangle - \frac{\partial E_{NN}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (4.103)$$

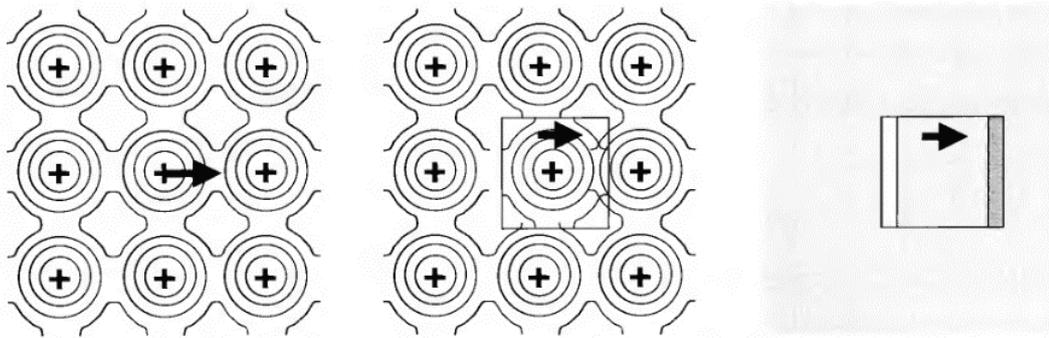
Usando o fato de que a solução exata da energia no estado fundamental é extrema com respeito a todas possíveis variações da função de onda, isso faz com que os termos do meio da equação 4.103 sejam desconsiderados e apenas os termos dependentes de zero podem ter dependência explícita da posição nuclear. Com isso, é possível escrever uma equação da força, dependendo apenas da densidade de elétrons e da posição nuclear.

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial v_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_{NN}}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (4.104)$$

Uma vez encontrada a energia partindo do funcional da densidade, sendo uma solução correta da equação de Kohn-Sham, essa energia é um mínimo variacional (ou um ponto de sela em funcionais generalizados) com respeito à densidade. Dessa forma, a mudança na densidade, à medida que o núcleo é movido não contribui para a derivada de primeira ordem. O resultado a seguir adota a expressão de Hohenberg-Kohn para a energia total, dada pela equação 4.47, desde que apenas os termos que dependem explicitamente sobre as posições nucleares são a interação E_{NN} e o potencial externo [98]. Um deles pode ser imediatamente encontrado e é expresso pela equação 4.104, em que esta equação é o teorema eletrostático para forças em moléculas apresentado por Feynman [117].

Existem várias alternativas possíveis de expressão para força, desde que qualquer variação linear da densidade possa ser adicionada à equação 4.104, sem alterar o resultado.

Resgatando o problema mais clássico e usual do teorema da força, em que há o movimento do núcleo relativo a todos os elétrons, como mostra o lado esquerdo da Figura 4.6, é mais apropriado em vários cálculos atuais (especialmente os que envolvem núcleo eletrônico) para mover parte da densidade juntamente com o núcleo, como mostra a parte do meio da Figura 4.6.



Fonte: Martin (2004)

Figura 4.6 – Ilustração de dois caminhos para o cálculo de força [98]. Do lado esquerdo, o teorema da força usual dado pela equação 4.104 que acontece se a densidade eletrônica é mantida constante para primeira ordem com o movimento nuclear. A imagem do centro mostra a região de carga movendo rigidamente com o núcleo. A imagem da direita mostra movimento da densidade de carga de uma região para outra.

Como já foi explicado no capítulo anterior, a aplicação de tensão em um dado material muda o espaçamento atômico e, com isso, causa uma deformação. Da mesma forma que a equação 4.102 é a derivada da energia total, uma deformação homogênea sobre a região macroscópica acontecerá por tensão, como já mencionado na equação 3.32. Agora, o tensor de tensão é a derivada da energia total com respeito à deformação

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E^{KS}}{\partial \varepsilon_{ij}}, \quad (4.105)$$

em que i e j são os índices das coordenadas cartesianas. Para passar para as unidades de pressão normalizadas, é preciso dividir pelo volume da célula unitária e mudar o sinal, que indicará compressão ou torção. Os fenômenos de elasticidade são descritos pela relação de tensão-deformação, o que resulta no coeficiente de elasticidade C_{ijkl} já mencionado pela equação 3.35, porém, agora, em termos da energia total do sistema E^{KS} .

Durante a deformação, todos os vetores de posição, incluindo os dos átomos, pontos de rede e obviamente os vetores de rede, mudam de acordo com

$$r'_i = \sum_{j=1}^3 (\delta_{ij} + \varepsilon_{ij}) r_j. \quad (4.106)$$

A forma das funções de base, projetores de Kleinman-Bylander e as densidades atômicas e potenciais não mudam, mas sua origem é deslocada devido a equação 4.106. Dessa equação se obtém

$$\frac{\delta r_k}{\delta \varepsilon_{ij}} = \delta_{ki} r_j \quad (4.107)$$

As mudanças em E^{KS} acontecem devido à mudança de posição dos átomos. Com isso, os cálculos da tensão são quase perfeitamente paralelos às forças atômicas, sendo assim realizados na mesma seção dos códigos no cálculo numérico. Por exemplo,

$$\frac{\partial T_{mn}}{\partial \varepsilon_{jk}} = \frac{\partial T_{mn}}{r_{mn}^i} \frac{r_{mn}^i}{\varepsilon_{jk}} = \frac{\partial T_{mn}}{r_{mn}^j} r_{mn}^k. \quad (4.108)$$

Uma vez que $\partial T_{mn}/r_{mn}^j$ é avaliado para cálculos de força, o mesmo precisa de pouca força extra para também multiplicar esse por r_{mn}^k para a tensão. Igualmente, contribuições de forças, tal como a da equação 4.104, têm obviamente esta mesma contrapartida

$$\sum_{\mu\nu} \rho_{\nu\mu} \langle \phi_\mu | v(\mathbf{r}) | (\nabla_i \phi_\nu) r_j \rangle. \quad (4.109)$$

No entanto, há três exceções para esse paralelismo [108]. O primeiro refere-se à mudança do volume por pontos da rede, ou seja, à transformação Jacobiana dada por 4.106 na integral sobre a célula unitária. Esse Jacobiano é simplesmente δ_{ij} e leva a uma contribuição da tensão

$$\left[\int \left(v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \delta v_{hartree}(\mathbf{r}) \right) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc} \right] \delta_{ij}. \quad (4.110)$$

A contribuição da tensão dentro da energia total pode ser aplicada separadamente para cada energia derivando uma a uma em relação à posição atômica [118]. Esses cálculos são extensos e uma forma simplificada de ver essas contribuições da tensão é a partir da transformação Jacobiana apresentada em 4.110.

A renormalização da densidade necessita que a carga se conserve enquanto o volume muda, dado pelas restrições de ortonormalidade segundo P. Ordejón [119]. A segunda

exceção acontece devido à deformação da rede, a qual causa uma mudança no fator $1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ das integrais de energia de interação elétron-elétron. Essa contribuição aparece no espaço recíproco quando é calculado o potencial de Hartree por transformadas de Fourier (FFT), avaliando as derivadas dos vetores do espaço recíproco com respeito a ε_{ij} . Desde que $G'_i = \sum_j G_j(\delta_{ji} - \varepsilon_{ji})$,

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{ij}} \frac{1}{G^2} = \frac{2G_i G_j}{G^4}. \quad (4.111)$$

Por fim, a terceira contribuição para o cálculo da tensão surge no potencial GGA, na troca do gradiente da densidade deformada $\rho(r) \rightarrow \rho(r')$.

O teorema da força e tensão é uma das ferramentas usadas pelo SIESTA, que permite o estudo de propriedades mecânicas nas estruturas estudadas neste trabalho, possibilitando o cálculo de energia de deformação e o cálculo de deformação devido a uma tensão.

5 Resultados

Os resultados deste trabalho foram obtidos a partir de uma colaboração entre o grupo de estrutura eletrônica do departamento de Física da UFPB e o grupo de física da matéria condensada do departamento de física da UFRN. Para tanto, foram usados dois métodos diferentes de simulação para comparação de resultados. Um dos grupos realizou simulações com o uso do DFT (feito no SIESTA), teorias já citadas anteriormente, e outro o outro grupo realizou simulações com Dinâmica Molecular (feito no LAMMPS). A ideia de obter resultados por técnicas diferentes tem como objetivo, além do comparativo, reforçar as teorias envolvidas em ambas as técnicas e garantir um resultado numérico de maior qualidade, além do que cada técnica ofereceu uma contribuição referente ao tamanho da estrutura. O DFT tem uma boa precisão em seus resultados, porém o custo computacional aumenta rigorosamente com o aumento do número de átomos. Por outro lado, a dinâmica molecular consegue realizar cálculos referentes às propriedades mecânicas com uma grande quantidade de átomos com um custo computacional bem abaixo do utilizado no DFT. A junção dos dois gerou um resultado satisfatório para as propriedades eletrônicas, além das propriedades mecânicas para uma estrutura com muitos átomos. Tal argumento ficará mais claro com a apresentação dos resultados nas seções seguintes.

Para apresentar o resultados, há uma divisão de dois tópicos, nos quais os modelos das estruturas investigadas apresentam uma inversão de nanodomínios. Na primeira estrutura, serão apresentados os resultados obtidos com relação às propriedades mecânicas e eletrônicas de três estruturas de monocamada de BN com nanodomínios circulares de grafeno em que o raio destes nanodomínios aumenta. Na segunda estrutura, há uma inversão na qual, agora, nanodomínios são formados por BN dentro de uma estrutura de grafeno. Tais resultados geraram dois artigos [120, 121], os quais poderão contribuir para a continuidade do estudo de estruturas similares aos já citados.

Neste trabalho, o foco estará nos resultados obtidos usando os cálculos de DFT, no entanto, serão usados os resultados obtidos através de dinâmica molecular para efeitos comparativos. É importante salientar que cálculos como este já foram feitos [49] usando dinâmica molecular para estruturas que apresentam diferentes formatos e tamanhos, cujo objetivo consiste em calcular o módulo de Young e resistência à fratura. Esses autores encontraram, nas folhas dessas estruturas híbridas, um forte comportamento de plasticidade,

assim como um módulo de Young com valores entre o grafeno e o h -BN, os quais podem crescer ou diminuir de acordo com a concentração de cada elemento, ou seja, quanto mais grafeno na estrutura, mais o módulo de Young se aproximará do valor encontrado para o grafeno puro, assim como sua diminuição fará o módulo de Young diminuir até os valores do h -BN. Em um recente trabalho envolvendo cálculos com DFT [122], foi realizado o estudo da estrutura mecânica e eletrônica de uma das estruturas consideradas por Zhao *et al.*, em que uma folha de grafeno apresenta um domínio de h -BN, formando um hexágono, no centro da folha de grafeno. Neste estudo foi investigado o módulo de Young e a variação do gap de energia que acontece com o aumento do estresse aplicado à estrutura. Ambos os estudos foram utilizados como base para iniciar os resultados a seguir.

5.1 Investigando Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de monocamada de BN com nanodomínios de grafeno.

Os resultados apresentados nesta seção são referentes às estruturas de grafeno com nanodomínios de h -BN. As estruturas mostradas na Figura 5.1 apresentam três formas: o grafeno com o domínio B_3N_3 , o grafeno com domínio $B_{12}N_{12}$ e o grafeno com domínio $B_{27}N_{27}$. O domínio de h -BN é praticamente uma ilha circular que aumenta o raio de acordo com o aumento da concentração de BN. O grafeno está formando uma folha quadrada bidimensional de lados $L_x = L_z = L$ (a estrutura se encontra no plano xz) com medidas de $2nm$.

Para valores do número de átomos de B e N nos nanodomínios, será denotado n_B como o número de B e n_N como o número de N. Para este trabalho, todas as estruturas apresentam $n_B = n_N$. Esses valores variarão de 3 a 27. Para o grafeno, a representação será n_C que varia de 154 a 106, segundo a estrutura da Figura 5.1, na qual o número de grafeno diminui de acordo com o aumento do domínio de BN. Para a identificação das estruturas, será usado o comprimento do lado L_i (com i variando de 2 a 100 nm) e a fórmula molecular do domínio B_xN_y , por exemplo, a estrutura com o domínio menor tem uma folha de comprimento $2nm$ com $n_B = n_N = 3$. Logo, essa estrutura será representada como $L_{2nm} - B_3N_3$. Para cada estrutura é possível calcular a fração atômica de h -BN, representado por γ , pela equação:

$$\gamma = \frac{n_B + n_N}{n_T}, \quad (5.1)$$

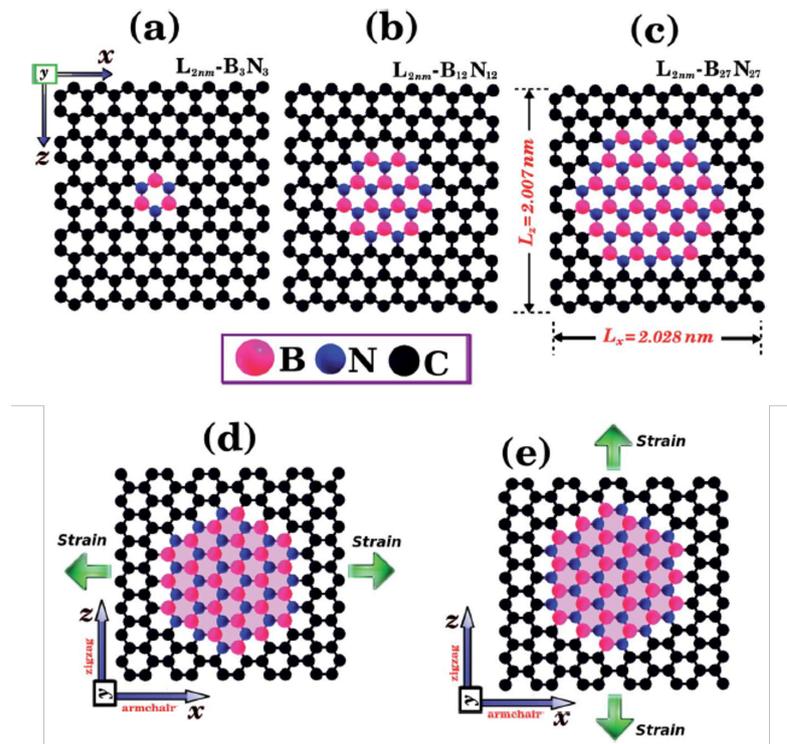


Figura 5.1 – Estrutura investigada usando simulações em DFT e Dinâmica Molecular. São compostas de nanodomínios de *h*-BN embutidos dentro de uma folha quadrada de grafeno, com lados $L = 2nm$. As concentrações grafeno/BN são: (a) 0,04, (b) 0,15 e (c) 0,34. As figuras (d) e (e) foram usadas para ilustrar as direções em que foi aplicada a tensão. Em (d) a tensão foi aplicada nas bordas zigzag e em (e) nas bordas armchair. A palavra "strain" é a forma mais usada para representar a tensão.

sendo n_T o número total de átomos. Na tabela 1, é possível verificar que o valor de γ varia de 0,038 a 0,338, como mostra a tabela 5.1.

Para determinar as propriedades mecânicas das estruturas ilustradas em 5.1, foi aplicada tensão em uma das direções e calculada a deformação, com isso é possível obter uma curva de tensão-deformação. Na técnica de DFT, é possível realizar esses cálculos derivando a energia total. Já para dinâmica molecular são analisadas as forças aplicadas. No processo usado no cálculo de DFT, as coordenadas nas quais cada átomo está posicionado foram convertidas para coordenadas fracionadas, pois assim é possível redefinir novas posições apenas alterando os valores do vetor de rede. Para um primeiro cálculo, escolhendo o eixo x para aplicar a tensão, foi ajustado um aumento de 1% do comprimento inicial. Dessa forma, a estrutura relaxará, reposicionando os átomos até convergir os cálculos. No resultado desse primeiro cálculo, é possível obter o valor da tensão que fez com que a estrutura tenha o aumento de 1% de seu comprimento inicial no eixo x. Isso significa que

houve uma deformação de 1%. Para as demais medidas, foram adicionados mais 1% de deformação repetidamente, até que ocorra a fissura. Após realizar todos os cálculos ponto a ponto, é possível construir uma curva de tensão-deformação. Para obter uma medida mais eficiente da transição entre a deformação elástica e plástica, é preciso calcular o máximo de ponto possível ao redor desta transição. Essa precisão resultará em um valor do módulo de Young mais preciso. Esta técnica para obtenção das propriedades mecânicas foi realizada nas duas direções que correspondem aos dois diferentes tipos de borda: Armchair e Zigzag.

Todos os cálculos de primeiros princípios baseados pelo DFT [87] foram implementados pelo código SIESTA [123, 108]. A energia de troca-correlação é expressa dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA) [101] na forma do funcional Perdew-Burker-Ernzerhof (PBE). Foi usado o conjunto de bases duplo- ζ polarizado (DZP), com núcleos eletrônicos descritos pelo pseudopotencial de norma conservada de Troullier-Martins na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [107, 105]. A otimização das posições atômicas foi permitida até que a força produzida para cada átomo fosse menor que $0,1 \text{ eV}/\text{\AA}$. O critério de convergência foi adotado quando a auto-consistência é alcançada. A diferença máxima entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz densidade, no campo cíclico de auto-consistência, é menor que 10^{-4} eV . A densidade de carga foi representado no espaço real por um valor de corte de 150 Ry para integração de rede. A zona de Brillouin foi escolhida usando uma malha de pontos- k $10 \times 1 \times 10$ dentro do esquema *Monkhorst and Pack*. Foi adotada uma célula unitária retangular. Quando aplicado o tensor de tensão para uma direção, condições de contorno periódicos são impostas na outra direção. Em outras palavras, aplicado-se uma tensão no eixo x, o mesmo aumentará seu comprimento enquanto o comprimento no eixo z vai diminuindo; similar ao que foi mostrado na Figura 3.1. Foi adicionado um vácuo de 100 \AA ao longo da direção y para evitar interações com planos vizinhos.

Esta técnica de aplicação de tensão é bem representada na equação equação 3.40, que são justamente as informações de entrada aceito pelo SIESTA. Usando como exemplo uma deformação no eixo xx, será necessário deixar esse valor fixo, pois a deformação é definida como um parâmetro de entrada. Por exemplo, para uma deformação de 1%, será necessário adicionar 1% no vetor de rede que representa o eixo x; logo, o valor xx é um valor fixo. Outros valores que precisam ser fixados no código são os que estão no eixo y, como o yy, yz e xy, pois nessas coordenadas, foi definido o vácuo e nenhuma interação ocorrerá. Os valores que estarão aptos à relação serão os zz e zx. Essas informações como entrada

do código deformarão a estrutura até o ponto xx definido e irá reduzir os comprimento relacionados ao eixo z . Um valor de tensão é obtido no arquivo de saída após o programa ter finalizado, o qual representa a tensão necessária para obter a deformação definida na entrada.

Para todas as estruturas da Figura 5.1, foi obtida uma curva de tensão-deformação referente às tensões aplicadas nas direções das bordas zigzag e armchair. Após a obtenção das curvas, foi feita uma regressão linear para identificar a região linear da curva. A inclinação da reta determina o módulo de Young (Y) de cada estrutura. A Tabela 5.1, além dos valores do módulo de Young para cada estrutura, também apresenta os valores da última deformação antes da fissura, assim como a tensão que foi aplicada neste momento. Para efeitos comparativos, também estão medidas realizadas usando a técnica de dinâmica molecular.

	L(nm)	γ	Armchair Y(GPa)	Zigzag Y(GPa)	Armchair σ (GPa) [ε]	Zigzag σ (GPa) [ε]
DFT						
$L_{2nm} - B_3N_3$	2	0,038	843,4	873,8	109,3 [0,22]	96,7 [0,17]
$L_{2nm} - B_{12}N_{12}$	2	0,150	837,3	857,0	105,4 [0,22]	94,1 [0,17]
$L_{2nm} - B_{27}N_{27}$	2	0,338	820,4	810,4	101,1 [0,21]	86,1 [0,14]
DM						
$L_{2nm} - B_3N_3$	2	0,038	956,97	948,50	115,2 [0,19]	107,8 [0,17]
$L_{2nm} - B_{12}N_{12}$	2	0,150	912,59	913,61	101,6 [0,16]	100,7 [0,16]
$L_{2nm} - B_{27}N_{27}$	2	0,338	869,61	856,82	101,5 [0,17]	94,6 [0,15]

Tabela 5.1 – Cálculos das propriedades mecânicas das estruturas ilustradas na Figura 5.1. L é o comprimento dos lados, γ é a fração atômica de BN, Y é o módulo de Young, σ é a tensão aplicada e ε a última deformação antes da fratura. O termo DFT representa a teoria do funcional da densidade e o DM a dinâmica molecular.

Os valores apresentados na Tabela 5.1 são referentes às curvas de tensão deformação apresentadas na Figura 5.2. Nestes gráficos, estão presentes as medidas realizadas tanto com DFT (a linha pontilhada) quanto com dinâmica molecular (a linha contínua). Note que, para todos os casos, a resposta da tensão é praticamente linear para valores de deformação entre 0 e 0,04 (ou 4%), a qual corresponde à região de deformação elástica. Estes casos estão destacados na região azul claro do gráfico. Na região acima de 4%, quanto maior a tensão, mais a curva perde a linearidade. A fratura ocorre entre 14% e 22%, correspondendo ao último ponto, no caso do DFT, e à queda brusca da linha no caso da dinâmica molecular. É possível observar uma boa concordância nos resultados

referentes à região linear, formados por DFT e dinâmica molecular, apenas comparando as linhas. O mesmo não ocorre com o aumento da deformação na região de deformação plástica, pois há uma pequena diferença entre as linhas do DFT e dinâmica molecular. Tais diferenças são poucas, considerando a tensão na direção da borda zigzag, porém, com uma maior discrepância na direção armchair, observando o gráfico, é possível ver que a fratura ocorre primeiramente na linha feita por dinâmica molecular. Essa diferença ocorre devido à diferença de metodologia aplicada pelo DFT e dinâmica molecular, pois, neste trabalho, foi considerada a temperatura zero; além disso, os caminhos para os cálculos são distintos para cada técnica. Finalmente, é possível verificar um resultado satisfatório para ambas as técnicas, que são similares a resultados apresentados em outras literaturas sobre materiais 2D [9, 11].

Comparando os resultados obtidos para as direções zigzag e armchair, é possível observar que a estrutura híbrida estudada é fracamente anisotrópica, com módulo de Young e resistência à tensão variando de 2,4% e 12,5%, respectivamente. Esta anisotropia nas propriedades mecânicas já foi reportada tanto para o *h*-BN quanto para o grafeno [124, 125]. No caso do grafeno, este comportamento é atribuído à estrutura hexagonal da célula unitária. Os resultados também mostram que o módulo de Young (Y) e a resistência à tensão (σ) decrescem com o aumento da concentração de **h**-BN, independentemente da direção onde foi aplicada a tensão. Esses resultados estão bem apresentados no trabalho feito por Zhao *et al.*[49] e em Azevedo e Kaschny [122]. Além disso, os resultados obtidos mostram que o módulo de Young e a resistência à tensão têm valores intermediários entre uma estrutura apenas de grafeno e estruturas de *h*-BN [9, 10, 26]. Comparando com resultados da literatura, o resultado deste trabalho revela uma resistência à tensão de aproximadamente 22,2% menor do que a do grafeno (130 GPa) e 23,6% maior do que a do *h*-BN (70,5 GPa).

Os cálculos feitos por DFT mostram que a tensão aplicada nas três estruturas atinge o máximo para deformações 21% na direção da borda armchair e 15% na direção da borda zigzag. Para valores maiores, o material é fraturado, como mostra a Figura 5.3. Nesse momento, os cálculos do DFT ficam incapazes de convergir. Observando a fratura obtida, é possível ver que o padrão de fratura depende da direção de onde se aplica a tensão. Na deformação feita na direção zigzag, é possível observar que o material foi partido ao meio independente da concentração grafeno/BN. Por outro lado, para deformações na direção armchair, é possível observar múltiplas fraturas na diagonal até próximo ao centro.

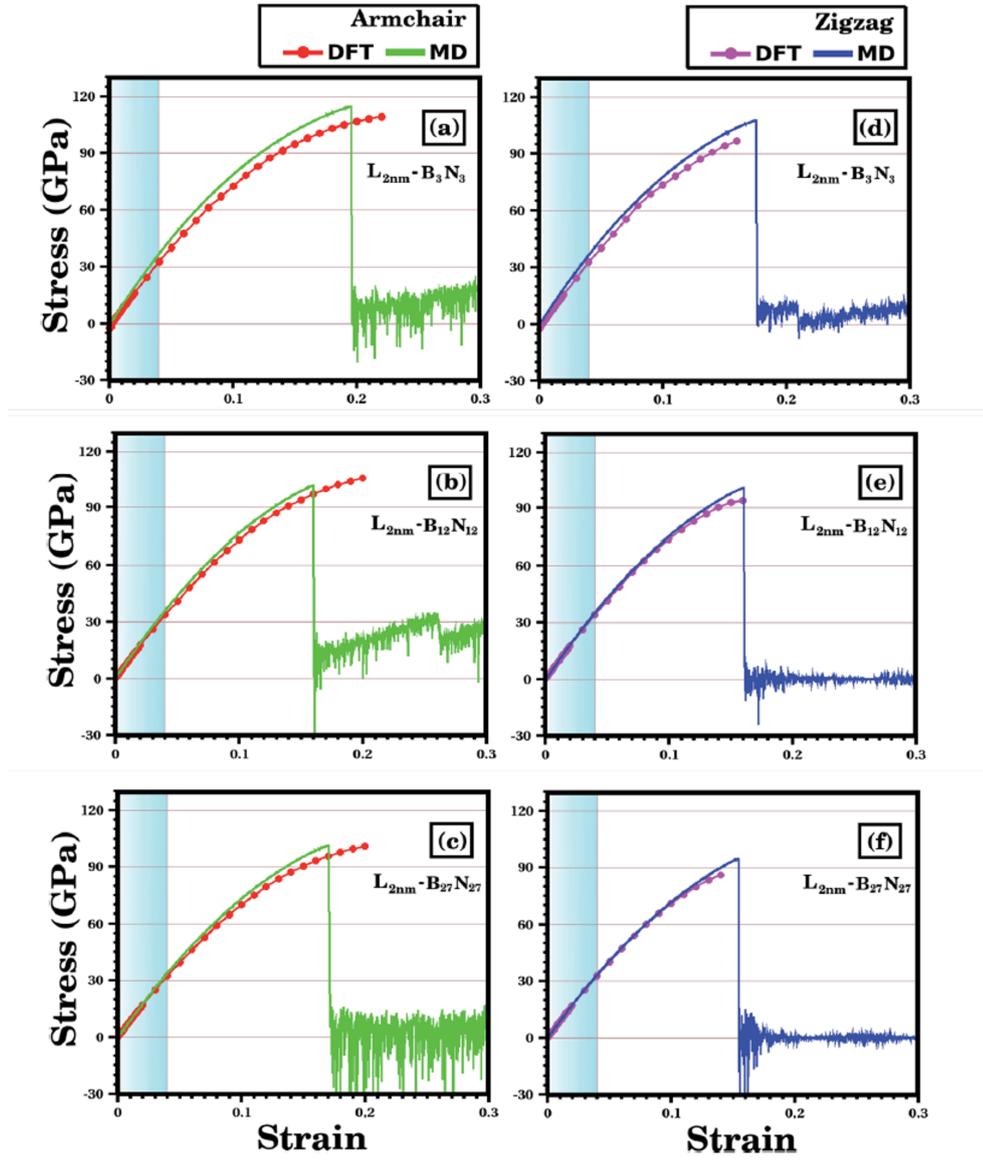


Figura 5.2 – Curvas de tensão-deformação obtidas através de simulações por DFT e Dinâmica Molecular para as estruturas apresentadas na Figura 5.1. Nos gráficos (a)-(c) a tensão foi aplicada na direção da borda armchair, enquanto (d)-(f) a tensão foi aplicada na direção da borda zigzag. Os resultados obtidos por DFT estão representados pelas linhas pontilhadas, enquanto a linha contínua representa os resultados obtidos por dinâmica molecular. A região azul clara do gráfico corresponde à região de deformação elástica.

A energia de deformação é outro tipo de resultado que também pode ser obtido através do cálculo de DFT. Usando a seguinte equação

$$E_s = E - E_0, \quad (5.2)$$

em que E_s é a energia de deformação e E e E_0 são as energias totais calculadas para a estrutura após a deformação e a estrutura sem nenhuma deformação, respectivamente.

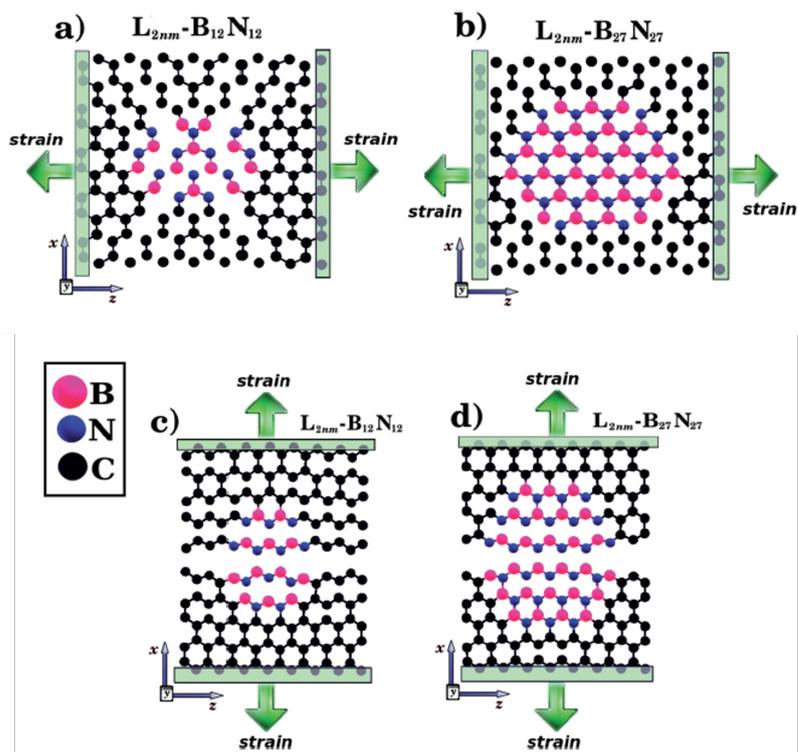


Figura 5.3 – Imagem do momento da fratura feita por simulação por DFT. A figura apresenta os padrões de fratura obtidos para $L_{2nm} - B_{12}N_{12}$ e $L_{2nm} - B_{27}N_{27}$. As deformações foram aplicadas nas bordas armchair (a) e (b) e nas bordas zigzag (c) e (d).

Esses valores de energia podem ser obtidos no arquivo de saída do SIESTA após a realização dos cálculos. Foi visto no Capítulo 5 sobre a formulação da energia de deformação, segundo a Lei de Hooke, a qual considera que a energia de deformação cresce em função da deformação quadraticamente. Desta forma, era esperado que os resultados formados pela Equação 5.2 resultassem em uma variação da forma quadrática. O resultado para as medidas nas três estruturas, tanto para zigzag quanto para armchair, está apresentado na Figura 5.4.

A diferença dos resultados apresentados por DFT e dinâmica molecular é de aproximadamente 10%. No entanto as simulações mostraram que a resistência à tensão dessas estruturas é em torno de 27,3% menor que os resultados do grafeno (130 GPa) e 34,1% maior do que os valores para o h-BN (70,5 GPa).

Simulações usando DFT fornecem a possibilidade de estudar propriedades eletrônicas. Para as estruturas analisadas nesta seção, foram realizadas simulações para obter as bandas de energia, assim como o gap de energia formado entre a camada de valência e a camada de condução para cada estrutura.

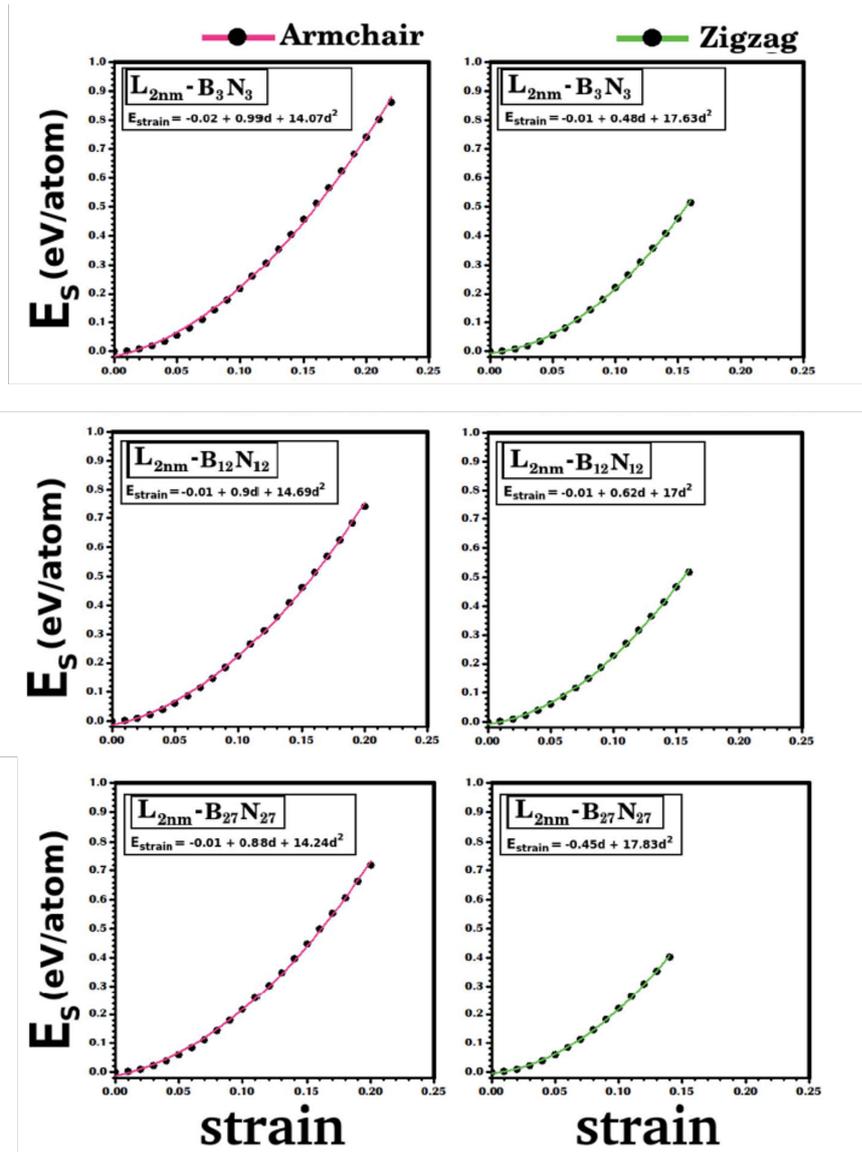


Figura 5.4 – Energia de deformação (E_{strain}) plotada em função da deformação (nesta figura está representada por d) para as estruturas da Figura 5.1. Os resultados para deformação na direção armchair estão na coluna da esquerda, enquanto os da deformação na direção zigzag estão na coluna da direita. Os pontos em preto correspondem à energia calculada para cada deformação e a linha que passa por todos os pontos forma a curva de tendência dos pontos. A equação da regressão polinomial quadrática que forma as curvas de tendências de todos os gráficos está apresentada na parte superior de cada gráfico correspondente.

Como já foi citado nas propriedades mecânicas, as estruturas da Figura 5.1 tem resistência à tensão com valores que intermedeiam entre uma estrutura de grafeno e uma estrutura de h -BN. O mesmo ocorre para as propriedades eletrônicas, sabendo que o grafeno é um material condutor e o h -BN é um material isolante, uma estrutura híbrida de BCN torna o material semiconductor. Logo, haverá gap de energia entre as camadas de valência e condução. As simulações feitas no SIESTA fornecem um arquivo de saída, no

qual as informações referentes às bandas de energias estão contidas. Logo, é possível obter a energia de Fermi, assim como uma análise gráfica que possibilita medir o intervalo vazio entre a última linha de energia da camada de valência e a primeira linha de energia da camada de condução. A Figura 5.5 apresenta os gráficos referentes às bandas de energia, assim como o intervalo de energia entre as camadas. Perceba que o gap de energia aumenta com crescimento do domínio de BN. Lembrando que o grafeno sozinho é um material condutor, a dopagem de um elemento isolante faz com que apareça um pequeno gap de energia, tornando o material semiconductor. O aumento dessa dopagem faz com que o gap aumente, como mostra a tabela Z. Se a estrutura for dopada até o momento em que o BN esteja em maior quantidade, há uma tendência do material se tornar isolante. A vantagem de uma estrutura híbrida como a BCN é ter a possibilidade de obter uma estrutura semicondutora em que o gap dependerá da quantidade de cada elemento na estrutura, possibilitando assim estruturas que podem ser usadas como dispositivos eletrônicos. Suas características dependerão apenas da quantidade de grafeno e **h**-BN em sua estrutura.

A Figura 5.5 apresenta apenas as bandas de energia com a estrutura relaxada, com ausência de tensão. Simulações sobre as propriedades mecânicas para cada deformação também foram obtidas, como mostra o gráfico da Figura 5.6. O gap de energia referente à deformação foi calculado para tensão aplicada em ambas as bordas, armchair e zigzag. Analisando cada gráfico, é possível observar que existe uma boa diferença entre as energias de gap para cada estrutura, o que já era de se esperar, mas também uma diferença considerável entre os gráficos calculados para o armchair e zigzag. Perceba que, no caso do zigzag, o gap de energia aparenta ser mais estável do que a do armchair. No caso do armchair, é possível perceber um aumento do gap na região de deformação elástica, seguido de um decaimento na região de deformação plástica.

$L_{2nm} - B_3N_3$	$L_{2nm} - B_{12}N_{12}$	$L_{2nm} - B_{27}N_{27}$
0,08 eV	0,29 eV	0,56 eV

Tabela 5.2 – Tabela com os valores da energia de gap referentes à Figura 5.5. Esses resultados apresentam o gap de energia na ausência de tensão e deformação.

A conclusão referente aos resultados da Figura 5.6 ainda é inconsistente, pois houve uma divergência de resultados em relação aos resultados encontrados em Azevedo e Kaschny [122], para os quais a estrutura $L_{2nm} - B_3N_3$ apresentou valores numéricos distintos, mesmo usando a mesma técnica e o mesmo software. Existe a possibilidade desta divergência estar

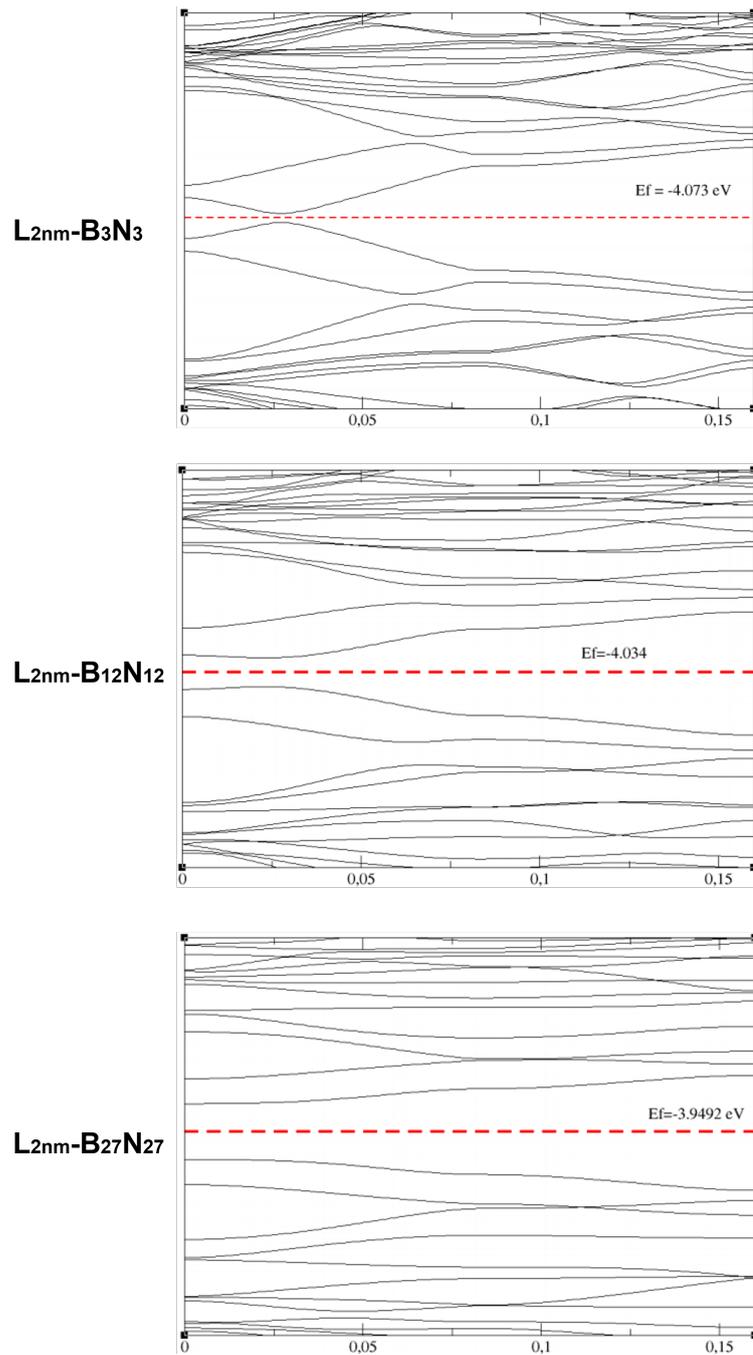


Figura 5.5 – Gráficos de energia de bandas para as 3 estruturas da Figura 5.1. A linha vermelha marca a energia de Fermi com seu valor numérico $E_f = -4,073eV$, $E_f = -4,034eV$ e $E_f = -3,9492eV$ para cada estrutura identificada na figura. A região abaixo da energia de Fermi representa a camada de valência e a região acima a camada de condução.

ligada ao número de pontos-k que foram usados na simulação. A quantidade de pontos-k pode estar relacionada à precisão nos resultados referentes às bandas, lembrando que as simulações em DFT subestimam os valores de gap, apresentando resultados que diferem dos resultados experimentais, porém para um gap muito pequeno. Como foi o caso da

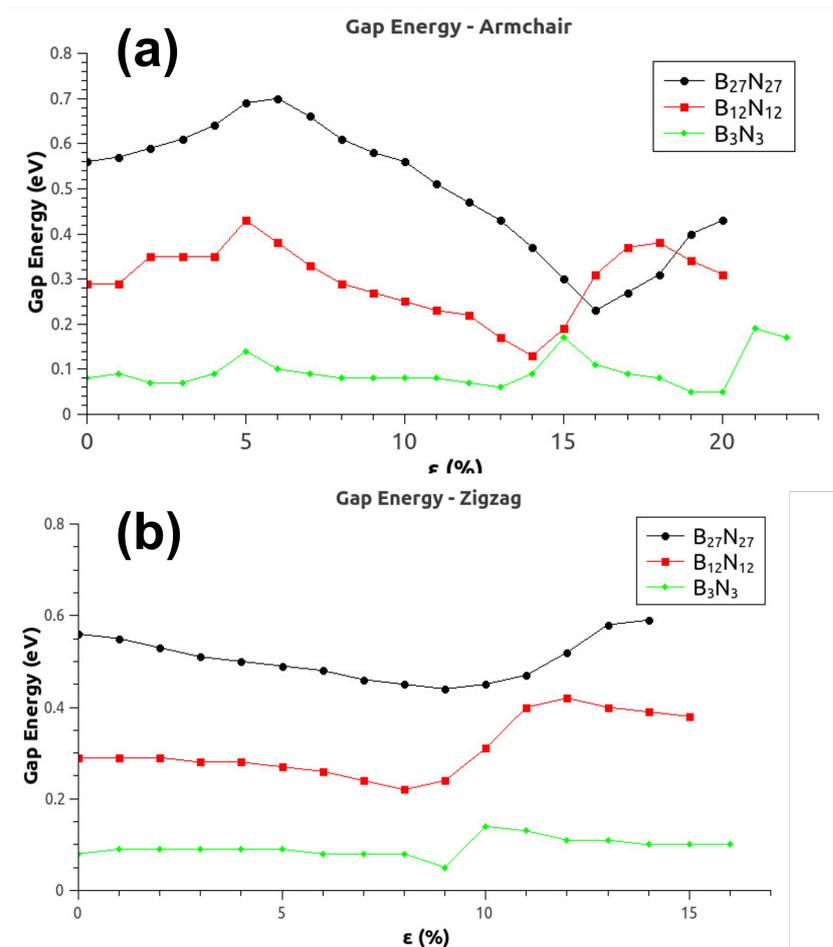


Figura 5.6 – Gráficos de energia de gap em função da deformação. Em (a) está o gráfico referente à tensão aplicada na borda armchair e em (b) está o gráfico referente à tensão aplicada na borda zigzag. A deformação elástica acontece no intervalo de 0 a 5%. Logo após, a estrutura apresenta deformação plástica.

estrutura $L_{2nm} - B_3N_3$, a diferença de valores pode ser mais imprecisa. Esses resultados referentes às propriedades eletrônicas serão melhor explorados em trabalhos futuros.

5.2 Investigando Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de monocamada de Grafeno com nanodomínios de BN.

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes à estrutura de h -BN com nanodomínios de grafeno, que nada mais são do que o inverso da estrutura estudada na seção anterior, usando os mesmos métodos. Mais uma vez, os resultados aqui apresentados, foram obtidos técnica de DFT e dinâmica molecular. A segunda técnica é usada com fins comparativos.

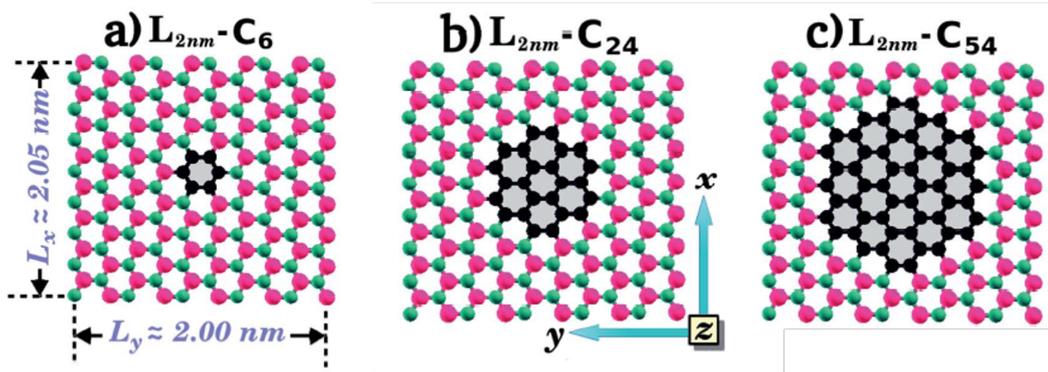


Figura 5.7 – As estruturas estudadas usando simulações em DFT e dinâmica molecular formadas por uma folha de *h*-BN com nanodomínios de grafeno. As estruturas formam quadrados de lados aproximadamente de $L = 2nm$. Os valores da fração atômica de grafeno (γ) são de (a) 0,04, (b) 0,15 e (c) 0,34. As esferas de cor preta representam os átomos de C, as de cores vermelhas os átomos de B e as de cores verde os átomos de N.

Como é possível ver na Figura 5.7, agora as estruturas são folhas de **h**-BN com nanodomínios de grafeno com 3 tamanhos diferentes. Para estas simulações, foram consideradas estruturas com a forma quadrada, ou seja, com $L_x = L_y = L$, em que a folha bidimensional estará relaxada nas coordenadas x e y , com a coordenada z tendo ausência de interações com vizinhos. O comprimento dos lados das estruturas está variando de 2 a 50 nm. As estruturas foram criadas a partir da recolocação de um simples hexágono formado por átomos de C no centro da folha, substituindo os átomos de B e N. Para o primeiro caso, foi obtida uma estrutura de $L = 2nm$ com um hexágono de grafeno no centro da folha de **h**-BN. Será denominado o número de átomos de carbono no nanodomínio de grafeno por n_C , os quais, nas três estruturas estudadas, estão na concentração de 6, 24 e 54. Para a identificação de cada estrutura, foi usada a nomenclatura $L_j - C_x$, em que j representa o valor numérico do comprimento do lado da estrutura e x a quantidade de átomos de carbono. Por exemplo, a primeira estrutura da Figura 5.7 é nomeada de $L_{2nm} - C_6$, a qual representa uma estrutura de lado 2 nm com um nanodomínio de 6 carbonos. Adicionalmente, para cada estrutura, assim como na seção anterior, é calculada a fração atômica de grafeno (γ), dando por

$$\gamma = \frac{n_C}{n_T}, \quad (5.3)$$

em que n_T é o número total de átomos. Para as estruturas nas quais foram realizadas simulações com DFT, o valor de γ variam de 0,04 a 0,34.

Os cálculos de primeiros princípios com base em DFT, implementados pelo código SIESTA, seguem as mesmas características já citadas na seção anterior: Pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins na forma fatorizada de Kleinman-Bylander, bases polarizadas duplo- ζ (DZP), energia de troca e correlação GGA na forma PBE, geometria totalmente relaxada com forças residuais menores que $0,1 \text{ eV}/\text{\AA}$, malha de corte de 150 Ry, zona de Brillouin usando uma rede de $10 \times 10 \times 1$ pontos-k dentro do esquema *Monkhorst and Pack* e um ciclo de auto consistência com diferença máxima entre saída e entrada de cada elemento da matriz densidade menor que 10^{-4} eV . Foi adotada uma célula unitária retangular e impostas condições de contorno periódicas. Uma região de vácuo de 100 \AA foi adicionada ao longo da direção z para evitar interações com outras monocamadas.

Os cálculos para o estudo das propriedades mecânicas foram realizado por simulações em DFT e simulação usando dinâmica molecular, a partir das quais será possível comparar ambos os resultados com fins de ter resultados mais consistentes. As propriedades eletrônicas foram calculadas apenas por simulações em DFT. As metodologias para encontrar as curvas de tensão-deformação são exatamente as mesmas usadas para a estrutura apresentada na seção anterior, na qual foi aplicada tensão nas bordas armchair e zigzag, como mostra a Figura 5.8. Os cálculos usando dinâmica molecular mostraram boa concordância com resultados experimentais feitos com grafeno [25]. Por outro lado, para o *h*-BN, os resultados prescrevem um baixo módulo de Young e uma maior resistência à tração comparado com resultados experimentais [10]. No entanto, os resultados demonstraram ser consistentes para investigações teóricas [28]. O fato de usar dinâmica molecular para comparar os resultados com os já demonstrados na literatura ocorreu devido ao processo computacional ser mais rápido do que os feitos em DFT. Uma vez demonstrado na seção anterior que os métodos de DFT e dinâmica molecular apresentam uma boa similaridade nos resultados, torna-se viável o uso de dinâmica molecular para certas comparações de resultado.

Para as propriedades eletrônicas foram obtidas mais informações que na seção anterior. Além do gráfico do gap em relação à deformação, foram obtidas informações sobre a densidade de estados projetados (PDOS) e densidade de estados local (LDOS) [121].

As análises das propriedades mecânicas foram feitas nas estruturas $L_{2nm} - C_6$, $L_{2nm} - C_{24}$ e $L_{2nm} - C_{54}$. Para cada estrutura, foram obtidas curvas de tensão deformação em ambas as direções armchair e zigzag, como mostram os gráficos da Figura 5.9. Na área verde dos gráficos estão as regiões de deformação elástica de cada estrutura. Já na

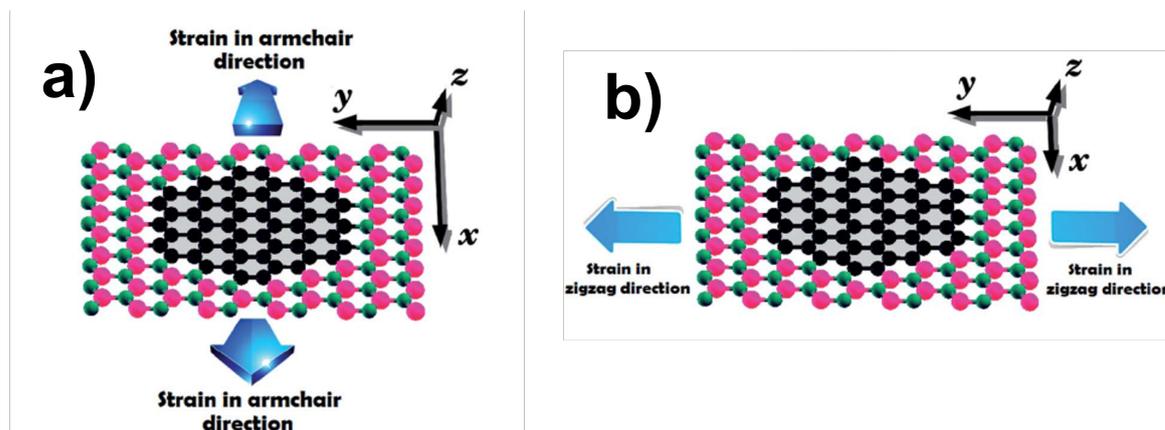


Figura 5.8 – As direções cujo tensão foi aplicada. em (a) a tensão foi aplicada na direção armchair e em (b) na direção zigzag.

área branca dos gráficos estão as regiões de deformação plástica. As deformações elásticas ocorrem em média entre 0 e 0,05 (5%). No gráfico, é possível observar duas curvas: as curvas em vermelho, que estão pontilhadas, representam as curvas de tensão deformação feitas com simulação em DFT; já as linhas de cor azul representam as curvas de tensão deformação feitas com simulação em dinâmica molecular. Observe que os resultados em ambas as técnicas estão em concordância, mostrando, mais uma vez, que ambas as técnicas produzem resultados similares, uma vez que os parâmetros utilizados para simulações em dinâmica molecular foram parametrizados para reproduzir os resultados dos cálculos em DFT [126]. Como consequência, as diferenças entre os módulos de Young obtidos em ambas as técnicas são de apenas 10%, como é possível analisar na Figura 5.10.

	L(nm)	γ	Armchair Y(GPa)	Zigzag Y(GPa)	Armchair σ (GPa) [ε]	Zigzag σ (GPa) [ε]
DFT						
$L_{2nm} - C_6$	2	0,04	771,2	762,8	97,53 [0,22]	81,77 [0,19]
$L_{2nm} - C_{24}$	2	0,15	781,8	778,9	94,00 [0,19]	85,13 [0,16]
$L_{2nm} - C_{54}$	2	0,34	818,4	799,4	94,92 [0,19]	85,59 [0,15]
DM						
$L_{2nm} - C_6$	2	0,04	717,5	712,2	104,5 [0,19]	89,9 [0,17]
$L_{2nm} - C_{24}$	2	0,15	744,5	729,6	96,5 [0,16]	85,1 [0,16]
$L_{2nm} - C_{54}$	2	0,34	790,3	767,6	92,9 [0,17]	80,6 [0,15]

Tabela 5.3 – Cálculos das propriedades mecânicas das estruturas ilustradas na Figura 5.7. L é o comprimento dos lados, γ é a fração atômica de BN, Y é o módulo de Young, σ é a tensão aplicada e ε a última deformação antes da fratura. O termo DFT representa a teoria do funcional da densidade e o DM a dinâmica molecular.

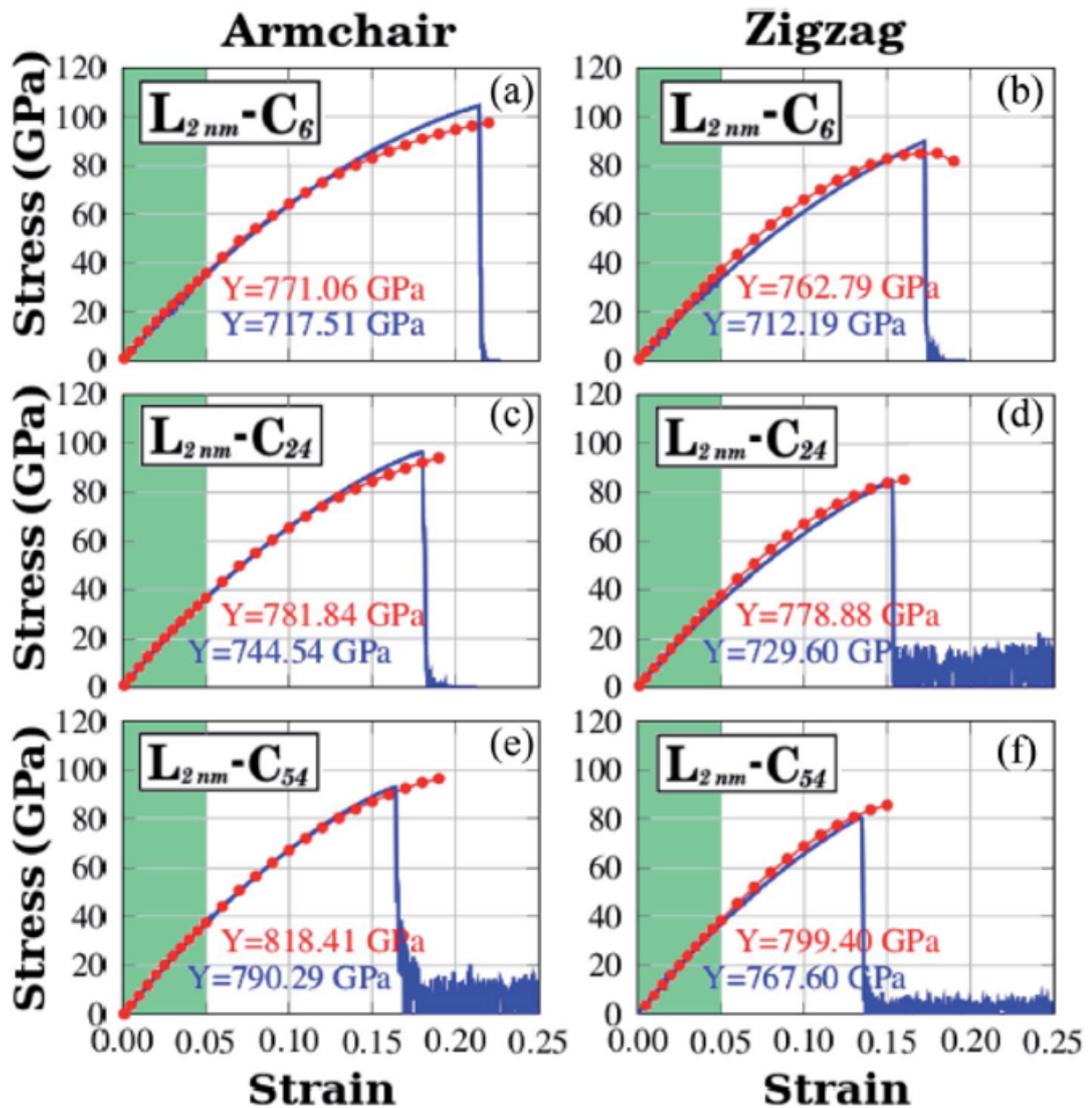


Figura 5.9 – As direções cuja tensão foi aplicada. Em (a) a tensão foi aplicada na direção armchair e em (b) na direção zigzag.

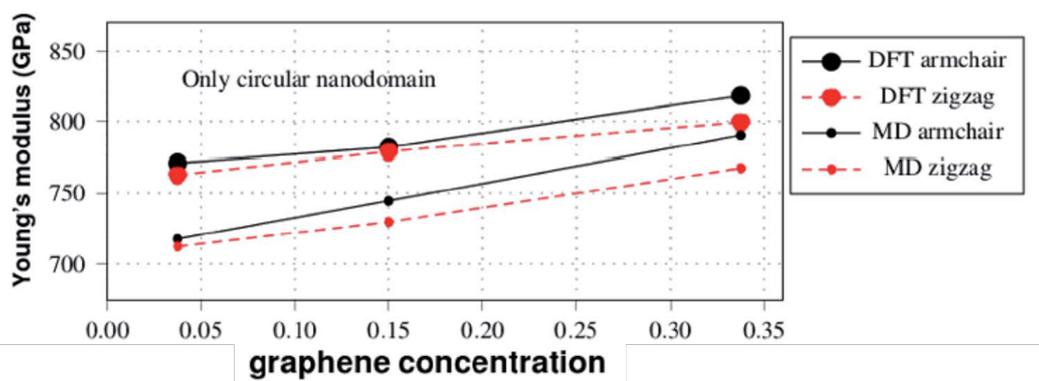


Figura 5.10 – Gráfico que apresenta o resultado do módulo de Young pela concentração de grafeno para as estruturas da Figura 5.7 para DFT e dinâmica molecular.

Foi encontrada uma relação não linear entre a tensão deformação para altos valores de deformação, embora não tenha ocorrido um rearranjo atômico, o que indicaria deformações permanentes. Analisando o gráfico, também é possível ver que na região não linear, em ambas as linhas, há uma certa disparidade, principalmente próximo à região de fratura, no entanto, é uma diferença pequena. Essa diferença ocorre possivelmente pela diferença de temperatura que é imposta em ambas as técnicas. No DFT, a simulação é feita a temperatura zero, enquanto em dinâmica molecular a temperatura é diferente de zero. A fratura do material ocorre entre 15% e 22% de deformação. Para ambos os resultados, a resistência à deformação é maior quando aplicada tensão na direção armchair e menor quando aplicada tensão na direção zigzag. As curvas obtidas na Figura 5.9 se assimilam a outras curvas reportadas na literatura [49, 122, 122, 127, 120].

Entrando em maior detalhe do cálculo feito com DFT, o módulo de Young (Y) e o tensor de tensão (σ) para as três estruturas analisadas da Figura 5.7 estão presentes na tabela 5.3. Comparando os resultados obtidos para tensão aplicada na direção armchair e zigzag, foi obtida uma propriedade mecânica de folhas híbridas que são fracamente anisotrópicas, com diferença de $\sim 2\%$ para Y e $\sim 10\%$ para σ . Esse tipo de comportamento também foi observado no h -BN, no grafeno e em estruturas de h -BCN, desde que essa anisotropia fraca seja relacionada a estruturas hexagonais da célula unitária. Os resultados encontrados na tabela 5.3 também mostram que os valores do módulo de Young aumentam com o crescimento da concentração de grafeno, independente da direção de deformação. Por outro lado, não há uma relação conclusiva entre a resistência à tensão e a deformação limite (antes da fratura) com o número de C. Esses resultados estão de acordo com outros envolvendo folhas de h -BN, nas quais foram encontrados módulos de Young para alta concentração de grafeno [49, 122, 120]. Após o valor máximo de deformação, que ocorre em 21% na direção armchair e 15% na direção zigzag, ocorre a fratura, como mostra a Figura 5.11.

Em relação aos padrões de fratura obtidos, é possível verificar uma similaridade para ambas as direções. As ligações são inicialmente quebradas nas proximidades do nanodomínio; depois, a fratura propaga-se perpendicularmente a direção da deformação. Neste processo, as ligações C-B, C-N e B-N são quebradas enquanto os domínios de grafeno permanecem intactos. Após a fratura, os cálculos de DFT deixam de convergir, indicando assim a quebra da estrutura.

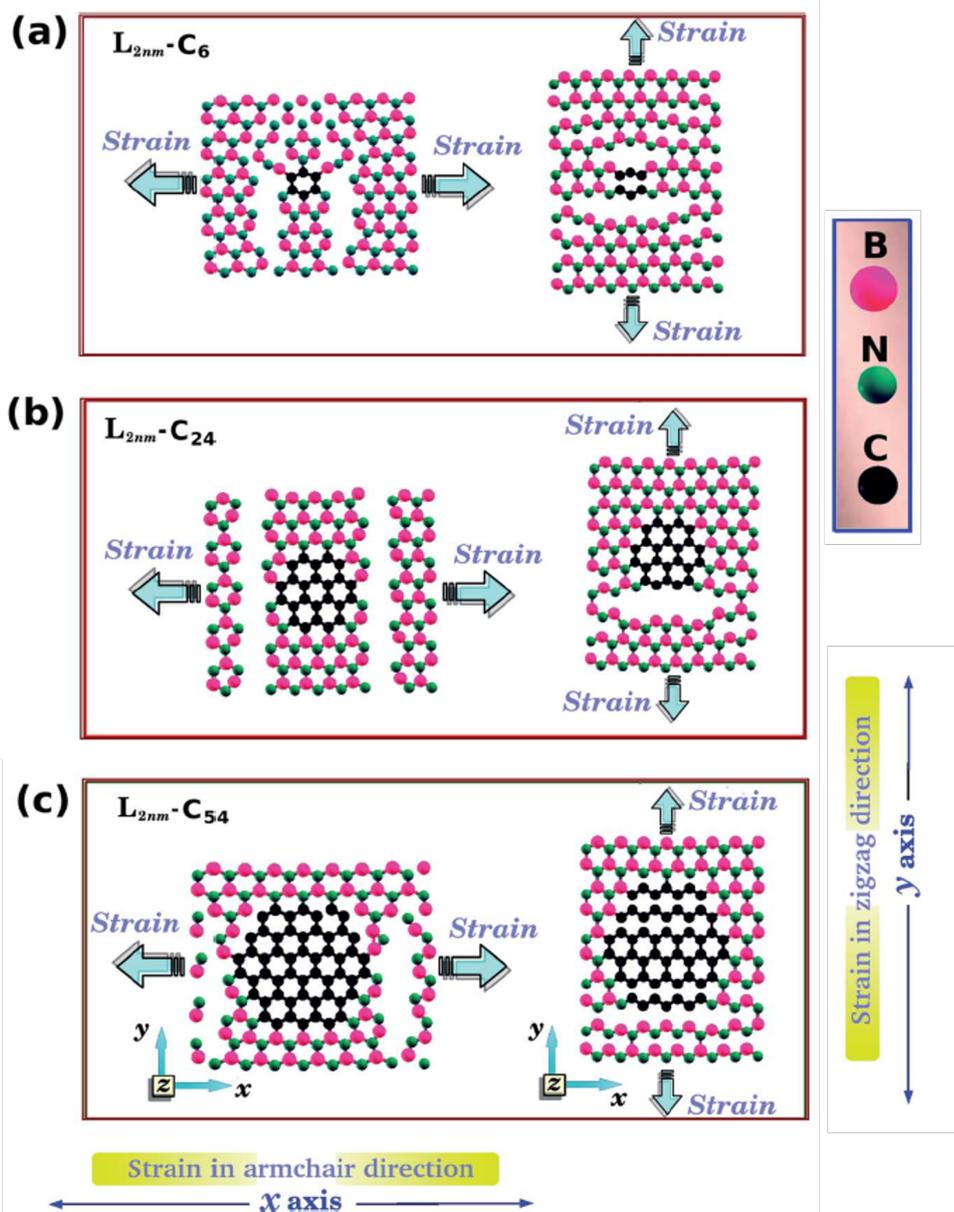


Figura 5.11 – Imagem do momento em que o cálculo de DFT deixa de convergir e é obtido um padrão de fratura para as três estruturas analisadas da Figura 5.7. As setas nas figuras indicam as direções em que a tensão foi aplicada.

Para as propriedades eletrônicas das estruturas da Figura 5.7, foram realizados cálculos para análise nas bandas de energia com o objetivo de verificar o comportamento do gap de energia (E_g) em função da deformação em ambas as direções armchair e zigzag, como mostra a Figura 5.12. Esses valores foram calculados a partir da estrutura eletrônica de bandas com 100 pontos-k ao longo das direções $\Gamma - X - Z$. Na ausência de deformação, a energia do gap é a mesma para ambas as direções. Como é de se esperar, neste caso, os valores do gap para $L_{2nm} - C_6$, $L_{2nm} - C_{24}$ e $L_{2nm} - C_{54}$ são de 3,52 eV, 2,27 eV e 1,156 eV, respectivamente. Comparando o menor nanodomínio de grafeno com

os demais, foi encontrado um declínio no gap de energia de 35,5% para $L_{2nm} - C_{24}$ e 55,7% para $L_{2nm} - C_{54}$. Essa redução do gap de energia que acontece devido ao aumento da concentração de grafeno está de acordo com resultados encontrados por Manna *et al.* [31] e Azevedo *et al.* [33]. A Figura 5.13 apresenta os resultados das densidades de estados projetados (PDOS) para alguns valores de deformações selecionados na estruturas $L_{2nm} - C_{24}$. Com os resultados da PDOS, foi possível inferir que os estados eletrônicos próximos da energia de Fermi E_f são, em geral, associados aos átomos de C. Por outro lado, os átomos de B e N contribuem para o estado eletrônico das camadas de condução e valência, respectivamente. Em acordo com a PDOS, a densidade de estados localizados (LDOS); com resultados também apresentados na Figura 5.13, revelam que o fundo da camada de condução e o topo da camada de valência estão associados aos orbitais p_z dos átomos de C. Esses resultados são características comuns de nanoestruturas híbridas com estequiometria $B_xC_yN_z$. [14, 32, 33].

DFT	Armchair 5% E_g (eV)	Armchair 10% E_g (eV)	Zigzag 5% E_g (eV)	Zigzag 10% E_g (eV)
$L_{2nm} - C_6$	3,25 (7,67%)	3,00 (14,8%)	3,28 (6,82%)	3,02 (14,2%)
$L_{2nm} - C_{24}$	2,00 (11,9%)	1,72 (24,2%)	2,01 (11,5%)	1,76 (22,5%)
$L_{2nm} - C_{54}$	1,32 (15,4%)	1,09 (30,1%)	1,35 (13,5%)	1,12 (28,2%)

Tabela 5.4 – Gap da banda eletrônica (E_g) das estruturas ilustradas na Figura 5.7 para alguns valores selecionados. Os números em parêntese correspondem à variação do percentual relativo ao valor inicial.

Em geral, foi observado que o gap de energia diminuiu gradualmente com o aumento da deformação, exceto no caso $L_{2nm} - C_6$ para deformações $> 16\%$, a partir do qual foi analisado um declínio menos acentuado. A discussão sobre essa variação da energia de gap em função da deformação será concentrada para deformação abaixo de 15%, pois valores próximos da fratura podem se tornar imprecisos para algumas estruturas. É perceptível, na Figura 5.12, que a energia de gap decai um pouco mais quando a tensão está aplicada na direção armchair. Além disso, foi observado que o gap de energia das estruturas consideradas varia fracamente ou moderadamente com a deformação. Esses resultados podem ser melhor vistos na Tabela 5.4, na qual estão presentes os valores referentes às energias de banda e a variação percentual para alguns valores de deformação selecionados. Com esses resultados, é possível observar que os valores da energia de gap tornaram-se mais sensíveis à deformação com o aumento da fração de grafeno na folha híbrida. A variação de gap relativamente pequena para estruturas com alta concentração de h -BN é esperada,

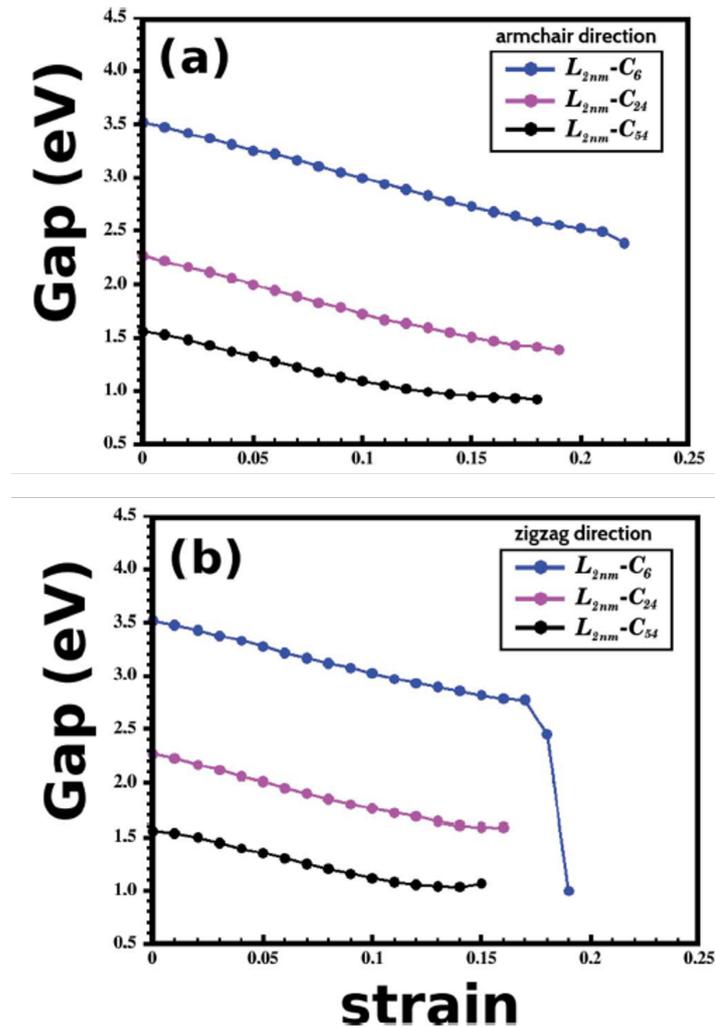


Figura 5.12 – Imagem do momento em que o cálculo de DFT deixa de convergir e é obtido um padrão de fratura para as três estruturas analisadas da Figura 5.7. As setas nas figuras indicam as direções em que a tensão foi aplicada.

uma vez que o gap desses materiais tem uma pequena variação com a deformação para deformações uniaxiais abaixo de 15% [128]. Por outro lado, o gap de outros materiais 2D podem variar por mais de 50% para valores de deformação uniaxial próximo de 10%. Por exemplo, é o caso de muitos dicalcogenetos de metais de transição [129] (a menor variação que foi observada para o $MoTe_2$, na qual a energia da banda decaiu de aproximadamente 35% para 10%). Por fim, comparando os efeitos de composição e deformação, foi observado que o $L_{2nm} - C_6$ produz uma maior influência sobre o gap, além de ter uma variação de aproximadamente 1 eV para o armchair e 0,5 eV para o Zigzag (desconsiderando os últimos pontos). O aumento da concentração faz com que o gap diminua, porém a diferença entre as energias de gap inicial e final também diminui por volta de 1 eV no armchair e 0,5 eV no zigzag.

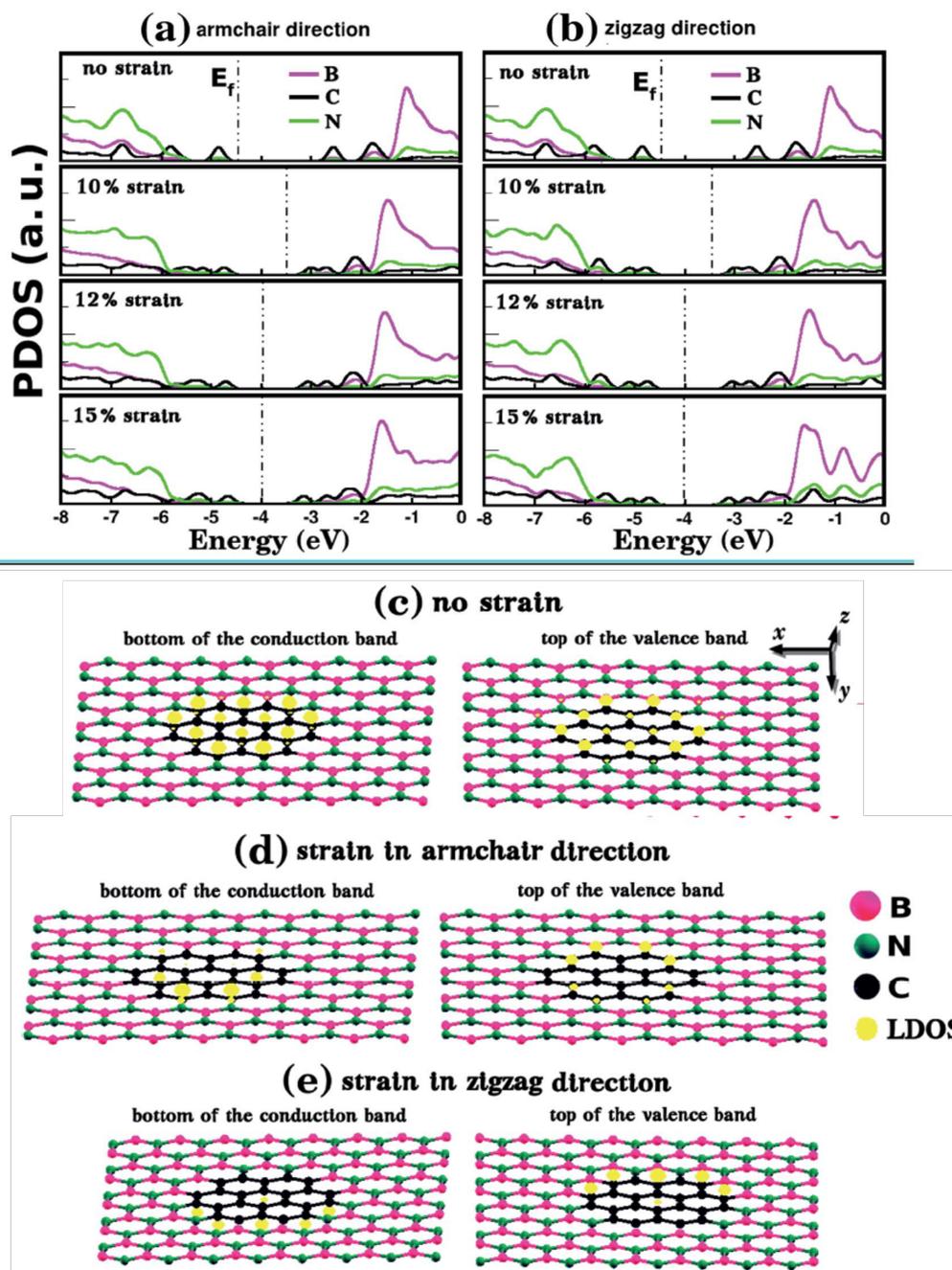


Figura 5.13 – Os gráficos (a) e (b) mostram a densidade de estados projetados (PDOS) para a estrutura $L_{2nm} - C_{24}$ para diferentes deformações. Em (a), a deformação foi aplicada na direção armchair e em (b) na direção zigzag. A linha tracejada na vertical indica a energia de Fermi E_f . Em (c) é apresentada a densidade de estados local (LDOS) associado com fundo da banda de condução e o topo da banda de valência para a estrutura $L_{2nm} - C_{24}$ na ausência de deformação. O LDOS dessa mesma estrutura na presença de deformação está presente nas figuras (d) e (e) para ambas as direções.

É importante destacar que o cálculo de estruturas de bandas, no caso do DFT para semicondutores, superestima o valor do gap [130] e, conseqüentemente, os valores apresentados aqui são superestimados. No entanto, a literatura apresenta os cálculos do

gap entra as camadas usando métodos diferentes, em que esses valores dependem do método empregado, porém os resultados tendem a coincidir [128, 131]. O número de átomos usados para gerar os resultados apresentados até agora (160 átomos) torna difícil uma alta precisão desse método.

As propriedades das estruturas híbridas de *h*-BN com nanodomínios de grafeno indicam possíveis usos em eletrônicas portáteis. Para essas aplicações, o material necessita ser (i) elástico, (ii) flexível, (iii) e operar sobre grande deformação [132]. Em termos da elasticidade, os cálculos mostraram que as estruturas aqui investigadas podem ser estendidas por pelo menos 10% antes de sofrerem deformações permanentes. Em termos de flexibilidade, por mais que essas folhas sejam resistentes, elas também são muito finas, o que requer pouca força para deformá-la (por exemplo, dispositivos de silício flexíveis foram produzidos reduzindo suas espessuras [133]). Por fim, em relação à operação sobre grandes deformações, os resultados mostraram que as estruturas investigadas permaneceram sendo um semicondutor, mesmo a uma alta faixa de valores de tensão. Também foi mostrado que é possível controlar o gap entra as camadas quando considerada a composição da folha; o aumento do grafeno na folha de **h**-BN diminui o gap entra as camadas. Semicondutores já são materiais muito utilizados na eletrônica portátil, como os fotodetectores [132], transistores [134] e em componentes de sensores [135]. Dessa forma, as estruturas aqui estudadas podem contribuir com a criação de novos dispositivos em escala nanométrica.

6 Conclusão

Neste trabalho, foram combinadas duas técnicas de simulações para investigar propriedades mecânicas, simulações usando DFT e dinâmica molecular. No primeiro resultado, foram investigadas nanofolhas de grafeno com nanodomínios de *h*-BN. Já no segundo trabalho foram investigadas nanofolhas de *h*-BN com nanodomínios de grafeno. A análise dos resultados para as propriedades mecânicas demonstrou uma boa concordância entre as simulações usando DFT e dinâmica molecular. A comparação entre as duas técnicas foi usada para estudos de estruturas com um número limitado de átomos (160 átomos), pois há um custo computacional considerável para simulações usando DFT, quanto ao número de átomos envolvidos. Por outro lado, a concordância dos resultados mostrou confiabilidade para analisar propriedades mecânicas com um número maior de átomos usando simulação com dinâmica molecular, pois este apresenta um custo computacional, menos quanto ao número de átomos na estrutura.

Em relação às propriedades mecânicas, foram observados valores dos módulos de Young dependentes apenas das concentrações relativas de grafeno e *h*-BN. O mesmo não depende do tamanho do domínio ou da forma da estrutura, visto que o aumento do nanodomínio de *h*-BN diminui a concentração de grafeno proporcionalmente ou vice-versa (no caso dos nanodomínios de grafeno). Os cálculos usando DFT possibilitaram investigar a região de fratura, que aconteceu com deformações entre 15% e 22%, dependendo da borda pela qual foi aplicada a tensão. Quando comparados os valores finais de deformação com os cálculos de dinâmica molecular, pode-se verificar que a região de fratura é praticamente a mesma. Analisando a fratura na estrutura, é possível observar que a quebra se inicia nas junções entre o *h*-BN e grafeno, uma vez que as ligações entre C-B e C-N nesses locais são mais fracas.

Com relação às propriedades eletrônicas, os resultados apresentam uma dependência do gap de energia em relação à composição das estruturas, porém uma dependência menor em relação à deformação, no caso das estruturas híbridas de *h*-BN com nanodomínios de grafeno. O aumento da deformação faz com que o gap decaia suavemente até o ponto de fratura. No caso das estruturas híbridas de grafeno com nanodomínios de *h*-BN, os resultados mostram um crescimento do gap em relação à deformação na região de deformação elástica, seguido de um decaimento relevante na região plástica. Todavia, esses

resultados demonstraram incoerências com outros resultados na literatura. Os resultados também mostram que o gap de energia das estruturas com mais átomos de carbono são mais sensíveis a deformações aplicadas. No entanto, a variação do gap de energia com deformação externa ainda é relativamente pequena comparada a outros materiais bidimensionais. Além disso, quando a composição e a deformação são combinadas para modificar o gap de energia, é obtida uma grande variedade de valores (variando de 1,0eV a 3,5eV).

As nanofolhas híbridas propostas combinam elasticidade (podem suportar uma tensão considerável antes da deformação plástica), espessura em escala atômica (permitindo que o material seja dobrado ou deformado facilmente) e um gap de energia ajustável, permitindo customização de materiais semicondutores para diferentes aplicações.

As propriedades aqui estudadas indicam que as nanofolhas híbridas compostas por *h*-BN e grafeno podem ser materiais promissores para aplicação nas áreas de eletrônicos portáteis.

7 Perspectivas

Estudos com simulações computacionais vêm se tornando cada vez mais aceitáveis no meio acadêmico. Junto a isso vem o desenvolvimento e a sofisticação das técnicas utilizadas. Para simulações com DFT, há várias outras propriedades que podem ser analisadas em relação à estrutura estudada neste trabalho.

Este trabalho abriu alguns questionamentos sobre o cálculo de bandas de energia para semicondutores de gap muito pequeno. A perspectiva é de que em trabalhos futuros, seja possível um melhor estudo sobre esses resultados, supondo que a precisão desses resultados esteja relacionada às quantidades de pontos-k que são definidos como informação de entrada na simulação.

Considera-se para trabalhos futuros, o estudo das propriedades ópticas, assim como a comparação do gap óptico e o gap eletrônico. Tal resultado possibilitaria um estudo mais completo das propriedades gerais das estruturas estudadas neste trabalho.

Por fim, a comparação dos resultados usando as simulações em DFT e dinâmica molecular mostrou que é possível trabalhar com ambas as técnicas. No caso da dinâmica molecular, as simulações têm um custo computacional menor, o que pode deixar a obtenção de resultados de propriedades mecânicas mais rápida e tornar a simulação de DFT mais focada nas propriedades eletrônicas e ópticas. Dessa forma, é esperado que futuros estudos similares ao apresentado neste trabalho sejam feitos de forma mais rápida.

Referências

1

2

3

4 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. [10](#), [15](#), [18](#)

5 M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, “Honeycomb carbon: a review of graphene,” *Chemical reviews*, vol. 110, no. 1, pp. 132–145, 2010. [10](#), [18](#)

6 A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009. [10](#), [19](#)

7 S. D. Sarma, S. Adam, E. Hwang, and E. Rossi, “Electronic transport in two-dimensional graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 83, no. 2, p. 407, 2011. [10](#)

8 X. Xu, L. F. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Tinh Bui, R. Xie, J. T. Thong, *et al.*, “Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene,” *Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–6, 2014. [10](#)

9 S. Deng, A. V. Sumant, and V. Berry, “Strain engineering in two-dimensional nanomaterials beyond graphene,” *Nano Today*, vol. 22, pp. 14–35, 2018. [10](#), [11](#), [20](#), [88](#)

10 A. Falin, Q. Cai, E. J. Santos, D. Scullion, D. Qian, R. Zhang, Z. Yang, S. Huang, K. Watanabe, T. Taniguchi, *et al.*, “Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions,” *Nature communications*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 2017. [10](#), [23](#), [88](#), [96](#)

11 C. Si, Z. Sun, and F. Liu, “Strain engineering of graphene: a review,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 6, pp. 3207–3217, 2016. [10](#), [11](#), [20](#), [88](#)

12 L. H. Li and Y. Chen, “Atomically thin boron nitride: unique properties and applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 16, pp. 2594–2608, 2016. [10](#)

13 A. Nag, K. Raidongia, K. P. Hembram, R. Datta, U. V. Waghmare, and C. Rao, “Graphene analogues of bn: novel synthesis and properties,” *ACS nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1539–1544, 2010. [10](#)

14 S. Azevedo, J. Kaschny, C. C. de Castilho, and F. de Brito Mota, “Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer,” *The European Physical Journal B*, vol. 67, no. 4, pp. 507–512, 2009. [10](#), [101](#)

15 J. Eichler and C. Lesniak, “Boron nitride (bn) and bn composites for high-temperature applications,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, no. 5, pp. 1105–1109, 2008. [10](#)

16 W.-Q. Han, L. Wu, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi, “Structure of chemically derived mono-and few-atomic-layer boron nitride sheets,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 22, p. 223103, 2008. [10](#)

- 17 Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, and T. Taniguchi, “Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure,” *Science*, vol. 317, no. 5840, pp. 932–934, 2007. [10](#)
- 18 R. Beiranvand and S. Valedbagi, “Electronic and optical properties of h-bn nanosheet: A first principles calculation,” *Diamond and Related Materials*, vol. 58, pp. 190–195, 2015. [10](#)
- 19 Y. Yang, Z. Song, G. Lu, Q. Zhang, B. Zhang, B. Ni, C. Wang, X. Li, L. Gu, X. Xie, *et al.*, “Intrinsic toughening and stable crack propagation in hexagonal boron nitride,” *Nature*, vol. 594, no. 7861, pp. 57–61, 2021. [10](#), [25](#)
- 20 G. Kim, A.-R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang, and H. S. Shin, “Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil,” *Nano letters*, vol. 13, no. 4, pp. 1834–1839, 2013. [10](#)
- 21 K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Hofmann, D. Nezich, J. F. Rodriguez-Nieva, M. Dresselhaus, T. Palacios, *et al.*, “Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition,” *Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 161–166, 2012. [10](#)
- 22 C. R. Dean, A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard, *et al.*, “Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics,” *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 10, pp. 722–726, 2010. [10](#)
- 23 Y. Sasama, T. Kageura, K. Komatsu, S. Moriyama, J.-i. Inoue, M. Imura, K. Watanabe, T. Taniguchi, T. Uchihashi, and Y. Takahide, “Charge-carrier mobility in hydrogen-terminated diamond field-effect transistors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, no. 18, p. 185707, 2020. [10](#)
- 24 Z. Pawlak, T. Kaldonski, R. Pai, E. Bayraktar, and A. Oloyede, “A comparative study on the tribological behaviour of hexagonal boron nitride (h-bn) as lubricating micro-particles—an additive in porous sliding bearings for a car clutch,” *Wear*, vol. 267, no. 5-8, pp. 1198–1202, 2009. [10](#)
- 25 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene,” *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008. [10](#), [11](#), [20](#), [21](#), [96](#)
- 26 Q. Peng, “Strain-induced dimensional phase change of graphene-like boron nitride monolayers,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 40, p. 405201, 2018. [10](#), [23](#), [88](#)
- 27 Q. Peng, W. Ji, and S. De, “Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study,” *Computational Materials Science*, vol. 56, pp. 11–17, 2012. [10](#), [23](#)
- 28 D. Akinwande, C. J. Brennan, J. S. Bunch, P. Egberts, J. R. Felts, H. Gao, R. Huang, J.-S. Kim, T. Li, Y. Li, *et al.*, “A review on mechanics and mechanical properties of 2d materials—graphene and beyond,” *Extreme Mechanics Letters*, vol. 13, pp. 42–77, 2017. [10](#), [96](#)
- 29 R. J. Young, I. A. Kinloch, L. Gong, and K. S. Novoselov, “The mechanics of graphene nanocomposites: a review,” *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 12, pp. 1459–1476, 2012. [10](#)

- 30 A. Vlasov, D. Terent'ev, and V. Shakhnov, "Graphene flexible touchscreen with integrated analog-digital converter," *Russian Microelectronics*, vol. 46, no. 3, pp. 192–199, 2017. [10](#)
- 31 A. K. Manna and S. K. Pati, "Tunable electronic and magnetic properties in b x n y c z nanohybrids: effect of domain segregation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 21, pp. 10842–10850, 2011. [10](#), [101](#)
- 32 L. Leite, S. Azevedo, and B. de Lima Bernardo, "Effects of domain shape and size in the electronic and optical properties of boron nitride doped graphenes," *Superlattices and Microstructures*, vol. 111, pp. 1137–1144, 2017. [10](#), [101](#)
- 33 S. Azevedo, F. Moraes, and B. de Lima Bernardo, "Optical properties of bxnycz monolayers," *Applied Physics A*, vol. 117, no. 4, pp. 2095–2100, 2014. [10](#), [101](#)
- 34 B. Xu, Y. Lu, Y. Feng, and J. Lin, "Density functional theory study of bn-doped graphene superlattice: role of geometrical shape and size," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 7, p. 073711, 2010. [10](#)
- 35 X. Fan, Z. Shen, A. Liu, and J.-L. Kuo, "Band gap opening of graphene by doping small boron nitride domains," *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 2157–2165, 2012. [10](#)
- 36 A. C. Bevilacqua, M. H. Köhler, S. Azevedo, and R. J. Baierle, "Stability, and optical and electronic properties of ultrathin h-bnc," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, no. 7, pp. 5629–5636, 2017. [10](#)
- 37 R. M. dos Santos, A. L. de Aguiar, L. A. R. Junior, and J. da Rocha Martins, "Electronic and structural properties of vacancy endowed bcn heterostructures," *Chemical Physics Letters*, vol. 724, pp. 103–109, 2019. [10](#)
- 38 L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. Wang, K. Storr, L. Balicas, *et al.*, "Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains," *Nature materials*, vol. 9, no. 5, pp. 430–435, 2010. [10](#), [15](#), [27](#)
- 39 G. Kim and S.-H. Jhi, "Spin-polarized energy-gap opening in asymmetric bilayer graphene nanoribbons," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 26, p. 263114, 2010. [11](#)
- 40 Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, "Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening," *ACS nano*, vol. 2, no. 11, pp. 2301–2305, 2008. [11](#)
- 41 M. Huang, H. Yan, C. Chen, D. Song, T. F. Heinz, and J. Hone, "Phonon softening and crystallographic orientation of strained graphene studied by raman spectroscopy," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 18, pp. 7304–7308, 2009. [11](#)
- 42 T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang, and Z. Shen, "Raman mapping investigation of graphene on transparent flexible substrate: The strain effect," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 33, pp. 12602–12605, 2008. [11](#)
- 43 F. Ding, H. Ji, Y. Chen, A. Herklotz, K. Dorr, Y. Mei, A. Rastelli, and O. G. Schmidt, "Stretchable graphene: a close look at fundamental parameters through biaxial straining," *Nano letters*, vol. 10, no. 9, pp. 3453–3458, 2010. [11](#)

- 44 A. A. Bukharaev, A. K. Zvezdin, A. P. Pyatakov, and Y. K. Fetisov, “Straintronics: a new trend in micro-and nanoelectronics and materials science,” *Physics-Uspekhi*, vol. 61, no. 12, p. 1175, 2018. [11](#)
- 45 Y. Fujimoto, T. Koretsune, and S. Saito, “Electronic structures of hexagonal boron-nitride monolayer: strain-induced effects,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 122, no. 1425, pp. 346–348, 2014. [11](#)
- 46 G. Liu, M. Wu, C. Ouyang, and B. Xu, “Strain-induced semimetal-metal transition in silicene,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 99, no. 1, p. 17010, 2012. [11](#)
- 47 Y. Ye, Z. Ye, M. Gharghi, H. Zhu, M. Zhao, Y. Wang, X. Yin, and X. Zhang, “Exciton-dominant electroluminescence from a diode of monolayer mos₂,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 19, p. 193508, 2014. [11](#)
- 48 J. Liang, J. Zhang, Z. Li, H. Hong, J. Wang, Z. Zhang, X. Zhou, R. Qiao, J. Xu, P. Gao, *et al.*, “Monitoring local strain vector in atomic-layered mose₂ by second-harmonic generation,” *Nano letters*, vol. 17, no. 12, pp. 7539–7543, 2017. [11](#)
- 49 S. Zhao and J. Xue, “Mechanical properties of hybrid graphene and hexagonal boron nitride sheets as revealed by molecular dynamic simulations,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 13, p. 135303, 2013. [11](#), [24](#), [28](#), [29](#), [83](#), [88](#), [99](#)
- 50 W. D. Callister Junior and D. G. Rethwisch, “Ciência e engenharia de materiais: uma introdução,” *Rio de Janeiro: LTC*, vol. 589, p. 249, 2002. [14](#), [32](#)
- 51 S. M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, vol. 1. Editora Livraria da Física, 2^a ed., 2004. [15](#)
- 52 E. Gerstener, “Nobel prize 2010: Andre geim & konstantin novoselov,” *Nature Physics*, vol. 6, pp. 836–836, 2010. [15](#), [18](#)
- 53 R. Roldán, L. Chirolli, E. Prada, J. A. Silva-Guillén, P. San-Jose, and F. Guinea, “Theory of 2d crystals: graphene and beyond,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, no. 15, pp. 4387–4399, 2017. [15](#), [19](#), [20](#), [24](#)
- 54 Y. K. Yap, *BCN nanotubes and related nanostructures*, vol. 6. Springer Science & Business Media, 2009. [16](#), [22](#), [26](#)
- 55 G. Jeong, B. Choi, D.-S. Kim, S. Ahn, B. Park, J. H. Kang, H. Min, B. H. Hong, and Z. H. Kim, “Mapping of bernal and non-bernal stacking domains in bilayer graphene using infrared nanoscopy,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 12, pp. 4191–4195, 2017. [17](#)
- 56 Y. Zhang, L. Zhang, and C. Zhou, “Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications,” *Accounts of chemical research*, vol. 46, no. 10, pp. 2329–2339, 2013. [18](#)
- 57 M. Katsnelson, K. Novoselov, and A. Geim, “Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene,” *Nature physics*, vol. 2, no. 9, pp. 620–625, 2006. [19](#)
- 58 A. C. Neto, F. Guinea, and N. Peres, “Edge and surface states in the quantum hall effect in graphene,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 20, p. 205408, 2006. [19](#)

- 59 M. Goerbig, “Electronic properties of graphene in a strong magnetic field,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 83, no. 4, p. 1193, 2011. [19](#)
- 60 F. Liu, P. Ming, and J. Li, “Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 6, p. 064120, 2007. [20](#), [21](#)
- 61 P. De Andres and J. A. Vergés, “First-principles calculation of the effect of stress on the chemical activity of graphene,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 17, p. 171915, 2008. [20](#)
- 62 P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, “Self-passivating edge reconstructions of graphene,” *Physical review letters*, vol. 101, no. 11, p. 115502, 2008. [21](#)
- 63 P. Koskinen, S. Malola, and H. Häkkinen, “Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair,” *Physical Review B*, vol. 80, no. 7, p. 073401, 2009. [21](#)
- 64 R. S. Pease, “An x-ray study of boron nitride,” *Acta Crystallographica*, vol. 5, no. 3, pp. 356–361, 1952. [22](#)
- 65 L. Liu, Y. Feng, and Z. Shen, “Structural and electronic properties of h-bn,” *Physical Review B*, vol. 68, no. 10, p. 104102, 2003. [23](#)
- 66 S. Angizi, M. A. Akbar, M. Darestani-Farahani, and P. Kruse, “Two-dimensional boron carbon nitride: A comprehensive review,” *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020. [25](#), [27](#), [28](#)
- 67 Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Chiral tubules of hexagonal bc 2 n,” *Physical Review B*, vol. 50, no. 7, p. 4976, 1994. [26](#)
- 68 Z.-Q. Wang, T.-Y. Lü, H.-Q. Wang, Y. P. Feng, and J.-C. Zheng, “Review of borophene and its potential applications,” *Frontiers of Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 1–20, 2019. [26](#)
- 69 J. Lowther, “Potential super-hard phases and the stability of diamond-like boron–carbon structures,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 21, p. 3221, 2005. [26](#)
- 70 H. Zhang, S. Yao, and M. Widom, “Predicted phase diagram of boron-carbon-nitrogen,” *Physical Review B*, vol. 93, no. 14, p. 144107, 2016. [26](#)
- 71 Y. Zhang, Z. Zhou, and H. Li, “Crystalline carbon nitride films formation by chemical vapor deposition,” *Applied physics letters*, vol. 68, no. 5, pp. 634–636, 1996. [26](#)
- 72 D. Wickramaratne, L. Weston, and C. G. Van de Walle, “Monolayer to bulk properties of hexagonal boron nitride,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 44, pp. 25524–25529, 2018. [29](#)
- 73 Q. Peng and S. De, “Tunable band gaps of mono-layer hexagonal bnc heterostructures,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 44, no. 7-8, pp. 1662–1666, 2012. [30](#)
- 74 T. P. Kaloni, R. Joshi, N. Adhikari, and U. Schwingenschlögl, “Band gap tuning in bn-doped graphene systems with high carrier mobility,” *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 7, p. 073116, 2014. [30](#)

- 75 R. C. Hibbeler, *Resistência dos materiais*. Pearson Educación, 2010. 32
- 76 M.-Q. Le, “Size effects in mechanical properties of boron nitride nanoribbons,” *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 28, no. 10, pp. 4173–4178, 2014. 35
- 77 M.-Q. Le, “Atomistic study on the tensile properties of hexagonal aln, bn, gan, inn and sic sheets,” *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 11, no. 6, pp. 1458–1464, 2014. 35
- 78 C. Reddy, S. Rajendran, and K. Liew, “Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene,” *Nanotechnology*, vol. 17, no. 3, p. 864, 2006. 35
- 79 M. Topsakal and S. Ciraci, “Elastic and plastic deformation of graphene, silicene, and boron nitride honeycomb nanoribbons under uniaxial tension: A first-principles density-functional theory study,” *Physical Review B*, vol. 81, no. 2, p. 024107, 2010. 35
- 80 G. T. Mase, R. E. Smelser, and G. E. Mase, *Continuum mechanics for engineers*. CRC press, 2009. 36, 37, 38, 39, 45
- 81 E. M. L. L. D. Landau, *Theory of Elasticity*. Pergamon Press, 1959. 41
- 82 C. Kittel, *Introduction to solid state physics Eighth edition*. 2021. 46, 70
- 83 “The nobel prize in physics 1918.” <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1918/planck/facts/>>. 47
- 84 “The nobel prize in physics 1922.” <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1922/bohr/facts/>>. 47
- 85 “The nobel prize in physics 1933.” <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1933/schrodinger/facts/>>. 47
- 86 P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. 47, 59
- 87 W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. 47, 63, 69, 71, 86
- 88 L. J. Sham and W. Kohn, “One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas,” *Physical Review*, vol. 145, no. 2, p. 561, 1966. 47
- 89 M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927. 48
- 90 M. P. Mueller, *Fundamentals of quantum chemistry: molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*. Springer Science & Business Media, 2007. 49
- 91 L. H. Thomas, “The calculation of atomic fields,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 23, pp. 542–548, Cambridge University Press, 1927. 49
- 92 E. Fermi, “Atti accad. naz. lincei, cl,” *Sci. Fis. Mat. Nat.*, 1927. 49
- 93 N. March, “The thomas-fermi approximation in quantum mechanics,” *Advances in Physics*, vol. 6, no. 21, pp. 1–101, 1957. 50

- 94 R. G. Parr, “Density functional theory of atoms and molecules,” in *Horizons of quantum chemistry*, pp. 5–15, Springer, 1980. [50](#), [55](#), [57](#)
- 95 P. A. Dirac, “Note on exchange phenomena in the thomas atom,” in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, vol. 26, pp. 376–385, Cambridge University Press, 1930. [53](#), [58](#), [69](#)
- 96 C. C. J. Roothaan, “New developments in molecular orbital theory,” *Reviews of modern physics*, vol. 23, no. 2, p. 69, 1951. [53](#)
- 97 J. C. Slater, “A simplification of the hartree-fock method,” *Physical review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951. [54](#)
- 98 R. M. Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004. [59](#), [60](#), [63](#), [65](#), [69](#), [79](#), [80](#)
- 99 W. Koch and M. C. Holthausen, *A chemist’s guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015. [63](#)
- 100 D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980. [69](#)
- 101 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. [70](#), [86](#)
- 102 A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988. [70](#)
- 103 C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical review B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988. [70](#)
- 104 G. Kerker, “Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 13, no. 9, p. L189, 1980. [71](#), [72](#)
- 105 L. Kleinman and D. Bylander, “Efficacious form for model pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 48, no. 20, p. 1425, 1982. [71](#), [72](#), [86](#)
- 106 D. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, no. 20, p. 1494, 1979. [71](#)
- 107 N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991. [72](#), [86](#)
- 108 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002. [73](#), [76](#), [78](#), [81](#), [86](#)
- 109 E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, and E. Artacho, “Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations,” *Physical Review B*, vol. 66, no. 20, p. 205101, 2002. [73](#)

- 110 E. Artacho, E. Anglada, O. Diéguez, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, J. M. Pruneda, D. Sánchez-Portal, *et al.*, “The siesta method; developments and applicability,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 6, p. 064208, 2008. [74](#)
- 111 O. F. Sankey and D. J. Niklewski, “Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems,” *Physical Review B*, vol. 40, no. 6, p. 3979, 1989. [75](#)
- 112 P. Ehrenfest and P. Epstein, “Remarks on the quantum theory of diffraction,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 13, no. 6, pp. 400–408, 1927. [78](#)
- 113 M. Born and V. Fock, “Beweis des adiabatenatzes,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 51, no. 3, pp. 165–180, 1928. [79](#)
- 114 P. Güttinger, “Das verhalten von atomen im magnetischen drehfeld,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 73, no. 3, pp. 169–184, 1932. [79](#)
- 115 W. Pauli, “Die allgemeinen prinzipien der wellenmechanik,” in *Quantentheorie*, pp. 83–272, Springer, 1933. [79](#)
- 116 H. Hellmann *et al.*, “Einführung in die quantenchemie,” 1937. [79](#)
- 117 R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Physical review*, vol. 56, no. 4, p. 340, 1939. [79](#)
- 118 A. Sharma and P. Suryanarayana, “On the calculation of the stress tensor in real-space kohn-sham density functional theory,” *The Journal of chemical physics*, vol. 149, no. 19, p. 194104, 2018. [81](#)
- 119 P. Ordejón, D. A. Drabold, R. M. Martin, and M. P. Grumbach, “Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations,” *Physical Review B*, vol. 51, no. 3, p. 1456, 1995. [81](#)
- 120 I. Oliveira, J. Lima, A. Freitas, C. Bezerra, S. Azevedo, and L. Machado, “Investigating size effects in graphene–bn hybrid monolayers: a combined density functional theory-molecular dynamics study,” *RSC Advances*, vol. 11, no. 21, pp. 12595–12606, 2021. [83](#), [99](#)
- 121 J. Lima, I. Oliveira, S. Azevedo, A. Freitas, C. Bezerra, and L. Machado, “Mechanical and electronic properties of boron nitride nanosheets with graphene domains under strain,” *RSC Advances*, vol. 11, no. 56, pp. 35127–35140, 2021. [83](#), [96](#)
- 122 S. Azevedo and J. Kaschny, “Effect of bn nanodomains on the mechanical properties of graphene monolayers,” *Solid State Communications*, vol. 290, pp. 60–63, 2019. [84](#), [88](#), [92](#), [99](#)
- 123 D. Sánchez-Portal, P. Ordejon, E. Artacho, and J. M. Soler, “Density-functional method for very large systems with leao basis sets,” *International journal of quantum chemistry*, vol. 65, no. 5, pp. 453–461, 1997. [86](#)
- 124 T. Han, Y. Luo, and C. Wang, “Effects of temperature and strain rate on the mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 2, p. 025303, 2013. [88](#)

- 125 Z. Ni, H. Bu, M. Zou, H. Yi, K. Bi, and Y. Chen, “Anisotropic mechanical properties of graphene sheets from molecular dynamics,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 5, pp. 1301–1306, 2010. [88](#)
- 126 A. Kinacı, J. B. Haskins, C. Sevik, and T. Çağın, “Thermal conductivity of bn-c nanostructures,” *Physical Review B*, vol. 86, no. 11, p. 115410, 2012. [97](#)
- 127 L. Jiao, M. Hu, Y. Peng, Y. Luo, C. Li, and Z. Chen, “Electronic, elastic, and optical properties of monolayer bc₂n,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 244, pp. 120–128, 2016. [99](#)
- 128 J. Wu, B. Wang, Y. Wei, R. Yang, and M. Dresselhaus, “Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride,” *Materials Research Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 200–206, 2013. [102](#), [104](#)
- 129 P. Johari and V. B. Shenoy, “Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains,” *ACS nano*, vol. 6, no. 6, pp. 5449–5456, 2012. [102](#)
- 130 J. P. Perdew, “Density functional theory and the band gap problem,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 28, no. S19, pp. 497–523, 1985. [103](#)
- 131 D. Çakır, H. Sahin, and F. M. Peeters, “Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain,” *Physical Review B*, vol. 90, no. 20, p. 205421, 2014. [104](#)
- 132 P. C. Chow and T. Someya, “Organic photodetectors for next-generation wearable electronics,” *Advanced Materials*, vol. 32, no. 15, p. 1902045, 2020. [104](#)
- 133 D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S. M. Won, H. Tao, A. Islam, *et al.*, “Epidermal electronics,” *science*, vol. 333, no. 6044, pp. 838–843, 2011. [104](#)
- 134 S. Wang, J. Xu, W. Wang, G.-J. N. Wang, R. Rastak, F. Molina-Lopez, J. W. Chung, S. Niu, V. R. Feig, J. Lopez, *et al.*, “Skin electronics from scalable fabrication of an intrinsically stretchable transistor array,” *Nature*, vol. 555, no. 7694, pp. 83–88, 2018. [104](#)
- 135 M. Barbaro, A. Caboni, P. Cosseddu, G. Mattana, and A. Bonfiglio, “Active devices based on organic semiconductors for wearable applications,” *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, vol. 14, no. 3, pp. 758–766, 2010. [104](#)