



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Graduação em Física

Trabalho De Conclusão De Curso

**Estudo ab initio das propriedades eletrônicas e  
estruturais das nanofitas de grafeno com ilhas de  
BN**

Edson Barreto De Almeida Filho

João Pessoa - PB

21/04/2023

Edson Barreto De Almeida Filho

**Estudo ab initio das propriedades eletrônicas e estruturais das nanofitas de grafeno com ilhas de BN**

Trabalho de Conclusão de curso apresentada ao Programa de Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como requisito para obtenção do título de bacharel em Física.

Orientador: Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

João Pessoa - PB

21/04/2023

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A447e Almeida Filho, Edson Barreto de.

Estudo ab initio das propriedades eletrônicas e estruturais das nanofitas de grafeno com ilhas de BN / Edson Barreto de Almeida Filho. - João Pessoa, 2023. 74 p. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.

TCC (Curso de Bacharelado em Física) - UFPB/CCEN.

1. Física da matéria condensada. 2. Estrutura eletrônica. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Nanofitas híbridas. 5. Física. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 53(043.2)



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Coordenação dos Cursos de Graduação em Física

Ata da Sessão Pública da Defesa do Trabalho de  
Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, do  
discente Edson Barreto de Almeida Filho.

Aos 26 dias do mês de Abril do ano de 2024 às 114h, na sala 202 do DF-UFPB, realizou-se a Sessão Pública da Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Física, do discente Edson Barreto de Almeida Filho, sendo a Banca Examinadora constituída pelos docentes Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo (UFPB), orientador e presidente da banca, Prof. Dr. Jesús Pávon Lopez e Prof. Dr. Caio Leite Faustino. Dando início aos trabalhos, o professor orientador e presidente da banca examinadora comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, concedeu a palavra ao discente para que fizesse a explanação de seu Trabalho de Conclusão de Curso, intitula do “Estudo *ab initio* das propriedades eletrônicas e estruturais das nanofitas de grafeno com ilhas de BN”. Concluída a exposição, o discente foi arguido pelos membros presentes da Banca Examinadora. Após as arguições, a Banca, de comum acordo, declarou que o Trabalho apresentado foi aprovado com nota 10,0 (Dez). E para constar, encerrada a sessão, lavrou-se esta ata que será assinada pelos presentes.

João Pessoa, 26 de Abril de 2024.

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO  
Data: 30/04/2024 10:44:43-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo  
UFPB – Orientador

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** JESUS PAVON LOPEZ  
Data: 29/04/2024 17:52:35-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Jesús Pávon Lopez

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** CAIO LEITE FAUSTINO  
Data: 28/04/2024 18:54:00-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Caio Leite Faustino

Dedico esta importante conquista, a minha mãe, meus avós, minhas tias, minha família e a todos os meus amigos.

# Agradecimentos

Agradeço primeiramente a minha mãe, Samara Pereira, a meus avós, Socorro e Wilson, as minhas tias, Suerle, Sueris e Dina, por me ajudarem nos momentos mais difíceis e por estarem sempre apoiando todas as minhas decisões, já que sem eles eu não teria chegado tão longe. Agradeço ao Professor Sérgio Azevedo pela orientação desse trabalho, possibilitando um maior aprendizado, e por ter me incentivado e motivado desde quando começamos as reuniões presenciais, agradeço também, por ter me ensinado não só com palavras mais também com atitudes.

Agradeço, especialmente, a Jessé Medeiros, a Allan Muniz e a Juliana Gonçalves, não só pela disponibilidade de tempo, mas também por todo o apoio e suporte quando eu precisei, e por ter me orientado de forma precisa e compreensível, possibilitando boa parte do conhecimento que adquiro sobre a área e o desenvolvimento desse trabalho. Agradeço aos meus colegas, membros do Grupo de Estrutura Eletrônica (GEE), da Universidade Federal da Paraíba, por nossas reuniões semanais, onde constantemente compartilhamos conhecimentos fundamentais. Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

Também quero agradecer a meus irmãos, a toda a minha família, amigos e companheiros, e principalmente, aos colegas do curso, que contribuíram para a conclusão dessa etapa da minha jornada.

Não é na ciência que está a felicidade, mas na aquisição da ciência.

*Edgar Allan Poe*

# Resumo

Materiais em nanoescala, compostos por átomos de carbono, boro e nitrogênio, apresentam propriedades únicas e podem ser úteis no desenvolvimento de novas tecnologias. Neste trabalho, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da teoria do funcional da densidade, como implementado no código SIESTA, para descrever propriedades estruturais e eletrônicas de nanomateriais compostos por carbono, boro e nitrogênio. Foi investigado as propriedades estruturais e eletrônicas das nanofitas híbridas, onde as fitas de carbono com larguras específicas, obtidas do plano de grafeno, foram dopados com ilhas hexagonais de nitreto de boro e átomos de hidrogênio nas bordas. Analisando a energia de formação, foi encontrado, que em geral, tais estruturas apresentam uma boa estabilidade. Através da análise da estrutura eletrônica, podemos considerar a possibilidade de aplicações dessas nanoestrutura em dispositivos eletrônicos.

**Palavras-chave:** nanoestruturas, teoria do funcional da densidade, propriedades eletrônicas e estruturais.

# Abstract

Nanoscale material, composed of carbon, boron, and nitrogen atoms, have unique properties and can be useful in the development of new technologies. In this work, we have used first-principle calculations based on the formalism of the density functional theory, as implemented in the SIESTA code, to describe the structural and electronic properties of nanomaterials composed of carbon, boron, and nitrogen. In this work, we investigated the structural, and electronic properties of hybrid nanoribbons, where carbon ribbons with specific widths, obtained from the graphene plane, were doped with hexagonal islands of boron nitride and hydrogen atoms at the edges. We found that these structures showed stability when evaluating the formation energy. Therefore, based on these results, we can also consider the possibility of applications of these nanostructures in electronic devices.

**Keywords:** nanostructures, density functional theory, electronic and structural properties.

# Lista de ilustrações

Figura 1	– Representação esquemática da escala nanométrica [1]. . . . .	14
Figura 2	– Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. Os átomos de carbono são representados pelas esferas cinza [2]. . . . .	17
Figura 3	– (a) Ilustração do grafite e (b) ilustração do grafeno [3]. . . . .	18
Figura 4	– Rede do diamante, a representação das ligações a serem formadas pelo carbono e a configuração tetragonal. . . . .	19
Figura 5	– a) A estrutura do grafeno, constituídas de duas rede triangulares interpenetradas, sendo $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ os vetores unitários da rede. b) A primeira zona de Brillouin correspondente. Os pontos de alta simetria marcados são: $\Gamma$ , M, K e K', onde os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' [4]. . . . .	20
Figura 6	– Estrutura de bandas do grafeno para valores de $t = 2.7eV$ e $t' = 0.2t$ , o zoom mostra a banda de energia próxima aos pontos de Dirac (K e K') [4].	21
Figura 7	– Estrutura das nanofitas zigzag e armchair [5]. . . . .	22
Figura 8	– a) Estrutura da nanofita armchair com $N = 10$ . b) Estrutura da nanofitas zigzag com $N = 5$ , onde o número $N$ indicada o tamanho da subrede. (c) – (f) Cálculos tight-binding das nanofitas para (c) $N = 3m - 2$ armchair, (d) $N = 3m - 1$ armchair, (e) $N = 3m$ armchair and (f) zigzag with $N = 6$ [6].	23
Figura 9	– Variação do gap de energia em função da largura da fita de grafeno zigzag [7].	23
Figura 10	– Bandas de energia do grafeno e de uma folha de h-BN [8]. . . . .	25
Figura 11	– Alguns materiais BCN. a) nanotubo híbrido, b) plano híbrido e c) nanofita híbrida. . . . .	26
Figura 12	– Posições dos elétrons e núcleos em um sistema de coordenadas [2]. . . . .	31
Figura 13	– Algoritmo do loop de auto-consistência da resolução das equações de Kohn-Sham [2]. . . . .	46
Figura 14	– Modelo do pseudopotencial, onde os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes, enquanto, os elétrons de valência são quimicamente ativos [9]. . . . .	51
Figura 15	– Exemplo de arquivo de entrada para a inicialização do cálculo com o SIESTA [10]. . . . .	53
Figura 16	– Estrutura das nanofitas zigzag e armchair. . . . .	56
Figura 17	– Diagrama esquemático de nanofitas de grafeno obtidas do corte da folha de grafeno ao longo da direção da borda zigzag e armchair. . . . .	57
Figura 18	– Célula unitária da fita pura de grafeno com borda armchair a esquerda, com 130 átomos, e dopada a direita. . . . .	57
Figura 19	– Célula unitária da fita pura de grafeno com borda zigzag a esquerda, com 144 átomos e dopada a direita. . . . .	58

Figura 20 – Representação das estruturas BCN com borda armchair relaxadas após o processo de otimização. As linhas ao lado de cada estrutura, representam elas só que rotacionadas em $\frac{\pi}{2}$ em torno do eixo y, para mostrar que não ocorreu deformação. . . . .	59
Figura 21 – Representação das estruturas BCN com borda zigzag relaxadas após o processo de otimização. As linhas ao lado de cada estrutura, representam elas só que rotacionadas em $\frac{\pi}{2}$ em torno do eixo y, para mostrar que não ocorreu deformação. . . . .	60
Figura 22 – Estrutura eletrônica das fitas mostradas na Fig. (18). A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero. As especificações acima dos gráficos, representam as estruturas com suas respectivas quantidades de ilhas. Para o caso B7, significa concentração em boro, e o N7, concentração em nitrogênio. . . . .	62
Figura 23 – Estrutura eletrônica com spin polarizado das fitas mostradas na Fig. (19). Aqui, as bandas em preto, representam o spin up e as em azul, o spin down. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero. As especificações acima dos gráficos, representam as estruturas com suas respectivas quantidades de ilhas. Para o caso B7, significa concentração em boro, e o N7, concentração em nitrogênio. A . . .	63
Figura 24 – Densidade de estados eletrônicos das nanofitas com borda ZZ, a linha pontilhada em azul representa o nível de fermi. . . . .	64
Figura 25 – Resultado da densidade de estados projetada (PDOS) para as estruturas com borda ARM. A energia de Fermi foi deslocada para o zero. . . . .	65
Figura 26 – Resultado da densidade de estados projetada (PDOS) para as estruturas com borda ZZ. A energia de Fermi foi deslocada para o zero. . . . .	66
Figura 27 – Resultado da densidade de estados localizada (LDOS) para as estruturas com 3 ilhas com borda ARM. a) CBN – 3B7 e b) CBN – 3N7. . . . .	67

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Energia de formação por átomo das estruturas ARM e ZZ . . . . .	61
Tabela 2 – Gaps de energia das estruturas com borda <i>ARM</i> para 1,4 e 7 ilhas. . . . .	63

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>NANOESTRUTURAS</b>	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Carbono e suas formas alotrópicas</b>	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Grafeno</b>	<b>19</b>
2.2.1	Nanofita de grafeno	21
<b>2.3</b>	<b>Nanoestruturas de nitreto de boro</b>	<b>24</b>
<b>2.4</b>	<b>Nanoestruturas <math>B_xC_yN_z</math></b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Métodos de Estrutura Eletrônica</b>	<b>27</b>
3.1.1	A Equação de Schrödinger	27
3.1.2	Problema de Muitos Corpos	29
3.1.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	32
3.1.4	Aproximação de Hartree-Fock	33
<b>3.2</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade (DFT)</b>	<b>37</b>
3.2.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	38
3.2.2	Equações de Kohn-Sham	42
3.2.3	Aproximações dos potenciais de troca e correlação	47
3.2.4	Aproximação da Densidade Local – LDA	47
3.2.5	Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA	48
3.2.6	Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)	49
<b>3.3</b>	<b>A Teoria de Pseudopotenciais</b>	<b>50</b>
<b>4</b>	<b>SIESTA</b>	<b>52</b>
4.0.1	Como utilizar o SIESTA	52
4.0.2	Funções-base	53
4.0.3	Implementação do hamiltoniano	54
4.0.4	Parâmetros	55
<b>5</b>	<b>PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS NANOFITAS DE <math>B_xC_yN_z</math></b>	<b>56</b>
5.0.1	Métodos	56
5.0.2	Estabilidade Estrutural	58
5.0.3	Propriedades Eletrônicas	61
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS</b>	<b>68</b>

6.0.1	Perspectivas . . . . .	68
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>69</b>

# 1 Introdução

Ao longo do século XX, o desenvolvimento da teoria quântica, que se iniciou, principalmente com o problema do corpo negro, possibilitou o estudo de sistemas com dimensões próximas ou abaixo da escala atômica, como os átomos, as moléculas, os prótons, os elétrons, etc. Com essa estrutura em desenvolvimento, o físico Richard Feynman, por volta da década de 60, motivado pelo arcabouço e fundamentos dessa teoria em ascensão, chamou a atenção, em uma de suas apresentações, para a questão de que novas propriedades surgiriam a partir do estudo de materiais em escala atômica, mais conhecidos como nanomateriais [11]. O prefixo "nano" de nanômetro se refere à milésima parte de um micrômetro, que é a milésima parte de um milímetro, em termos ilustrativos temos a figura (1) que ilustra a dimensionalidade desses nanomateriais. A nanotecnologia e a nanociência abrangem o estudo, o desenvolvimento, a síntese e a aplicação de materiais controlados em dimensões nanométricas, e atualmente vem se expandindo exorbitantemente, já que a utilização desses materiais em escalas pequenas, estão sendo aproveitados em diversas áreas, além da área da tecnologia. Como exemplo, pode-se mencionar a própria área da saúde, onde esses materiais já estão sendo aproveitados no tratamento de diversas doenças. Então, essas diversas possibilidades de aplicações da nanotecnologia, ou em outras palavras, desses nanomateriais providos pelo desenvolvimento da própria nanociência, resumem bem as propriedades conjecturadas por Richard Feynman.

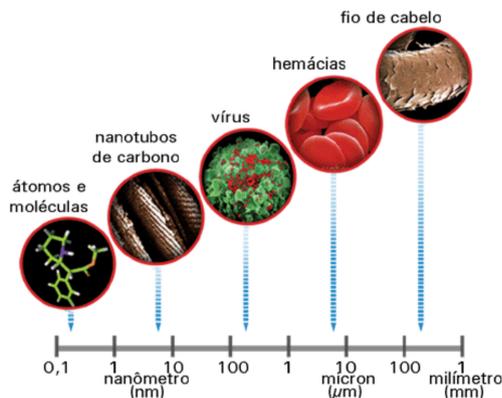


Figura 1 – Representação esquemática da escala nanométrica [1].

Após o que foi esboçado por Feynman em suas palestras, vários esforços foram investidos nas buscas por esses novos materiais, já que os mesmos impulsionariam o desenvolvimento de novas tecnologias para a época. Então, muitos pesquisadores estudaram essas estruturas teoricamente, e o resultado dessas pesquisas gerou o ramo da física da matéria condensada, sendo esta, um recurso que está fortemente entrelaçado com simulações de átomos, sólidos e moléculas atualmente. Entre todos esses esforços, tivemos em 2004, mediante método de esfoliação mecânica, efetuado pelos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov que ganharam

o prêmio Nobel de física em 2010 por esse trabalho, a produção pioneira de uma camada isolada de grafite [12]. Tal estrutura obtida é chamada grafeno, onde esse material é descrito por uma estrutura bidimensional (2D), com os átomos de carbono dispostos em anéis hexagonais, semelhante a um favo de mel. Esse é um dos materiais mais incríveis e importante, pois suas propriedades físicas tornam-no um material com possíveis aplicações tecnológicas, além da aplicação em várias outras áreas, como Saúde, Biologia, Química, entre outras.

A descoberta do grafeno foi essencial para o desenvolvimento de outros materiais bidimensionais, como, por exemplo, o nitreto de boro (BN). Os materiais compostos por BN ganharam um certo destaque ao longo dos anos, assim como os materiais à base de carbono, pois as suas estruturas cristalinas são bem semelhantes. Isso se deve pelo fato de que, os comprimentos das ligações C - C e B - N apresentaram valores bem próximos [2]. Porém, apesar de apresentarem estruturas equivalentes, esses materiais apresentaram propriedades totalmente distintas, pois o grafeno, por exemplo, se destacou por possuir, devido a sua configuração  $sp^2$ , alta condutividade térmica, elétrica e alta resistência mecânica [13][14][15]. Diferente da estrutura hexagonal de nitreto de boro (h-BN), que apresentou propriedades, como condutividade térmica e elétrica, baixas. Então, em suma, investigando as propriedades eletrônicas, ou seja, estrutura de bandas, de ambos os materiais, concluímos que o grafeno apresentou um caráter condutor, enquanto, o h-BN um caráter isolante ou semicondutor de gap largo. Portanto, com essas informações a respeito desses dois materiais, parecidos em estrutura, mas diferentes em propriedades físicas, a mistura dos átomos de carbono, boro e nitrogênio, que se tornou uma realidade não só teórica, mas também experimental, possibilitou a criação de vários novos materiais, conhecidos como nanomateriais  $B_xC_yN_z$ , que apresentaram propriedades intermediárias entre os materiais à base de C e os materiais à base de BN. Com isso, esses novos materiais, apresentaram um comportamento semicondutor, surgindo um gap eletrônico entre a banda de valência e a banda de condução, que possibilitou o mesmo ser aplicado em dispositivos eletrônicos. Essa realidade para o grafeno era impossível, devido à ausência desse gap, logo, os materiais BCN, facilitou a utilização do grafeno na indústria da eletrônica. Portanto, a capacidade de controlar a quantidade de átomos de carbono na matriz BN e vice-versa, tem sido fundamental para a criação desses novos materiais.

Nessa trabalho, utilizamos as estruturas do grafeno e do h-BN para propormos as nanofitas de grafeno com diferentes quantidades de nitreto de boro, mais conhecidas como fitas de grafeno com ilhas de BN. Essas estruturas unidimensionais (1D) são formadas por átomos de carbono, boro e nitrogênio, que fazem ligações simples e duplas entre si, onde saturamos suas bordas com átomos de hidrogênio (H). Todas as estruturas foram construídas substituindo inicialmente os átomos de carbono da fita de referência por quantidades específicas de átomos de boro e nitrogênio. Foi investigado as propriedades eletrônicas e estruturais dessas fitas, a partir de cálculos de primeiros princípios. Observou-se que a medida que a ilha aumentava a estabilidade era afetada, quando comparada com a fita de referência, fora o gap de energia que variou entre  $0.38\text{ eV}$  e  $0.54\text{ eV}$ , para as estruturas que apresentaram um comportamento semicondutor.

Para as estruturas que apresentam um comportamento metálico, foi observado propriedades magnéticas. Assim, diante desses resultados, espera-se que essas fitas sejam fortes candidatas para aplicações em dispositivos eletrônicos.

Esse trabalho está organizada da seguinte forma. No **capítulo 2: Nanoestruturas** - Foi apresentado uma breve revisão sobre os principais materiais utilizados nesse trabalho, como, por exemplo, as nanofitas híbridas.

No **capítulo 3: Fundamentação Teórica** - Apresentamos de forma breve, a base teórica que constitui a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com o intuito de fundamentar os cálculos deste trabalho.

Logo após, **capítulo 4: SIESTA** - Discutimos um pouco sobre a metodologia empregada no código SIESTA, além dos parâmetros utilizados para a otimização das estruturas abordadas nesse trabalho.

Por fim, no **capítulo 5: Considerações Finais e Perspectivas** - É discutido não só as principais conclusões desse trabalho, mas também, as perspectivas de trabalhos futuros envolvendo essas estruturas estudadas nesse trabalho.

## 2 Nanoestruturas

### 2.1 Carbono e suas formas alotrópicas

Um dos elementos químicos mais importante da natureza é o carbono, pois ele apresenta uma vasta riqueza fenomenológica, devido a sua versatilidade, sendo ele um dos elementos que compõe a matéria-prima de toda a vida neste planeta. Sendo o sexto elemento na tabela periódica, o seu átomo individual, representado pelo símbolo "C", apresenta um total de seis elétrons, onde quatro deles estão localizados na camada de valência. Esse elemento tem como principal característica a sua polivalência, já que vários arranjos do carbono podem ser encontrados na natureza, onde esses novos compostos, não só apresentam diferença nas propriedades físicas, como também na sua forma estrutural [16].

O carbono pode realizar ligações simples, duplas e triplas, sendo sua configuração eletrônica dado pela distribuição  $1s^2 2s^2 2p^6$  quando ele se encontra isolado e no seu estado fundamental. Devido à pequena diferença de energia entre os orbitais  $2s$  e  $2p$ , vários tipos de hibridização são possíveis quando temos a interação de um átomo de carbono com outro [1]. Essa possibilidade, permite a construção de novas estruturas com as seguintes hibridizações:  $sp^1$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ , sendo eles chamados de alótropos. A figura (2) descreve a configuração molecular de alguns deles, como, por exemplo, grafite, fulereno, nanotubos, grafeno, entre outros.

O grafite é um dos alótropos do carbono mais importante, sua organização cristalina, apesar de ser representado por um sistema tridimensional (3D), é composto por várias estruturas bidimensionais (2D), chamadas de grafeno. Tanto a sua estrutura como as suas propriedades são consequências direta da hibridização  $sp^2$  do carbono, com ligação covalente do tipo  $\sigma$  e  $\pi$ . O grafeno apresenta átomos de carbono que formam uma rede hexagonal plana, cuja interação fraca de van der Waals entre as várias camadas de grafeno da origem a estrutura trigonal plana do grafite. A figura (3) mostra tanto a estrutura do grafite como a forma hexagonal do grafeno.

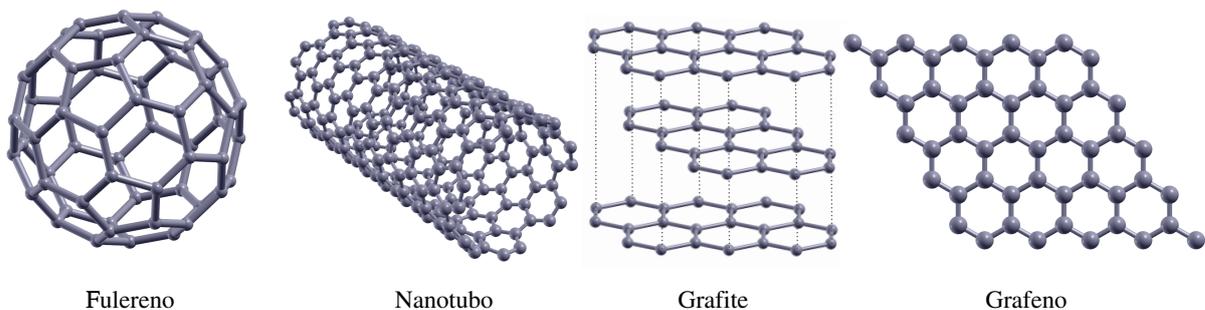


Figura 2 – Representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. Os átomos de carbono são representados pelas esferas cinza [2].

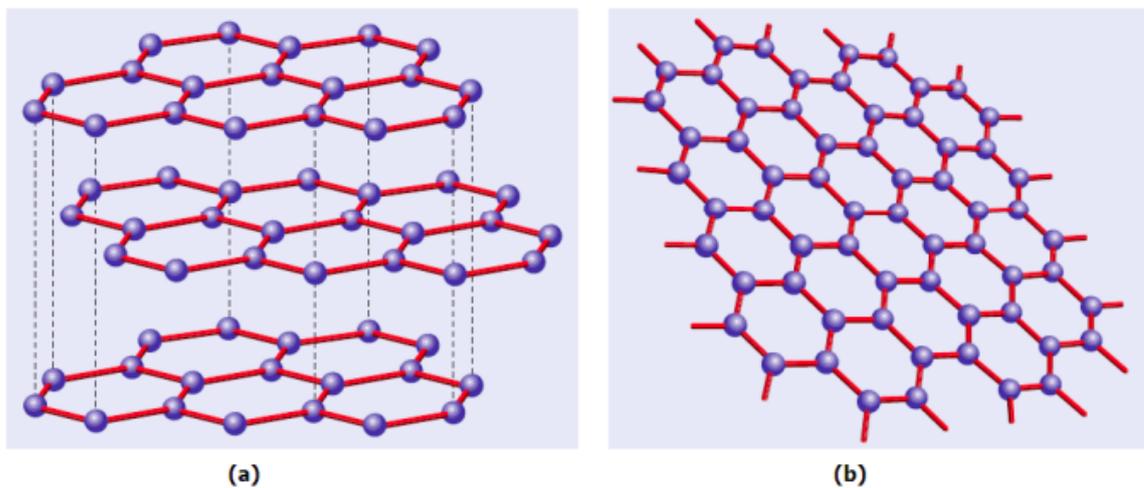


Figura 3 – (a) Ilustração do grafite e (b) ilustração do grafeno [3].

Tendo como principais características: ótima condutividade elétrica, esfoliação, dentre outras. Uma das mais importantes descobertas na área da nanociência, deve-se ao grafite, pois a sua investigação usando cristalografia de raios-X, permitiu anos depois a descoberta experimental do grafeno, que é um dos materiais mais importantes para a nanotecnologia, já que suas propriedades são fundamentais para a construção de dispositivos eletrônicos mais eficientes [17].

Outro alótropo do carbono é o diamante, que possui hibridização  $sp^3$  ou tetragonal, onde essa configuração tetragonal da origem a quatro orbitais híbridos orientados no espaço, formando um tetraedro para minimizar a energia, sendo as quatro ligações covalentes do tipo  $\sigma$ . Esse arranjo atômico produz um material com características bem diferentes do grafite, como, por exemplo, uma alta rigidez, e eletronicamente, é considerado um isolante. Novos materiais surgiram com base na estrutura do diamante, os chamados diamantes (2D), onde eles podendo ser obtidos experimentalmente a partir da compressão de duas ou mais camadas de grafeno, ou materiais similares, a partir de deposição química de vapor [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24]. A figura (4) mostra a estrutura cristalina do diamante e sua hibridização  $sp^3$ .

Até 1980, as únicas estruturas conhecidas derivadas do carbono eram o diamante e o grafite. Porém, por volta de 1985, os químicos Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley descobriram a molécula  $C_{60}$ , chamada de fulereno, onde rendeu a eles o Prêmio Nobel de Química de 1996, revolucionando a nanociência. Os fulerenos são moléculas de carbono, composto por 60 átomos arranjados em forma esférica com 20 faces hexagonais e 12 pentagonais, semelhante a uma bola de futebol, a figura (1) ilustra bem isso [2].

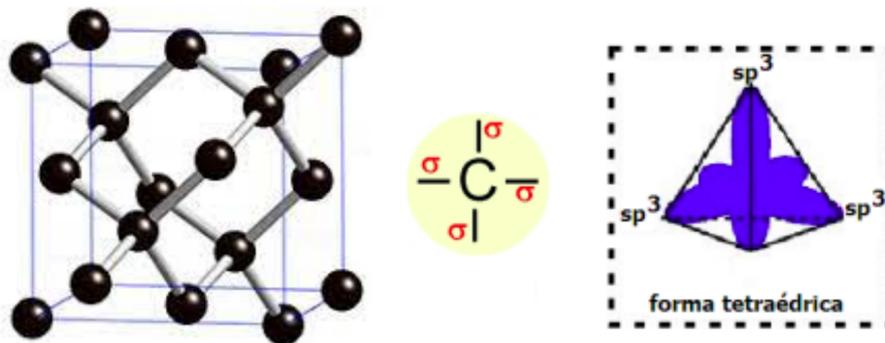


Figura 4 – Rede do diamante, a representação das ligações a serem formadas pelo carbono e a configuração tetraédrica.

Os avanços em pesquisa básica, junto com a descoberta do fulereno, permitiu que em 1991 o cientista japonês Sumio Iijima produzisse no Laboratório de Pesquisa da NEC, no Japão, uma molécula formada a partir do alongamento do fulereno [25]. Essas moléculas foram chamadas de nanotubos de carbono, cuja forma que são construídas impacta diretamente em suas propriedades eletrônicas, podendo apresentar um comportamento metálico, semicondutor ou semimetálico [26, 27, 28].

De todos os materiais a base de carbono obtidos experimentalmente e estudados teoricamente, o grafeno foi o que mais despertou um grande interesse na comunidade científica mundial, justamente, como comentado antes, devido as incríveis propriedades físicas que ele demonstrava. Algumas dessas excepcionais propriedades, diz respeito as propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte. Esse material foi obtido experimentalmente em 2004 pelos Cientistas Russos Andre Geim e Konstantin S. Novoselov, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, onde ao esfoliar a grafite com uma fita adesiva, observaram os fragmentos presos na fita mediante microscopia eletrônica. A técnica ficou conhecida como clivagem micromecânica ou simplesmente esfoliação mecânica do grafite [29]. Isso permitiu com que esse material fosse utilizado para o desenvolvimento de novas tecnologias. No próximo tópico, vamos comentar um pouco mais sobre esse importante material.

## 2.2 Grafeno

O grafeno é um material bidimensional que pode ser considerado como o constituinte básico de outros materiais a base de carbono [30]. Sua estrutura é representado por uma rede na forma hexagonal, sendo ela uma configuração que não constitui uma rede de Bravais [31]. Entretanto, do ponto de vista cristalográfico, podemos enxergá-la como sendo uma rede de Bravais triangular bidimensional com uma base de dois átomos de carbono por célula unitária. A figura (5) (a) mostra um átomo de carbono no sítio A, enquanto, o outro está localizado no sítio B. Os vetores

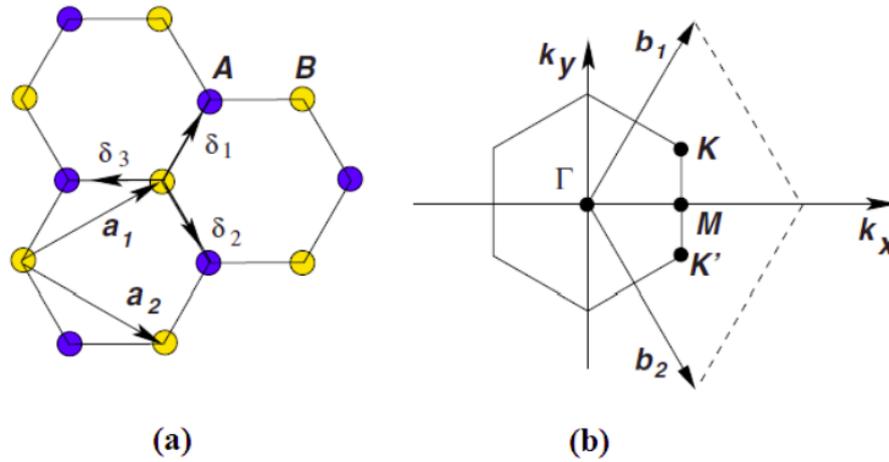


Figura 5 – a) A estrutura do grafeno, constituída de duas rede triangulares interpenetradas, sendo  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  os vetores unitários da rede. b) A primeira zona de Brillouin correspondente. Os pontos de alta simetria marcados são:  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $K$  e  $K'$ , onde os cones de Dirac estão localizados nos pontos  $K$  e  $K'$  [4].

$\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores primitivos no espaço real, que definem a célula unitária da estrutura do grafeno, mediante combinações lineares desses dois vetores mais a base, conseguimos reproduzir toda a rede "favos de mel" do grafeno. Podemos escrever esses dois vetores em coordenadas cartesianas da seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = a \left( \frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \quad e \quad \vec{a}_2 = a \left( \frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ , que é a distância entre um átomo de carbono e seu vizinho, já  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2.46 \text{ \AA}$ , representa o parâmetro de rede do plano de grafeno [4]. Os vetores da rede recíproca  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , bem como a primeira zona de Brillouin do grafeno, que é um hexágono, assim como, os três pontos de alta simetria, representados por  $\Gamma = (0, 0)$ ,  $M = (0, \frac{4\pi}{3\sqrt{3}a})$  e  $K = (\frac{2\pi}{3a}, 0)$ , são mostrados na figura(5)(b). Explicitamente, esses vetores podem ser dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a} (1, \sqrt{3}) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a} (1, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

com um parâmetro de rede  $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 4\pi/a$  no espaço recíproco.

Como as propriedades eletrônicas do grafeno são bem definidas na literatura, podemos obter a sua relação de dispersão utilizando a aproximação *tight-binding*, onde nela obtemos uma fórmula analítica aproximada das bandas de condução e de valência. As bandas de energia tem a forma [4]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}), \quad (2.3)$$

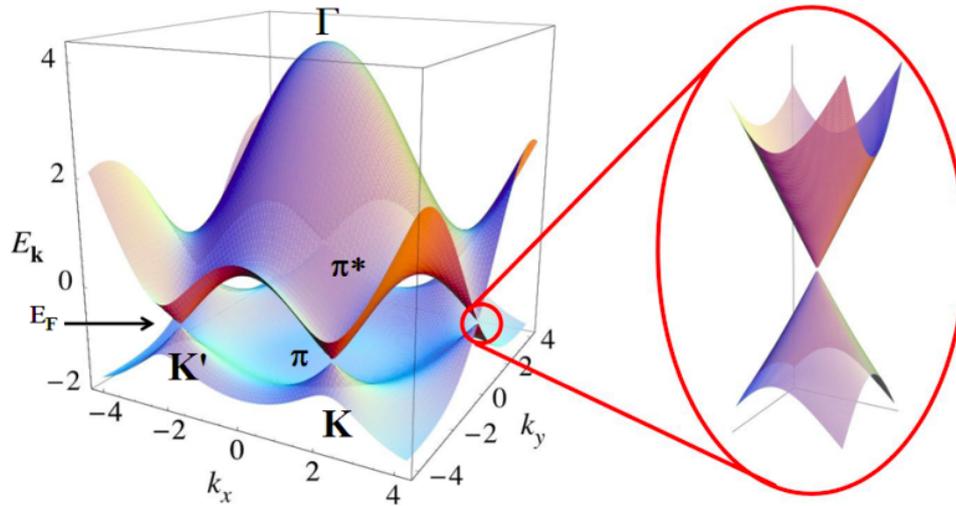


Figura 6 – Estrutura de bandas do grafeno para valores de  $t = 2.7eV$  e  $t' = 0.2t$ , o zoom mostra a banda de energia próxima aos pontos de Dirac ( $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ ) [4].

onde

$$f(\mathbf{k}) = 2 \cos \sqrt{3}k_y a + 4 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a \right) \cos \left( \frac{3}{2}k_x a \right), \quad (2.4)$$

sendo  $t$  e  $t'$  as energias de hopping de primeiros vizinhos e segundos vizinhos, respectivamente. A Figura (6) mostra a estrutura de bandas do grafeno.

Investigando as bandas próximas aos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$ , que representam os pontos de Dirac, temos que, ao realizamos uma expansão em torno desses pontos, com  $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$  e  $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ , obtemos

$$E_{\pm}(\mathbf{q}) = \pm v_F |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (2.5)$$

sendo o parâmetro  $\mathbf{q}$ , o momento medido relativo aos pontos de Dirac e  $v_F$  a velocidade de Fermi. Esse resultado demonstra o motivo dos pontos  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{K}'$  serem chamados de pontos de Dirac, pois avaliando a relação de dispersão, vemos que ela é linear, sendo isso uma característica dos férmions de Dirac sem massa.

### 2.2.1 Nanofita de grafeno

Com a descoberta do grafeno e o entusiasmo com respeito ao estudo desse material, outras formas alotrópicas do carbono foram surgindo, uma delas foi as nanofitas a base de carbono. As nanofitas de grafeno podem ser definidas como folhas de grafeno só que com largura finita. Tais fitas, apresentam em uma das dimensões uma largura infinitamente longa, enquanto, que em outra direção, ela apresenta largura finita, a figura (7) ilustra bem essa definição. Geometricamente,

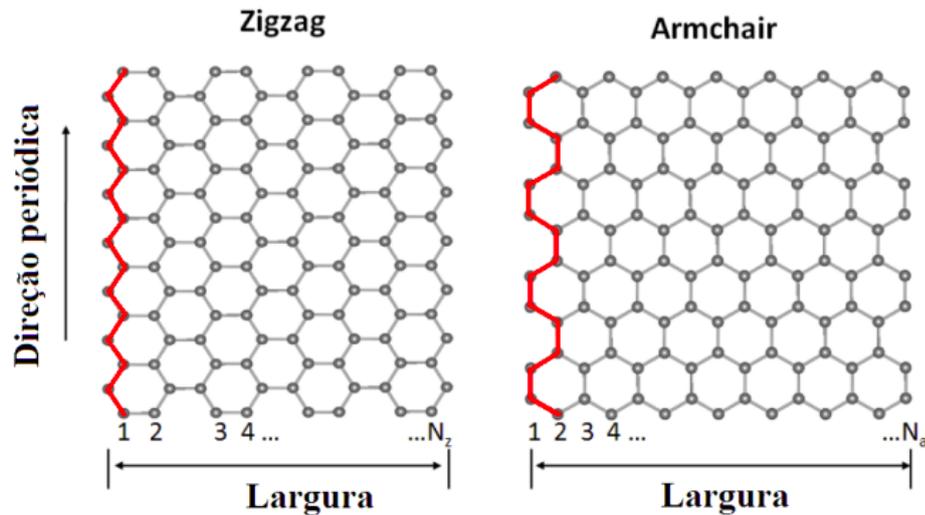


Figura 7 – Estrutura das nanofitas zigzag e armchair [5].

podemos classificar as nanofitas de duas formas, que são: as com borda zigzag e as com borda armchair, figura (7). Essas estruturas são obtidas por meio de um corte na folha de grafeno bidimensional. Dependendo da direção do corte, obteremos estruturas com as bordas já comentadas, e conseqüentemente com propriedades físicas distintas. Uma característica importante das fitas é a presença das bordas, que produz diferenças essenciais em suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Muitos estudos teóricos, utilizando tight-binding e DFT, têm sido realizados em cima dessas fitas de grafeno com as bordas saturadas de hidrogênio, visando investigar suas propriedades físicas [7]. Uma forma de identificarmos o tamanho das fitas é através do número de linhas de carbono, representado por  $N$ , que está contido na largura da fita.

Investigando algumas características das nanofitas, como, por exemplo, estrutura eletrônica via tight-binding, observou-se que as fitas poderiam apresentar um comportamento metálico ou semicondutor [6, 32, 33, 34, 35], já cálculos envolvendo DFT mostraram que todas as fitas zigzag e armchair possuem um gap finito que decai com a largura da fita, quando a estrutura está relaxada ou a polarização de spin é considerada [36]. Outra coisa observada pelo cálculo tight-binding, foi que a estrutura eletrônica dependia do tipo de borda e da largura da fita. A figura(8)(c) – (f) mostra a estrutura eletrônica de quatro casos distintos. É possível notar que, as nanofitas com borda armchair apresentaram tanto uma estrutura eletrônica semicondutora, ou seja, com a presença de um gap de energia [Fig. 8(c) e (e)], como uma estrutura eletrônica metálica, ou seja, sem gap de energia [Fig. 8(d)], sendo todas essas configurações dependentes do número de linhas  $N$ , que representa a largura da fita. Esse último argumento a respeito do comportamento metálico das fitas com borda armchair só é válido para o caso  $N = 3m - 1$ , com  $m$  sendo um número inteiro [37]. Com relação ao tamanho do gap de energia das fitas com borda armchair, com comportamento semicondutor, temos que, através dos resultados dos cálculos via tight-binding e DFT, esse parâmetro apresentou um decréscimo em função do crescimento da largura da fita [38]. O gap de energia é decorrente do confinamento quântico e do importante efeito de borda [39, 7].

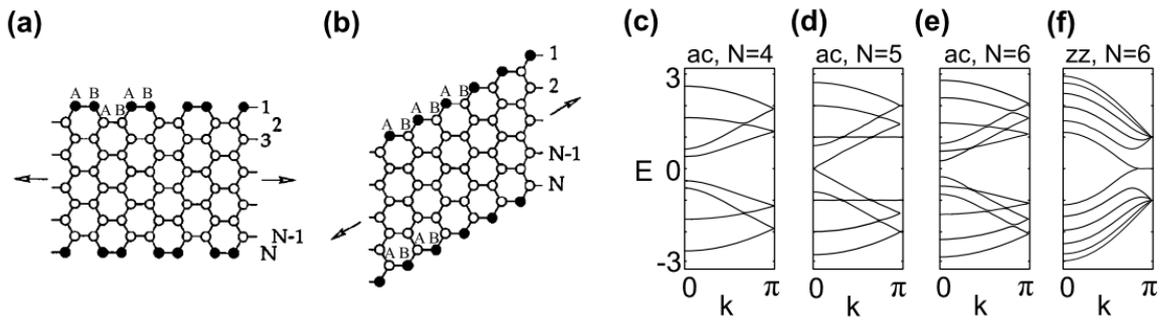


Figura 8 – a) Estrutura da nanofita armchair com  $N = 10$ . b) Estrutura da nanofitas zigzag com  $N = 5$ , onde o número  $N$  indicada o tamanho da subrede. (c) – (f) Cálculos tight-binding das nanofitas para (c)  $N = 3m - 2$  armchair, (d)  $N = 3m - 1$  armchair, (e)  $N = 3m$  armchair and (f) zigzag with  $N = 6$  [6].

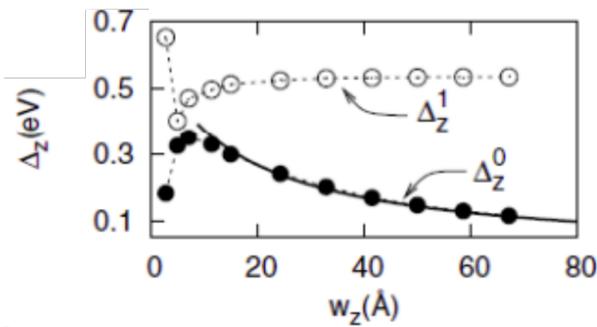


Figura 9 – Variação do gap de energia em função da largura da fita de grafeno zigzag [7].

Para as fitas com borda zigzag, a relação de dispersão exibe uma degeneração das bandas de valência e condução em  $k = \pi$ , ou seja, apresenta um comportamento condutor, [Fig. 8(f)]. À medida que o vetor de onda diminui em direção ao centra da primeira zona de Brillouin, essas duas bandas continuam próximas do nível de Fermi para o vetor de onda dentro do intervalo  $\pi \geq |k| \geq \frac{2\pi}{3}$  e quase não apresentam dispersão [37]. A diferença observada entre a estrutura eletrônica das duas bordas, diz respeito a seguinte distribuição, para as fitas armchair os átomos das bordas e seus vizinhos pertencem a sub-redes diferentes, enquanto, para as fitas zigzag eles pertencem a mesma sub-rede. Esses átomos estão representados na fig.8 (a) e (b) pelas letras A e B. As nanofitas zigzag podem apresentar um comportamento semiconductor, entretanto, o gap que surge, introduzido pela interação entre os elétrons próximos à borda, só se torna evidente para fitas muito estreitas, a figura (9) evidencia esse argumento.

Outra propriedade importante das fitas, que surge devido ao efeito de borda, é a propriedade magnética. De forma geral, as fitas com borda zigzag apresentam essa propriedade, apresentando ordenamento ferromagnético em cada borda e orientações de spin antiparalelas entre as duas borda. Por outro lado, as fitas com borda armchair não foi encontrado até o momento nenhum magnetismo. Para mais detalhes das propriedades magnéticas das fitas, basta consultar as referências [1].

## 2.3 Nanoestruturas de nitreto de boro

Devido à ausência de gap, o grafeno, tornou-se um péssimo candidato para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Esse estopim, permitiu a busca por novas matérias com propriedades interessantes, sendo esses materiais, importantes para a indústria, a base de nitreto de boro (BN) [40]. Ou seja, compostos por boro (B), que pertence à família III-A da tabela periódica e por nitrogênio (N), que está contido na família V-A, cuja interação entre eles, se dá por meio de ligações covalentes simples. Essas nanoestruturas de nitreto de boro são análogos aos amplamente estudados alótropos de carbono, sendo eles: nanotubos de nitreto de boro, nitreto de boro hexagonal ou h-BN, e as nanofitas de nitreto de boro. Entretanto, com uma grande diferença nas propriedades, em especial, as ópticas e eletrônicas. Como exemplo, podemos citar o nitreto de boro hexagonal (h-BN), que apesar de ser um material muito semelhante ao grafeno, do ponto de vista estrutural, pois a diferença entre os parâmetros de rede é cerca de 1.6 %. Mas do ponto de vista eletrônico, apresenta uma grande diferença, já que esse material demonstra um comportamento semicondutor de gap largo, com um gap  $\sim 5,5 \text{ eV}$  [41], enquanto o grafeno é conhecido como um semicondutor bidimensional de gap nulo, a figura (10), ilustra a diferença entre a estrutura eletrônica do h-BN e do grafeno. Estruturalmente, o h-BN pode ser representado também pela Figura 5(a), mas agora com os átomos A e B sendo de boro e nitrogênio.

Uma forma de comprovarmos esse comportamento isolante é utilizando o modelo tight-binding simplificado, no qual se considera o *hopping* entre átomos de primeiros vizinhos,  $t$ , e parâmetros distintos para as energias nos sítios dos átomos de boro e nitrogênio ( $E_B$  e  $E_N$ ), é possível mostrar que [8]:

$$E(\mathbf{k}) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|\phi(\mathbf{k})|^2}, \quad (2.6)$$

em que,  $E_0 = \frac{E_N + E_B}{2}$  e  $E_g = E_B - E_N$  é a energia do gap. Nessa equação, a função  $\phi(\mathbf{k})$  é expressa por:

$$\phi(\mathbf{k})/t = 1 + e^{ia(-k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)} + e^{ia(k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2)}. \quad (2.7)$$

Dessa maneira, a quebra de simetria entre as subredes A e B no h-BN gera um gap  $E_g$  maior que 5 eV [42, 9] e impede a formação dos cones de Dirac semelhantes ao que acontece no grafeno [9]. Além de tudo, devido à grande eletronegatividade do nitrogênio comparado com o boro, faz com que haja uma distribuição desigual de elétrons, dando um caráter iônico para a rede [43, 44]. Devido a essas e outras características, o h-BN pode atuar como um substrato para o grafeno [43, 44], gerando assim heteroestruturas com propriedades intermediárias, como o caso das nanofitas híbridas.

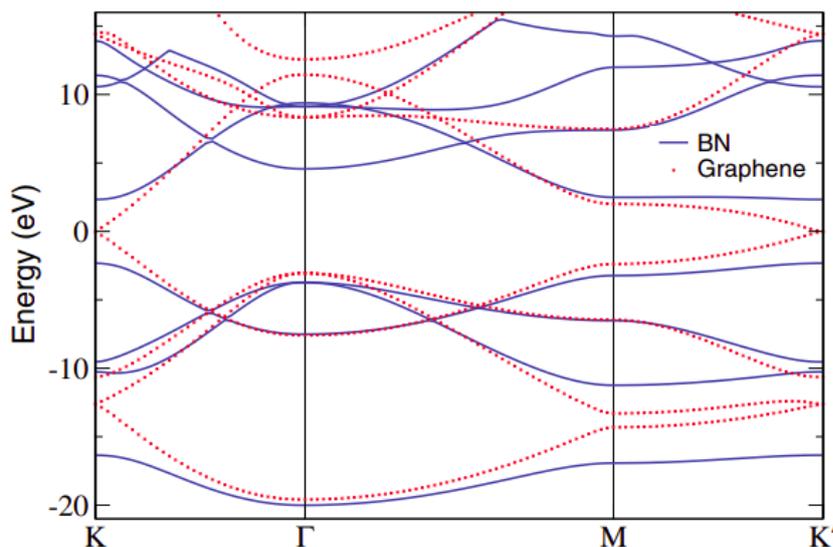


Figura 10 – Bandas de energia do grafeno e de uma folha de h-BN [8].

## 2.4 Nanoestruturas $B_xC_yN_z$

Com a descoberta da similaridade entre estruturas de nitreto de boro e carbono, muitos esforços foram investidos para explorar uma forma mista entre essas estruturas [2]. Esses novos materiais explorados, visam apresentarem propriedades intermediárias entre os materiais a base de carbono e os materiais a base de BN. A explicação para o surgimento dessas propriedades intermediárias, está contida na presença de defeitos e impurezas que esses sistemas apresentam, modificando significativamente não só as suas propriedades estruturais, mas também a sua estrutura eletrônica. Os esforços para produzir tais materiais se iniciou em 1980 [45, 46, 47] e se estende até os dias atuais [48, 49, 50].

O que foi observado ao investigar os materiais grafíticos com impureza, foi que a presença dela poderia aumentar a concentração de elétrons na rede, representando uma dopagem tipo n, ou diminuir essa concentração, aumentando o número de buracos na rede, sendo ela uma dopagem tipo p. Esse fenômeno está associado ao número de elétrons de valência de cada átomo [1]. Os átomos mais utilizado para dopar os materiais a base de carbono são: boro (B) e o nitrogênio (N), devido à pequena diferença entre as ligações químicas. Um dos primeiros materiais sintetizado com essas características foram os nanotubos, em 1994 [51], em seguida mais nanotudos desse tipo foram produzidos por meio de diferentes métodos, como, por exemplo, descarga por arco [51, 52, 53, 54, 55], piroles [56] e entre outros [1]. Por meio de estudos teóricos, foi possível observar que as propriedades eletrônicas desses nanotubos híbridos poderiam ser controladas simplesmente modificando suas composições e configurações, podendo assumir ou um comportamento metálico, ou semiconductor [57, 58, 59, 60, 61, 62].

Através dos cálculos envolvendo DFT foi observado que as fitas com borda zigzag com certas concentrações de B, N e C, não só apresentaram um comportamento metálico, como também exibiram propriedades ferromagnéticas no estado fundamental [63], enquanto, as com

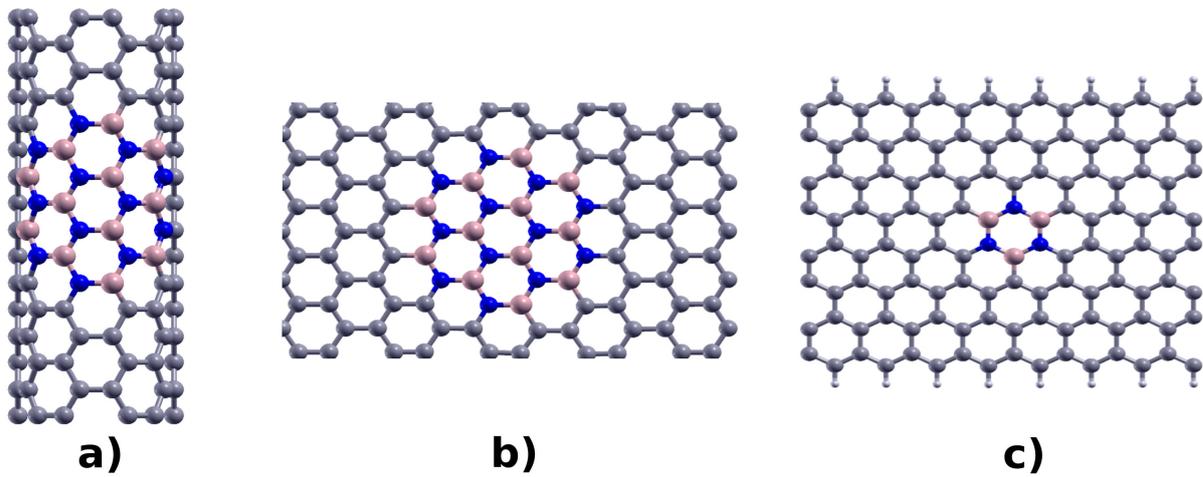


Figura 11 – Alguns materiais BCN. a) nanotubo híbrido, b) plano híbrido e c) nanofita híbrida.

borda armchair apresentaram um comportamento, ora semicondutora, ora semimetálica. Um estudo, com as nanofitas BCN do tipo armchair [64], previu que esses materiais apresentavam magnetismo nas bordas quando B e N estão desemparelhados. A figura (11) mostra alguns materiais híbridos.

## 3 Fundamentação Teórica

### 3.1 Métodos de Estrutura Eletrônica

O entendimento das propriedades eletrônicas de sistemas como átomos e moléculas, só foi possível graças ao surgimento da teoria da mecânica quântica, no início do século XX, e o seu desenvolvimento ao longo desse século nos permitiu compreender como essas estruturas produzem sistemas de muitos corpos, como, por exemplo, os sólidos. Entretanto, acessar as propriedades físicas de sistemas tão complexos como esses, exige a necessidade da utilização de códigos computacionais teóricos, baseada nos princípios da mecânica quântica. Portanto, no contexto atual, tais simulações são fundamentais, tanto no auxílio da compreensão mais acurada de fenômenos físicos, como também na possibilidade de controlar de forma mais refinada os processos experimentais. Neste capítulo, exibiremos as principais aproximações, que tornam o problema de muitos corpos quântico solúvel, assim como, o método computacional utilizado [2].

#### 3.1.1 A Equação de Schrödinger

Em 1926, foi proposta por um dos mais importantes físicos de todos os tempos, Erwin Schrödinger, uma famosa equação diferencial parcial, onde o mesmo a apresentou pela primeira vez em seu trabalho intitulado de "Quantisierung als Eigenwertproblem", sendo essa equação a estrutura que por muito tempo não só representou a mecânica quântica, como também, foi objeto de estudo da mesma [65]. Essa equação (3.1), formalmente conhecida como equação de onda de Schroedinger, proporciona a determinação das chamadas funções de ondas " $\Psi(\vec{r}, t)$ ", desde que  $V(\vec{r})$  esteja definido. No momento em que  $\Psi(\vec{r}, t)$  for determinado, ela caracterizara o sistema (átomo, molécula ou sólido) analisado em questão, já que a função de onda contém toda a informação relevante a respeito do estado quântico desse sistema, ou seja, através dela é possível extrair todas as propriedades físicas de interesse. Portanto, a equação diferencial parcial responsável por descrever sistemas não-relativísticos é expressa da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.1)$$

sendo  $V(\vec{r})$  a energia potencial do sistema, onde a mesma representa às interações das partículas;  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , sendo  $h$  a constante de Planck,  $\Psi(\vec{r}, t)$  é a função de onda e  $\nabla^2$  é o operador laplaciano.

Uma forma de encontrarmos as soluções da equação (3.1) é aplicando o método de separação de variáveis, onde este, consiste em reescrevermos a função de onde, separando a sua parte temporal da sua parte espacial,  $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$ . Logo, aplicando esse método, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})\phi(t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\phi(t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r})\phi(t)}{\partial t}, \quad (3.2)$$

dividindo por  $\psi(\vec{r})\phi(t)$ , temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}. \quad (3.3)$$

Observa-se que a equação (3.3) apresenta uma igualdade entre duas estruturas que dependem de variáveis distintas, ou seja, vemos que o lado esquerdo só depende da posição ( $\vec{r}$ ), enquanto o lado direito só depende do tempo ( $t$ ). Logo, para que essa igualdade seja verdadeira, ambos os lados devem ser iguais a uma constante, que vamos chamá-la de "A". Com isso, obtemos duas equações diferenciais, uma que depende só da posição (conhecida como equação estacionária), eq. (3.4), e outra que depende só do tempo, eq. (3.5), como estão expressas abaixo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = A, \quad (3.4)$$

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} = A. \quad (3.5)$$

Resolvendo primeiro a equação (3.5) por simplicidade, vemos que, por ela depender de uma variável, podemos substituir a derivada parcial por uma derivada ordinária, logo, o processo de resolução dessa equação diferencial ordinária de primeira ordem está expressa em detalhes abaixo:

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{A}{i\hbar}dt, \quad (3.6)$$

$$\int_{A_0}^A \frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{A}{i\hbar} \int dt, \quad (3.7)$$

$$\ln(A) - \ln(A_0) = \ln\left(\frac{A}{A_0}\right) = -\frac{iA}{\hbar}t, \quad (3.8)$$

$$A = A_0 e^{-\frac{iA}{\hbar}t}. \quad (3.9)$$

Investigando a exponencial na expressão (3.9), podemos concluir, via uma análise dimensional, que a constante "A" nada mais é que a própria energia ( $A = E$ ). Essa conclusão é oriunda da informação que temos a respeito do argumento da exponencia, onde o mesmo tem que ser adimensional, logo, aplicando a eq. (3.10), também conhecida como relação de Planck-Einstein, chegamos na conclusão que A é a energia do sistema. A unidade de energia no S.I (Sistema Internacional de Unidades) é o joule ( $j$ ) [66].

$$E = \hbar \cdot \omega, \quad (3.10)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular, que tem dimensão de inverso de tempo. Olhando agora para a equação (3.4), temos que, ao multiplicarmos ambos os lados por  $\psi(\vec{r})$ , podemos reescrever essa equação da seguinte forma [67]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (3.11)$$

Essa expressão, que representa um problema de autovalor, é denominada de "equação de Schroedinger independente do tempo". Podemos reescrever a equação (3.11) da seguinte forma,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3.12)$$

sendo,

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right], \quad (3.13)$$

onde  $\hat{H}$  representa o operador hamiltoniano que descreve toda a dinâmica do sistema. Ainda podemos reescrever  $\hat{H}$ , como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (3.14)$$

sendo  $\hat{T}$ ,  $\hat{V}$  os operadores energia cinética e potencial do sistema, respectivamente. Veremos no próximo tópico que a forma como escrevemos o operador hamiltoniano pode mudar conforme o sistema trabalhado, como, por exemplo, veremos que para um problema de muitos corpos podemos generalizar o operador, já que o mesmo deverá conter todas as interações possíveis entre as partículas que constitui o sistema.

### 3.1.2 Problema de Muitos Corpos

Quando trabalhamos com sistemas que envolvem muitas partículas, a sua descrição exata deve ser representado por um hamiltoniano que leve em consideração todas as interações possíveis entre elas. Portanto, podemos generalizar a equação (3.12), só que agora, para um sistema constituído de  $n$  elétrons e  $N$  núcleos, com as interações entre eles ocorrendo via lei de Coulomb. Então, quando explicitamos o hamiltoniano que descreve esse tipo de sistema, percebemos que a simplicidade da equação (3.12) desaparece [10]. Logo, o operador  $\hat{H}$  independente do tempo para um sistema formado por um conjunto de elétrons e núcleos atômicos agora é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} \\ & + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|}, \end{aligned} \quad (3.15)$$

ou de uma forma mais compacta,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \quad (3.16)$$

onde

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (3.17)$$

representa o operador energia cinética dos elétrons;

$$\hat{T}_n = - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (3.18)$$

representa o operador energia cinética dos núcleos atômicos;

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|}, \quad (3.19)$$

é o operador que está associado a interação coulombiana repulsiva entre os elétrons;

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (3.20)$$

é o operador que está associado a interação entre os núcleos;

$$\hat{V}_{en} = - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|}, \quad (3.21)$$

é o operador que está associado a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos. O parâmetro,  $|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|$  está associado a distância entre o elétron  $\mu$  e o núcleo  $\alpha$ ,  $|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  representa a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$ , e enfim,  $Z_\alpha$  e  $Z_\beta$  representam os números atômicos dos núcleos  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente (ver Fig. 12)[2]. Veja que nesse novo hamiltoniano, eq.(3.15), tivemos que levar em consideração as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, tornando a solução exata da equação (3.12) muito complexa. Sendo assim, podemos reescrever a equação (3.12) da seguinte forma:

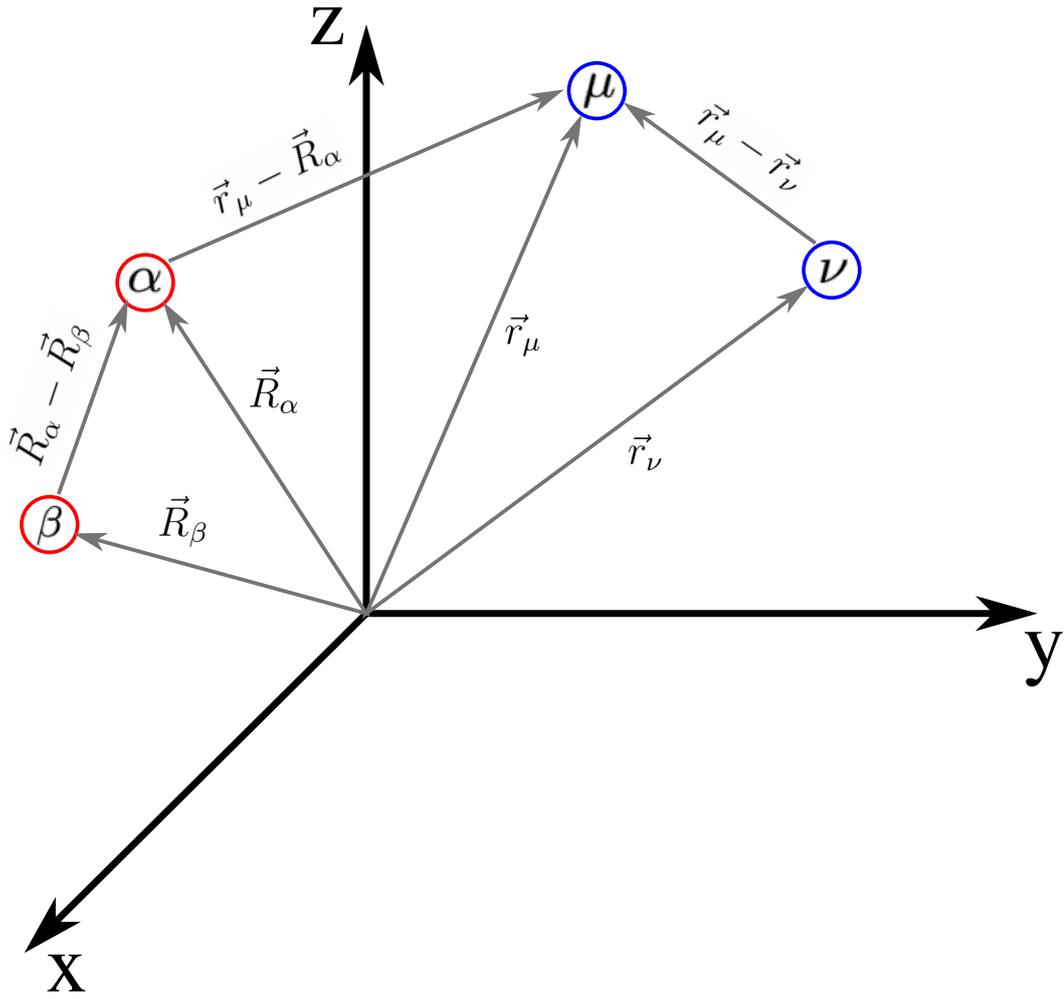


Figura 12 – Posições dos elétrons e núcleos em um sistema de coordenadas [2].

$$\begin{aligned}
 \hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = & \left( -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_\mu - \vec{r}_\nu|} \right. \\
 & \left. + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_\mu - \vec{R}_\alpha|} \right) \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.22)
 \end{aligned}$$

onde,  $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_\mu, \vec{r}_\nu$  e  $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta$  são às coordenadas dos elétrons e às coordenadas dos núcleos respectivamente. Note que, devido o acréscimo de termos como, o acoplamento do movimento dos elétrons com os núcleos e a interação elétron-elétron, tornaram a solução da equação (3.22) analiticamente inviável. A esse impasse, deu-se o nome de "problemas de muitos corpos". Uma forma de contornamos esse problema, foi por meio da utilização de algumas aproximações, que possibilitou uma interpretação mais plausível desses sistemas tão complexos [68]. Uma das aproximações mais importantes, que será abordado no próximo tópico, é a de Born-Oppenheimer, onde ela separa os movimentos dos elétrons e dos núcleos [69].

### 3.1.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como foi brevemente introduzido na discussão do tópico anterior, a solução exata da equação (3.22) é praticamente impossível, devido à complexidade do operador hamiltoniano que descreve o movimento dos elétrons com relação aos núcleos. Porém, em 1927, os físicos Max Born e Robert Oppenheimer, propuseram uma forma de contornar esse impasse levantado pelo problema de muitos corpos. Essa simplificação ficou conhecida como, aproximação de Born-Oppenheimer [70].

Essa aproximação propõe, visando simplificar a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos, que os núcleos dos átomos são bem mais pesados que os elétrons, ou seja, o movimento eletrônico é bem maior que movimento descrito pelos núcleos. Isso permite considerar que os elétrons presentes em uma molécula se movem no que chamamos de "campo de núcleos fixos", ou seja, podemos considerar que os núcleos estejam parametricamente parados com relação aos elétrons, logo, do ponto de vista dos elétrons, as posições dos núcleos torna-se apenas um parâmetro [10]. Portanto, com essas considerações, podemos reescrever o operador  $\hat{H}$ , considerando o termo de energia cinética do núcleo igual a zero e o termo de repulsão núcleo-núcleo uma constante, já que nesse modelo os núcleos estão fixos entre si. Com esta aproximação, conseguimos escrever o hamiltoniano da parte eletrônica, da seguinte maneira:

$$\hat{H}_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{R}_{\alpha}|} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu < \mu}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\mu} - \vec{r}_{\nu}|} \quad (3.23)$$

ou de forma mais compacta,

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (3.24)$$

onde,  $\hat{T}_n \cong 0$  e  $\hat{V}_{nn} = B = \text{constante}$ .

Note que, nas linhas anteriores, foi comentado sobre o hamiltoniano eletrônico, isso porque, nessa aproximação consideramos que o tempo característico da dinâmica eletrônica é muito maior que o dos núcleos, com isso, podemos considerar que a evolução dos núcleos acontece praticamente de forma adiabática frente à troca de posição dos elétrons. Portanto, essa consideração nos permite fragmentar o hamiltoniano do sistema em duas contribuições, uma devido aos elétrons, chamado de hamiltoniano eletrônico, e outro devido aos núcleos.

Então, analiticamente, temos que a parte nuclear será descrito da seguinte forma:

$$\hat{H}_{nn} = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \approx B. \quad (3.25)$$

O hamiltoniano do sistema é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{nn} + \hat{H}_{ele} \approx B + \hat{H}_{ele}. \quad (3.26)$$

Nesse contexto, devemos escrever as autofunções  $\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R})\phi(\vec{R})$ , como sendo um produto de duas funções, onde  $\psi(\vec{r}, \vec{R})$  vai representar a parte eletrônica e  $\phi(\vec{R})$  a parte nuclear, já que a mesma apresenta dependência apenas com as coordenadas nucleares. Observe que, quando escrevemos a função eletrônica, ela apresenta dependência em  $R$ , entretanto, isso significa que as coordenadas nucleares são apenas parâmetros das coordenadas eletrônicas. Os detalhes quantitativos dessa aproximação pode ser visitados nas referências [71, 72].

Porém, mesmo utilizando essa simplificação, o problema de muitos corpos ainda não apresenta solução analítica, pois descrever o termo de repulsão elétron-elétron ( $\widehat{V}_{ee}$ ) não é uma tarefa trivial. Com isso, uma segunda aproximação tornasse necessário, cujo objetivo passa a ser transformar o problema de muitos corpos, em um sistema de um único corpo. Este processo, que torna o problema solúvel, pode ser realizado pelo método de Hartree-Fock ou pela Teoria do Funcional da Densidade.

### 3.1.4 Aproximação de Hartree-Fock

Desde década de 20, sabe-se que a mecânica quântica é a principal ferramenta para entender o comportamento de átomos e moléculas, e trabalha-se com a mecânica quântica determinando a sua protagonista, a função de onda eletrônica, onde se quisermos determinar as energias do sistema, devemos resolver a equação de Schrödinger, apresentada no tópico (3.1.1). Vimos que, na descrição do hamiltoniano, tínhamos que levar em consideração todos os parâmetros que influenciavam a energia do sistema, por exemplo, para o átomo de hidrogênio o hamiltoniano era dado de tal forma que a expressão (3.12) apresentava solução analítica [71], pois esse sistema é composto por apenas um elétron. Para o problema de muitos corpos, o hamiltoniano, como foi visto, assume uma versão um pouco mais complicada, como mostra a expressão (3.23), onde nela está incluído a aproximação de Born-Oppenheimer, que considera que o movimento nuclear é desprezível frente ao movimento eletrônico. Entretanto, essa aproximação não era suficiente para resolver o problema de muitos corpos, pois o termo que retrata a repulsão elétron-elétron, que aumenta a energia do sistema, não foi bem descrito, logo, nesse ponto, faz-se uso dos métodos aproximados para se determinar a estrutura eletrônica de átomos e moléculas ou, em outras palavras, contornar o problema de muitos corpos. O método Hartree-Fock, foi um dos primeiros métodos utilizado com esse objetivo, onde muitos trabalhos precursores, como o próprio DFT, utilizaram essa aproximação como referência, já que o mesmo tenta utilizar um caminho alternativo para representar o termo de repulsão elétron-elétron sem necessariamente resolvê-lo.

O método proposto pelo inglês Douglas Hartree e o russo Vladimir Fock, consiste, inicialmente, em você escrever a função de onda global do sistema, como o produto de funções de onda monoelétrica, ou seja, assume-se que a função de onda global é uma combinação das funções de ondas individuais, como está expresso na igualdade (3.27). Essa aproximação é conhecida como aproximação orbital. Entretanto, essa aproximação é falha, já que ela não considera a

interação elétron-elétron, pois ela assume que o elétron está apenas em seu orbital e que o mesmo não interage com outro elétron.

$$\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \vec{r}_3; \dots) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2)\psi(\vec{r}_3) \dots \quad (3.27)$$

Antes de continuarmos descrevendo esse método, vale destacar algumas notações que serão fundamentais para um entendimento mais claro do desenvolvimento dessa aproximação, logo, vamos representar a função de onda monoelétrica como sendo o produto de  $\psi_a$ , que significa a função do orbital  $a$ , ou seja, o orbital  $1s$ ,  $2s$ , e assim por diante e  $\alpha(1)$ , que representa a função de spin  $\alpha$ . Então, podemos sintetizar isso da seguinte forma:  $\psi(\vec{r}_1) = \psi_a^\alpha(1) = \psi_a(1)\alpha(1)$  ou  $\psi(\vec{r}_2) = \psi_a^\beta(2) = \psi_a(2)\beta(2)$ , que é a função do orbital  $a$  que multiplica a função de spin  $\beta$ . Essa entidade é chamada de *spin-orbital*, onde estamos dizendo, em outras palavras, que para  $\psi(\vec{r}_1) = \psi_a^\alpha(1) = \psi_a(1)\alpha(1)$ , o elétron 1 está no orbital  $a$  qualquer, por exemplo,  $1s$  e ele tem spin  $\alpha$ , enquanto, para  $\psi(\vec{r}_2) = \psi_a^\beta(2) = \psi_a(2)\beta(2)$ , o elétron 2 está no orbital  $a$  também, porém, ele tem spin  $\beta$ . Dado essas considerações, vamos representar a aproximação orbital na forma de spin-orbital, ou seja, temos essa representação:

$$\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \vec{r}_3; \dots) = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha(3)\psi_b^\beta(4) \dots \psi_z^\beta(N_e). \quad (3.28)$$

Entretanto, essa forma de representarmos a função de onda não está coerente, pois até o momento não levamos em consideração o princípio de Pauli, que nos diz que: "*As partículas fermiônicas tem de ser representadas por funções antissimétricas, quando a troca de coordenadas*"[73]. Então, temos que adicionar na função de onda total essa condição de assimetria, já que os elétrons são férmions, logo, se trocarmos as coordenadas eletrônicas, temos que mudar o sinal da função de onda. Portanto, representaremos a aproximação (3,28) da seguinte forma:

$$\Psi(\vec{r}_1; \vec{r}_2; \vec{r}_3; \dots) = \psi_a^\alpha(1)\psi_a^\beta(2)\psi_b^\alpha \dots \psi_z^\beta(N_e) - \psi_a^\alpha(2)\psi_a^\beta(1)\psi_b^\alpha \dots \psi_z^\beta(N_e) + \dots, \quad (3.29)$$

sendo que, como as partículas são indistinguíveis, o elétron 2, por exemplo, pode apresentar spin  $\alpha$  e o elétron 1 pode apresentar um spin  $\beta$ . Então, quando levamos essa provável troca em consideração, notamos que o sinal negativo aparece, logo, a expressão (3.29) é a forma correta de representarmos a função de onda, levando em consideração o princípio de Pauli.

A forma matemática, ilustrada na expressão (3.30), desse resultado, foi proposta, inicialmente, pelo físico e químico John Clarke Slater, onde o mesmo reescrever a expressão (3.29) na forma de um determinante.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \det(M) \quad (3.30)$$

sendo,

$$M = \begin{pmatrix} \psi_a^\alpha(1) & \psi_a^\beta(1) & \dots & \psi_z^\beta(1) \\ \psi_a^\alpha(2) & \psi_a^\beta(2) & \dots & \psi_z^\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_a^\alpha(N_e) & \psi_a^\beta(N_e) & \dots & \psi_z^\beta(N_e) \end{pmatrix}$$

Esse determinante, quando corretamente montado, é capaz de representar a antissimetria da função de onda. Um determinante bem montado, chamado de determinante de Slater, nos diz que, cada linha da matriz  $M$  representa um elétron, enquanto, cada coluna representa um orbital. Quando o determinante é estruturado dessa maneira, temos a inclusão do princípio de Pauli [74].

Retomando o método Hartree-Fock, foi visto que tal método apoia-se na ideia de escrever a função de onda global como uma combinação de funções de onda que descrevem sistemas de um único corpo. Então, com isso, defini-se um operador  $f_1$ , chamado de operador de fock, onde esse operador trabalha cada função de onda individual, fornecendo com isso, as energias individuais  $\epsilon_a$ , que representam as energias dos orbitais. A equação característica que descreve isso é

$$f_1\psi_a(1) = \epsilon_a\psi_a(1) \quad (3.31)$$

Note que, essa equação (3.31) é bem semelhante à equação de Schrödinger, entretanto, o operador fock é constituído de 3 termos, que estão representados abaixo.

$$f_1 = \hat{h}_1 + \hat{V}_{CM} + \hat{V}_{troca}. \quad (3.32)$$

Sendo,

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\left(\frac{1}{r_{Ai}} + \frac{1}{r_{Bi}}\right), \quad (3.33)$$

o operador de caroço, que representa a hipótese que o elétron está sozinho na molécula, sendo constituído apenas pela energia cinética do elétron e a interação elétron-núcleo.

$$\hat{V}_{CM} = 2 \sum_m J_m(1), \quad (3.34)$$

o operador da interação de coulomb média, onde esse operador é representado pelo somatório de operadores  $J$ , onde este, que está representado na eq. (3.35), quando opera sobre a função de onda vai nos fornecer a chamada integral de coulomb.

$$J_m(1)\psi_a(1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(2) \psi_m(2) d\tau, \quad (3.35)$$

Observe que, na eq. (3.35), temos a representação da interação entre o elétron que esta no orbital  $a$  com a amplitude média de todos os outros elétrons, representado pelo termo

$\psi_m^*(2)\psi_m(2)$ . Logo, esse operador  $J$  considera a interação desse elétron, que está no orbital  $a$ , com a nuvem eletrônica global da molécula. Essa hipótese, representa a parte crítica do método Hartree-Fock, já que os erros que surgiram desse método são providos principalmente dessa aproximação.

O outro operador,

$$\hat{V}_{troca} = - \sum_m K_m(1), \quad (3.36)$$

é chamado de operador de troca. Esse operador não apresenta um correlativo macroscópico, já que o mesmo é uma entidade puramente quântica. Ele este associado a antissimetria da função de onda, ou seja, a razão pela qual a função de onda é antissimétrica vai possibilitar essa interação de troca.

Veja na expressão (3.36) que o operador de troca é escrito em termos do somatório do operador  $K$ , onde o mesmo, quando atua sobre a função de onda, vai fornecer a integral de troca, como expresso abaixo,

$$K_m(1)\psi_a(1) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \psi_m(1) \frac{1}{r_{12}} \psi_m^*(2)\psi_a(2) d\tau. \quad (3.37)$$

A integral de troca também vem de uma média, portanto, não apresenta um valor exato para as interações de troca. Então, substituindo os termos que representam o operado de fock na eq.(3.32), temos

$$f_1\psi_a(1) = \hat{h}_1\psi_a(1) + \sum_m (2J_m(1) - K_m(1))\psi_a(1) = \epsilon_a\psi_a(1), \quad (3.38)$$

onde essa, representa a equação do fock. Então, para resolvermos a eq.(3.38), devemos aplicar o chamado, método autoconsistente de Hartree-Fock. Esse método, permite começar o processo, "chutando" uma provável função de onda, onde ela entrará no cálculo e será trabalhada, e com isso, obteremos uma nova função melhorada, que vai fornecer uma nova energia para o sistema. Essa nova função, entrará novamente no cálculo e obteremos novamente outra função melhorada, e esse processo se repete até a convergência da função, ou seja, até obtermos uma função que descreverá de forma razoável o sistema.

Entretanto, esse método autoconsistente apresentou graves problemas, devido a sua complexidade até mesmo computacional, mas, em 1951, o holandês Clemens Roothaan propõe uma forma alternativa de resolver esse problema. Os detalhes quantitativos dessa parte pode ser vista nas referências [75]. Mas em síntese, ele propõe escrever a função de onda como uma combinação linear de orbitais atômicos, eq. (3.39), e isso permite tratar a eq. de fock na forma matricial, ou seja, pelas equações de Roothaan passaremos a considerar o método como sendo matricial, logo, resolveremos a eq. de fock como sendo uma matriz.

$$\psi_m = \sum_o c_{om} \chi_o, \quad (3.39)$$

onde,  $c_{om}$  representa uma espécie de peso para cada orbital atômico e  $\chi_o$  vai representar os orbitais. A expressão (3.40) representa a forma matricial utilizada por Roothaan da equação de fock.

$$\sum_o F_{oo'} c_{om} = \epsilon_a \sum_o S_{o'o} c_{om}. \quad (3.40)$$

Sendo  $F_{oo'}$  um elemento da matriz de fock e  $S_{o'o}$  um elemento da matriz de sobreposição. Diferente do método autoconsistente, onde tínhamos que fornecer um palpite para a função de onda, aqui, primeiro temos que definir a base e os coeficientes. Feito isso, pegamos esses valores e substituímos nas equações (3.40) e com isso, obteremos um valor para a energia. Com essa energia, vamos aplicá-la novamente nessas funções, extraindo um novo conjunto de coeficiente e com eles aplicaremos novamente no conjunto de matrizes e obteremos uma nova energia. Esse processo é realizado até a convergência da energia, ou seja, até a energia final ser igual, dentro de um certo intervalo, a energia anterior.

Todavia, como descrito em detalhes nessa secção, esse método aproximativo, que tenta contornar o termo de repulsão elétron-elétron, apresenta um conjunto de falhas, devido as inúmeras aproximações utilizadas ao longo da sua construção. Portanto, esse método, devido a esses fatores, acabou caindo em desuso ao longo do tempo, já que aproximações mais sofisticadas acabaram surgindo. Um exemplo disso é o próprio DFT, que usa novas aproximações, além de incorporar os resultados propostos por Hartree-Fock, para descrever o sistema no estado fundamental de forma mais completa, pois considera efeitos de troca e correlação do sistema [10]. Descreveremos no próximo tópico em detalhes os conceitos fundamentais dessa importante aproximação [76, 77].

## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Como foi bem retratado no capítulo (3.1.1), a equação de Schrödinger representou por muito tempo uma expressão significativa para o desenvolvimento e instauração da teoria da mecânica quântica, pois a mesma, não só descreveu sistemas elementares, como também, fornece resultados físicos consideráveis. Entretanto, quando passamos para estruturas mais complexas, como sistemas multieletrônicos, essa equação toma uma forma, em que, obter as soluções exatas, torna-se impraticável. Algum tempo depois, mais especificamente em 1927, Thomas e Fermi, propuseram um modelo, em que eles descreviam um sistema eletrônico, não mais através da função de onda, mas do uso de sua densidade  $\rho(\vec{r})$ , sendo essa variável obtida via argumentos puramente estatísticos [77]. Porém, o uso dessa variável básica foi rigorosamente legitimada com a publicação de dois teoremas, sendo os teoremas de Hohenberg e Kohn, publicados

em 1964 [78], onde eles buscaram uma forma alternativa de descrever sistemas de muitos elétrons, fornecendo assim, os fundamentos da teoria do funcional da densidade (e (DFT — do inglês Density Functional Theory)). Esses teoremas, como já especificados, visavam descrever esses sistemas, não mais utilizando a abordagem de orbitais, mas sim, através da densidade de elétrons do estado fundamental. Nessa abordagem, uma vantagem acaba se sobrepondo, que é, a possibilidade de descrevermos um sistema de  $N$  elétrons, onde sua função de onda contém  $3N$  variáveis, sem contar o spin, por meio de sua densidade, que é composta apenas por 3 variáveis espaciais  $\vec{r}$ . Portanto, os cálculos envolvendo essa teoria, classificados como cálculos de primeiros princípios, não só otimizou os custos computacionais, como também, possibilitou resultados mais precisos. Os químicos, Walter Kohn e a John Pople, que implementaram essa teoria nos cálculos computacionais, ganharam o prêmio nobel em química, em 1998, já que proporcionaram, não só a utilização do DFT em simulações dentro da matéria condensada, como também, para a análise de estruturas físicas em química quântica.

### 3.2.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O modelo proposto por Thomas e Fermi, em 1927, que foi aperfeiçoado por Dirac um tempo depois, visava descrever o sistema multieletrônico, como sendo um gás de elétrons não interagente, com uma densidade uniforme submetido a um potencial efetivo  $V_{eff}$ , sendo esse modelo um dos precursores do DFT, já que incorporava na aproximação, a descrição do estado fundamental de um sistema de muitos corpos via densidade eletrônica. Entretanto, esse modelo apresentava algumas limitações, já que o termo de energia cinética, contido no funcional de energia desenvolvido por Thomas e Fermi, era representado de forma simplificado e os efeitos de troca e correlação de elétrons eram desprezados, sendo o termo de troca incluído por Dirac. A equação (3.41), representa esse funcional. Um funcional, nada mais é que uma regra que atribui um número  $F[f]$  a uma função  $f$ .

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (3.41)$$

O primeiro termo, na eq.(3.41), representa a energia cinética, o segundo o potencial externo, que descreve, normalmente, as posições e cargas dos núcleos dos átomos que formam a molécula, o terceiro, descreve o potencial de Coulomb, e o último, incluído por Dirac, é o termo de troca. Entretanto, em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn, publicaram dois teoremas, visando aperfeiçoar a interpretação de sistemas com muitos elétrons. Esses teoremas, forneciam, partindo da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, as energias e outras propriedades do sistema de maneira precisa [79].

Pode-se aplicar esses dois teoremas, a estruturas multieletrônicas que estão sujeitos a um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , gerado por um conjunto de núcleos estáticos, onde os elétrons que

constituem esse sistema, estão submetidos a esse potencial. Com isso, o hamiltoniano do sistema será representado da seguinte maneira:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.42)$$

Abaixo, temos a descrição dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn, que retratam, em suma, a descrição do estado fundamental e outras propriedades físicas de um sistema multieletrônico, através da densidade eletrônica. Esses dois teoremas são:

**Teorema 1:** *A densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ .*

**Prova:**

Para demonstrarmos esse teorema, vamos supor o caso contrário, ou seja, vamos tomar dois potenciais externos e distintos  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$  e  $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ , porém, que conduzem a mesma densidade  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental. Com isso, tomemos dois hamiltonianos  $\hat{H}^{(1)}$  e  $\hat{H}^{(2)}$  que estão definidos em termos desses potenciais externos, e vamos associá-los a duas funções de ondas diferentes  $\Psi^{(1)}$  e  $\Psi^{(2)}$  que descrevem o estado fundamental. Apesar de serem distintas, geram por hipótese, no estado fundamental, a mesma densidade. Considerando que  $\Psi^{(2)}$  não seja o estado fundamental de  $\hat{H}^{(1)}$ , temos

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.43)$$

Supondo que o estado fundamental não seja degenerado [10], podemos reescrever a eq.(3.43) da seguinte forma:

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.44)$$

ou

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Sendo,

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (3.46)$$

e

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \Psi^{(2)} \Psi^{*(2)}.$$

ou

$$\langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle = \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}),$$

onde a diferença entre os hamiltonianos fornece justamente a diferença entre os potenciais externos. Note que,  $\rho_0(\vec{r}) = \Psi^{(2)} \Psi^{*(2)}$ .

Então, substituindo esse resultado na equação (3.43), temos

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.47)$$

De maneira semelhante podemos fazer:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.48)$$

Onde,

$$\langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} + \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (3.49)$$

ou

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle - \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} - \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.50)$$

Portanto, substituindo (3.50) em (3.48), temos

$$E^{(2)} < E^{(1)} - \int d^3r \left[ V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.51)$$

Somando-se a eq.(3.47) como (3.51), temos

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (3.52)$$

Portanto, a suposição inicial de que os potenciais externos  $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$  e  $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$  implicam na mesma densidade  $\rho_0(\vec{r})$  para o estado fundamental é absurda, a própria desigualdade (3.52) comprova isso. Então, esse teorema nos diz que existe uma correspondência única entre a densidade  $\rho_0(\vec{r})$  do estado fundamental e o potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$ , logo, as propriedades do

sistema no estado fundamental podem ser expressas por essa densidade. Ou seja, como a relação entre densidade e potencial externo é única, isso significa que o hamiltoniano obtido desse potencial também é único, logo, como a energia do sistema é calculada mediante a resolução da equação de Schrodinger, a energia do sistema eletrônico é determinada pela densidade  $\rho_0(\vec{r})$ , ou seja,

$$E = E_{V_{ext}}[\rho]. \quad (3.53)$$

A equação (3.53) retrata que a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica e dela podemos obter os observáveis do sistema. Portanto, isso nos mostra que, conhecendo a densidade do estado fundamental do sistema, ela é mais que suficiente para obtermos as propriedades físicas dele.

**Teorema 2:** *A energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia  $E_0[\rho_0(\vec{r})]$ , obtido a partir da densidade exata do estado fundamental  $\rho_0(\vec{r})$ . Qualquer densidade diferente  $\rho'(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$  conduzirá a uma energia  $E_0[\rho'(\vec{r})]$  maior do que a energia do estado fundamental,  $E_0[\rho'(\vec{r})] > E_0[\rho_0(\vec{r})]$ .*

**Prova:**

Como foi comentado antes, podemos definir um funcional de energia  $E[\rho]$  em relação à densidade  $\rho(\vec{r})$ , logo, a prova desse teorema fica restrita à densidade do estado fundamental e com o hamiltoniano sujeito ao mesmo potencial externo, já que, para cada  $\rho(\vec{r})$  está associado um hamiltoniano  $\hat{H}$ , um potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  e uma função de onda  $\Psi$ , como foi bem descrito no primeiro teorema. Portanto, conhecendo a densidade  $\rho(\vec{r})$ , podemos extrair dela, informações a respeito das propriedades do sistema, como energia interna e cinética, por exemplo. Então, podemos escrever todas as propriedades do sistema mediante um funcional, inclusive a energia total, que pode ser expressa:

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (3.54)$$

sendo

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] \quad (3.55)$$

A equação (3.55) contém informações sobre as energias do sistema, em que os elétrons que o compõem interagem, como, energias internas ( $V_{int}$ ), cinética ( $T$ ) e potencial. O  $F_{HK}[\rho]$  representa o funcional universal de Hohenberg-Kohn, já que o mesmo não contém informações sobre o potencial externo utilizado, sendo ele o responsável por fornecer a menor energia do sistema.

Para o estado fundamental, o funcional de Hohenberg-Kohn ( $E_{HK}$ ) é igual ao valor esperado do hamiltoniano nesse estado, considerando um sistema com a densidade fundamental  $\rho^{(1)}(\vec{r})$ , podemos escrever a energia  $E^{(1)}$  como:

$$E^{(1)} = E^{(HK)}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (3.56)$$

Considerando agora a densidade  $\rho^{(2)}(\vec{r})$ , que está associado a função de onda  $\Psi^{(2)}$ , como visto na equação (3.48) do teorema 1, vamos considerar que  $E^{(2)}$  é maior que  $E^{(1)}$ , logo,

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (3.57)$$

Portanto, o funcional de Hohenberg-Kohn, equação (3.54), vai nos fornecer o menor valor, quando o mesmo for expresso em termos da densidade do estado fundamental, ou seja, em outras palavras, esse teorema nos diz que a energia total obtida, será sempre maior que a energia do estado fundamental. Dessa maneira, se o funcional da energia, quando está em seu valor mínimo, existe, então ele corresponde ao estado fundamental do sistema.

Podemos compreender a prova desse teorema de maneira mais simples, fazendo uso do princípio variacional [80, 67, 81] para encontrarmos a densidade do estado fundamental. Onde existiram muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém, o problema é resolvido por minimização [81]. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontra-se a densidade do estado fundamental [2]. Mais detalhes dessa prova pode ser consultada nas referências [82].

Então, esses dois teoremas são fundamentais para a construção da base do DFT, assim como, para a obtenção das equações que caracterizam essa teoria, que são as equações de Kohn-Sham. Essas equações são extremamente importantes, pois nos permite calcular a energia do sistema [83]. No próximo tópico, entraremos mais em detalhes sobre esse método.

### 3.2.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham, propuseram um formalismo matemático para caracterizar o arcabouço dos teoremas de Hohenberg-Kohn, pois esses teoremas apenas garantiam a possibilidade de descrevermos o sistema usando como variável de referência a densidade eletrônica. Entretanto, eles não forneciam uma regra para o cálculo das energias. Portanto, esse formalismo, que culminou nas equações de Kohn-Sham, visava obter, simulando um sistema de muitos corpos interagentes, por meio de um sistema de partículas não interagentes, a densidade do estado fundamental desse sistema.

Nessa abordagem, que tenta simular um sistema real, mediante um sistema fictício, onde esse sistema construído é composto por  $N_e$  elétrons independentes, permite obter uma densidade

eletrônica com as mesmas características que a densidade que descreve um sistema real, composto pelas partículas reais interagentes. Para construirmos essa equação, é importante fragmentarmos a energia cinética que compõe o funcional de Hohenberg-Kohn em duas partes, onde a primeira representa a energia cinética das partículas não-interagentes, que vamos representar por  $T_s[\rho]$ , e a segunda será a correlação eletrônica, identificaremos essa última por  $T_c[\rho]$ . Dessa forma, podemos reescrever a equação (3.54), da seguinte maneira:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (3.58)$$

ou

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.59)$$

onde,  $V_{int}[\rho]$ , que representa a soma das interações elétron-elétron, pode ser escrita, como:

$$V_{int}[\rho] = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + V_{xc}[\rho], \quad (3.60)$$

sendo o primeiro termo, conhecido como energia de Hartree, o responsável pela interação eletrostática clássica entre os elétrons, e o segundo termo,  $V_{xc}[\rho]$ , o responsável por retratar a interação elétron-elétron não-clássica, contendo todas as propriedades de correlação de autointeração, correlação de Coulomb e de troca [84].

Assim, admitindo o conhecimento de  $T_s[\rho]$  e  $V_H$ , lembrando que a energia potencial de interação elétron-elétron, foi reescrita como uma soma da energia de Hartree e a interação de troca, logo, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.61)$$

onde,  $E_{xc}[\rho]$  representa a energia de troca e correlação, sendo ela definida em termos da diferença de energia decorrente da substituição de  $T[\rho]$  por  $T_s[\rho]$ , sendo  $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ , e de  $V_{int}[\rho]$  por  $V_H[\rho]$ , sendo  $V_{xc}[\rho] = V_{int}[\rho] - V_H[\rho]$ , ou seja,

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{int}[\rho] - V_H[\rho]) = T_c[\rho] + V_{xc}[\rho]. \quad (3.62)$$

Então, a energia de troca e correlação, como está explícito na equação (3.62), contém toda a informação a respeito da substituição de um sistema interagente por um sistema não interagente.

Como vimos, nas bases do DFT, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn nos diz que, é possível acessar a densidade eletrônica do sistema real no estado fundamental, através da minimização do funcional da energia, ou seja, conseguimos obter a energia total do estado fundamental por meio da minimização da mesma. Então, tomando-se o mínimo da equação (3.61) com relação à densidade  $\rho(\vec{r})$ , temos

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0. \quad (3.63)$$

Assim, temos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0. \quad (3.64)$$

Onde, vamos definir  $v_H(\vec{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ , que é o potencial de Hartree,  $v_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ , que é o potencial associado aos núcleos dos átomos que compõem o sistema e  $v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}$ , que é o potencial de troca e correlação.

Tomemos o funcional  $T_s[\rho]$ , que representa energia cinética exata de um sistema de referência não interagente, o qual a densidade é equivalente a do sistema real, da seguinte forma:

$$T_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle, \quad (3.65)$$

sendo  $\Psi_i$ , as funções de estado de um sistema de partículas não interagentes, onde devemos considerar a sua ortogonalidade, ou seja,  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ . Com a expressão (3.65), podemos escrever sua variação da seguinte forma:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2. \quad (3.66)$$

Seja agora um sistema não interagente com uma densidade  $\rho_s$ , onde o mesmo será composto apenas por energia cinética ( $T_s[\rho]$ ) e o potencial ( $V_s[\rho]$ ), sendo a energia total:

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + V_s[\rho]. \quad (3.67)$$

Segundo o teorema 2 de Hohenberg-Kohn, devemos minimizar a energia com respeito a densidade, logo,

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0, \quad (3.68)$$

sendo,  $\frac{\delta V_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = v_{ef}$ , o potencial de Kohn-Sham (potencial efetivo). A ideia do Kohn-Sham era usar um sistema não interagente, descrito por um potencial efetivo, para extrair a densidade do estado fundamental de um sistema interagente, sendo a densidade de ambos iguais,  $\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r})$ . Então, podemos expressar esse potencial efetivo da seguinte forma:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (3.69)$$

como sendo a soma dos três potenciais já mencionados. Então, a expressão (3.69), nos diz que, calcular o potencial efetivo que descreve um sistema não interagente reproduz um sistema interagente.

Portanto, podemos resolver facilmente um sistema de partículas não interagentes, pois é composto por partículas que são independentes entre si. Logo, para isso, basta resolvermos a equação de Schrödinger para a  $i$ -ésima partícula:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (3.70)$$

onde,

$$v_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.71)$$

Determina-se a densidade eletrônica da seguinte maneira:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^n |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.72)$$

Então, esse conjunto de equações, composta pela: equação de Schrödinger para a  $i$ -ésima partícula, potencial efetivo ( $v_{ef}$ ) e densidade, definida em termos de  $\Psi_i(\vec{r})$ , que representam os orbitais, compõe a equação de Kohn-Sham. Como está expresso na figura (13), essas equações podem ser resolvidas de forma auto-consistente, onde através delas, sempre vamos poder extrair a densidade do estado fundamental de um sistema interagente, partindo de um sistema não interagente, e com isso, obter todas as propriedades do sistema.

Entretanto, um dos principais problemas, é saber escrever o termo que representa o funcional de troca e correlação, logo, para alcançarmos resultados mais satisfatórios, algumas parametrizações para esse funcional foram propostas, como será discutido na próxima seção.

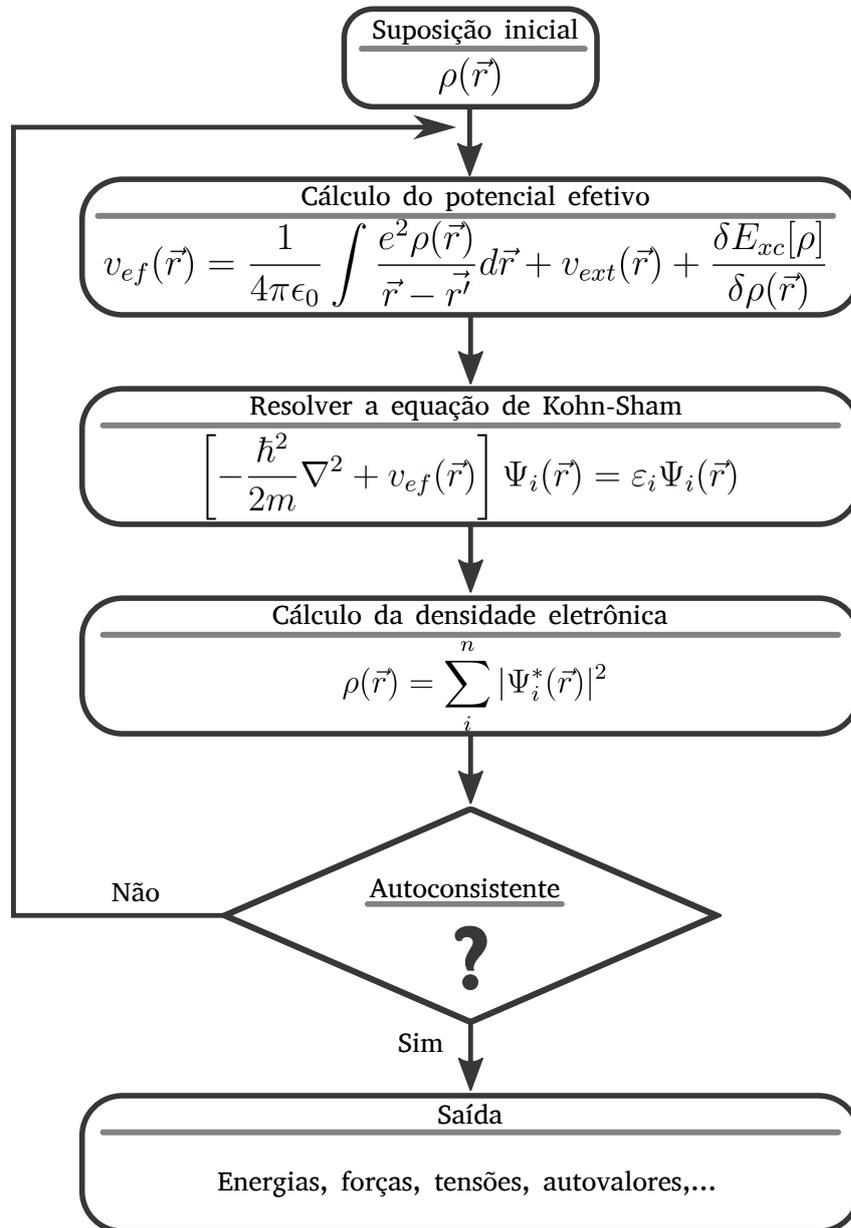


Figura 13 – Algoritmo do loop de auto-consistência da resolução das equações de Kohn-Sham [2].

### 3.2.3 Aproximações dos potenciais de troca e correlação

Como apresentado anteriormente de forma breve, a energia de troca e correlação ( $E_{xc}[\rho]$ ) inclui todos os termos não clássicos, a saber, a correlação eletrônica, que inclui o termo de troca que se refere à correlação entre elétrons de mesmo spin, e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem. Ou seja, todos os termos desconhecidos são incluídos no termo de troca e correlação. Normalmente, esse funcional pode ser expresso mediante dois termos, como mostra a equação (3.73). Entretanto, por não conhecermos uma forma exata para esse funcional, devemos contornar essa situação, utilizando boas aproximações, para que, ao resolvermos as equações de Kohn-Sham, seja possível obter resultados mais próximos do que é fornecido pela natureza. Algumas dessas aproximações para o funcional de troca e correlação, fundamentais para obtermos resultados mais próximos da realidade, serão apresentados nos próximos tópicos, sendo elas: A aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês, Local Density Approximation) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês, Generalized Gradient Approximation) [84].

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]. \quad (3.73)$$

### 3.2.4 Aproximação da Densidade Local – LDA

Como salientamos, a energia de troca e correlação não possui uma forma exata conhecida. Então, para esse termo, é necessário realizar certas aproximações. A aproximação mais simples é conhecida como “aproximação da densidade local” (do inglês Local Density Approximation, LDA). Nessa abordagem, podemos interpretar o sistema como um gás de elétrons interagentes e homogêneo, ou seja, que está distribuído uniformemente no espaço, logo, podemos tomar a densidade eletrônica desse sistema, como sendo constante em todo o espaço. Portanto, utiliza-se essa aproximação (LDA) quando o sistema envolvido apresenta uma densidade  $\rho(\vec{r})$  praticamente constante, dessa maneira, essa aproximação assume que a energia  $E_{xc}[\rho]$  depende somente do valor local de  $\rho$ . Assim, considerando, então, um sistema não homogêneo de muitos corpos equivalente a um sistema homogêneo de um gás de elétrons interagentes. Podemos escrever o funcional de troca e correlação da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} d^3r, \quad (3.74)$$

sendo,  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho = \rho(\vec{r})$ . Partindo do potencial de troca e correlação definido como:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.75)$$

podemos obter facilmente, através das regras básicas do cálculo variacional, o seguinte potencial de troca e correlação para essa aproximação:

$$v_{xc}(\vec{r}) \approx V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.76)$$

Como não existe uma forma explícita para o termo de correlação ( $T_c[\rho]$ ) como função da densidade, então, utiliza-se uma parametrização dos resultados feitos, a partir de cálculos de Monte Carlo Quântico, como os realizados por Ceperley e Alder para um gás de elétrons homogêneo (GEH) [85].

Entretanto, apesar desses impasses, essa aproximação por muito tempo apresentou grandes resultados. Parte desse sucesso está no fato que no LDA existe um cancelamento sistemático de erros, pois o LDA subestima a energia de correlação e superestima a energia de troca, de modo que a energia de troca-correlação final fornece bons resultados [86]. Porém, apesar do sucesso, essa aproximação não é boa para representar e descrever estruturas, pois, quando tratamos de sistemas reais, como, átomos, moléculas e cristais, a densidade eletrônica não é uniforme, já que sistemas como esses, não são homogêneos, e seus elétrons variam rapidamente com a posição. Os melhores resultados dessa aproximação, estão concentrados no cálculo da estrutura de bandas de materiais como os metais [85, 69].

Visando corrigir a energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  nas áreas onde a aproximação LDA não apresentou bons resultados, outros métodos que descrevem melhor os efeitos da natureza do material foram propostos, sendo um deles Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA — do inglês Generalized Gradient Approximation), que será abordado no próximo tópico.

### 3.2.5 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

O funcional LDA depende de informações da densidade local, entretanto, esse método não se mostrou tão preciso, pois a densidade característica do sistema teria que varia suavemente com a posição ( $\vec{r}$ ). Porém, há várias formas de se melhorar essa aproximação, e um passo natural é incluir um gradiente de densidade de elétrons no funcional  $E_{xc}[\rho]$ . Essa inclusão, permite levar em conta a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica, ou seja, ela deixa de apresentar características constante. Sendo assim, o termo de troca e correlação pode ser expresso da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] \approx E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla \rho^\alpha(\vec{r}), \nabla \rho^\beta(\vec{r})) d^3r, \quad (3.77)$$

onde, o parâmetro  $f_{xc}$  representa a função que depende da densidade de spin ( $\rho$ ) e do seu gradiente. Assim como comentado no tópico (3.2.3), podemos escrever o funcional de troca e correlação em termos da soma de dois parâmetros, que são: o termo de troca  $E_x^{GGA}$  e o termo

de correlação  $E_c^{GGA}$ . Dessa forma, podemos escrever o termo de troca e correlação da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (3.78)$$

A aproximação GGA pode ser obtida mediante cálculos de primeiros princípios [77], apesar de que a obtenção das expressões para o funcional, dentro dessa aproximação, exigem um conhecimento mais aprofundado da matemática, já que as manipulações são muito complexas. Entretanto, podemos construí-los estruturalmente conhecendo propriedades gerais do funcional e do gás homogêneo. Dentre vários funcionais propostos, os que se destacaram mais foram os propostos por Perdew e Wang [87, 88], Becke [89, 90] para os funcionais de troca GGA e Lee, Yang e Parr (LYP) [91], Perdew para os funcionais de correlação GGA, ou seja, todos eles apresentaram propostas interessantes para o funcional de troca e correlação. Entretanto, vale destacar o funcional de XC (PBE) propostos por Perdew, Burke e Ernzerhof, onde essa correção será discutida com mais detalhes no próximo tópico, pois ela foi utilizada nesse trabalho.

### 3.2.6 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof propuseram em seu trabalho intitulado "Generalized gradient approximation made simple" um funcional de XC que não apresentava parâmetros empíricos [92]. Esse funcional, chamado de PBE-GGA, tem sido utilizado em larga escala, e ele cumpre justamente com algumas características gerais do funcional  $E_{xc}[\rho]$  e também com o gás homogêneo, incluído propriedades de resposta estática no limite de grandes comprimentos de onda [1]. A principal característica desse funcional, é que ele apresenta parâmetros constantes, logo, o funcional de troca PBE-GGA utiliza a equação (3.79) com o  $f(s) = f_x^{PBE}(s)$  dado pela fórmula (3.80).

$$E_x^{GGA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) f(s) dr \quad (3.79)$$

$$f_x^{PBE}(s) = -1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k'}}, \quad (3.80)$$

onde as constantes  $\mu = 0.21951$  e  $k = 0.804$ . Já o termo  $E_c^{PBE}$ , podemos obtê-lo mediante a igualdade abaixo:

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \rho \varepsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, s), \quad (3.81)$$

sendo,  $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})}\right)^{\frac{1}{3}}$  o raio de Wigner-Seitz introduzido via parametrização,  $\zeta = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta}$  a função de polarização de spin,  $s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\varphi\rho}$ , que representa o gradiente de densidade, onde o

mesmo indica a não homogeneidade local da densidade e  $H^{PBE} = \gamma\varphi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right] \right\}$ , para mais detalhes das variáveis envolvidas, basta consultar as referências [2]. A uma variedade grande de funcionais de troca e correlação disponíveis, sendo que vários deles foram construídos com o objetivo de atender algumas das restrições estabelecidas pelo funcional exato, como, por exemplo, o comportamento assintótico para distâncias grandes. Entretanto, muitos deles apresentam variáveis parametrizadas com intuito de reproduzir resultados experimentais, tornando o DFT uma teoria semi-empírica. Por outro lado, funcionais como o PBE são funcionais puros, ou seja, que não contém nenhum parâmetro semi-empírico e, por isso, devem ser considerados métodos *ab initio* ou por primeiros princípios. O DFT nesse formalismo, é considerado um método exato. Outra coisa que devemos chamar atenção é que, a escolha de uma aproximação para o DFT, vai impactar diretamente no custo computacional, logo, uma estrutura baseada em DFT e que possui um bom custo benefício é, por exemplo, o código SIESTA, que incorpora na sua essência a teoria de pseudopotenciais, já que os efeitos das ligações dependem mais dos elétrons de valência. Como será abordado na próxima seção [10].

### 3.3 A Teoria de Pseudopotenciais

Os cálculos envolvendo o DFT apresentam resultados satisfatórios, entretanto, calcular a estrutura de banda, como vimos, requer um conjunto de parâmetros que tornam os cálculos extremamente complexos, impactando diretamente no custo computacional. Assim, torna-se importante introduzir a teoria do pseudopotencial, pois ela foi desenvolvida para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica. Essa teoria, proposta pelos físicos James Phillips e Leonard Kleinman, sustenta-se no fato de que os elétrons que compõem as camadas mais internas do átomo são quimicamente inertes, ou seja, a região interna do átomo, que podemos interpretar como caroço, não afetará de maneira significativa a energia de ligação total dos átomos, sendo assim, os efeitos das ligações encontrado em moléculas e sólidos, por exemplo, são provocadas pelos elétrons mais externos. A figura (14) ilustra essa aproximação, onde apenas os elétrons de valência são quimicamente ativos.

Como podemos subdividir os estados quânticos em duas regiões, sendo a primeira, a região do caroço, onde os elétrons estão fortemente ligados ao núcleo e a segunda, a região de valência, onde ocorrem as ligações químicas, podemos reduzir drasticamente o tempo para calcular a estrutura eletrônica, já que uma das dificuldades é justamente representar computacionalmente o potencial de Coulomb e as funções de onda do elétron na região nuclear, logo, essa teoria permite fazermos a substituição desse potencial e dos elétrons que compõem o caroço, por um pseudopotencial efetivo  $v_{ef}^{PP}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}^{PP}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ , sendo ele o potencial efetivo de Kohn-Sham nessa aproximação, e as funções de onda dos elétrons de valência, por pseudofunções de onda de valência, que devem variar suavemente na região de caroço [93, 94]. Entretanto, para aplicarmos essa divisão, devemos conhecer o chamado raio de corte  $r_c$ , já que ele separa o caroço da região de valência.

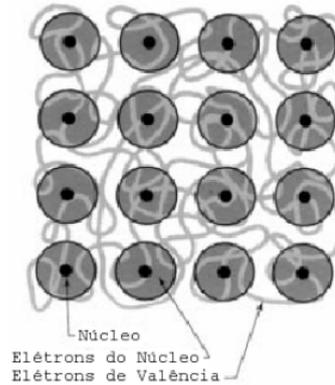


Figura 14 – Modelo do pseudopotencial, onde os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes, enquanto, os elétrons de valência são quimicamente ativos [9].

Para a obtenção correta dos pseudopotenciais com norma conservada, algumas propriedades dever ser satisfeitas [95]: a primeira diz respeito ao valor obtido para o pseudoautovalor, que descreve todos os elétrons de uma dada configuração, ele deve convergir para o autovalor de valência real, o segundo, trata da questão de que as funções de onda, tanto as pseudofunções como as funções reais, devem coincidir a partir do raio de corte  $r_c$ , ou seja,  $\Psi^{PP}(\vec{r}) = \Psi^{real}(\vec{r})$  para  $r > r_c$  e a terceira diz que, as integrais de 0 a  $r$  da densidade de carga real e da pseudodensidade de carga concordam para  $r > r_c$  (para autofunção normalizada) [95, 96, 9]:

$$\int |\Psi^{PP}(\vec{r})|^2 dr = \int |\Psi^{real}(\vec{r})|^2 dr, \quad r > r_c; \quad (3.82)$$

Essa aproximação do pseudopotencial é muito conveniente, pois reduz o número de elétrons tratados explicitamente, permitindo o cálculo de sistemas com um número grande de átomos [9]. Por isso, o programa SIESTA, que será abordado no próximo tópico, utiliza essa aproximação, já que ela permite, não só a simplificação do cálculo da estrutura eletrônica, com também, resultados precisos.

## 4 SIESTA

Para a resolução das equações de Kohn-Sham, vimos que diversas aproximações e estratégias tiveram que serem implementadas. Logo, para tal, utilizamos para esse trabalho um programa livre e bastante difundido, que emprega essa metodologia, esse programa é chamado de SIESTA (SIESTA — do inglês Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [97]. Esse programa, desenvolvido pela iniciativa espanhola para simulações eletrônicas com milhares de átomos, pretende, baseado em simulações computacionais, realizar, por primeiros princípios, cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular de sólidos e moléculas [98, 99].

O SIESTA, cuja versão utilizada nesse trabalho foi a versão estável 4.1 – *b3*, é um código aberto escrito em linguagem fortran 95/90 e 77. Ele é um programa baseado na teoria do funcional densidade (DFT) que incorpora na sua estrutura as aproximações GGA ou LDA para o funcional de troca-correlação, tanto para o cálculo envolvendo spin, como para o cálculo sem spin. Com relação ao custo computacional, o mesmo cresce linearmente conforme o tamanho do sistema simulado, já que o SIESTA trabalha com bases localizadas formadas por uma combinação linear de orbitais atômicos de alcance finito, onde essas bases permitem calcular elementos de matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham, provocando dessa forma, esse custo computacional que escala nessa proporção linear com o tamanho da estrutura [2]. A precisão dos cálculos, assim como o custo, são variáveis completamente ajustáveis, sendo esse ajuste feito mediante cálculos exploratórios rápidos de estruturas já bem estabelecidas na literatura. Devido esse método empregado pelo programa, não só o custo computacional é reduzido, como os resultados obtidos apresentam uma precisão satisfatória.

Além da precisão e do custo, outro motivo para utilizar esse programa é com respeito a um conjunto de propriedade que o mesmo fornece, através da simulação dos sistemas envolvidas, como, por exemplo, relaxamento da geometria da estrutura, fornecendo assim, a configuração de mínima energia, energias totais e parciais, forças atômicas, tensor de stress e strain, fônons, cálculos de spin polarizado, densidade de estados local e projetada por orbital, estrutura da banda, etc.

### 4.0.1 Como utilizar o SIESTA

O SIESTA por ser um código aberto, precisa ser executado através de um sistema operacional LINUX, sendo que o download desse programa está disponível na página oficial do SIESTA [100]. A forma como esse programa é instalado, pode ser em série, que utiliza todos os núcleos reais do computador para compilar as estruturas, ou em paralelo, onde nessa modalidade temos a liberdade de dividir os núcleos, existe um tutorial gravado por um dos membros do grupo de pesquisa, que pode ser visto na [101]. A utilização desse programa é gratuita para toda a

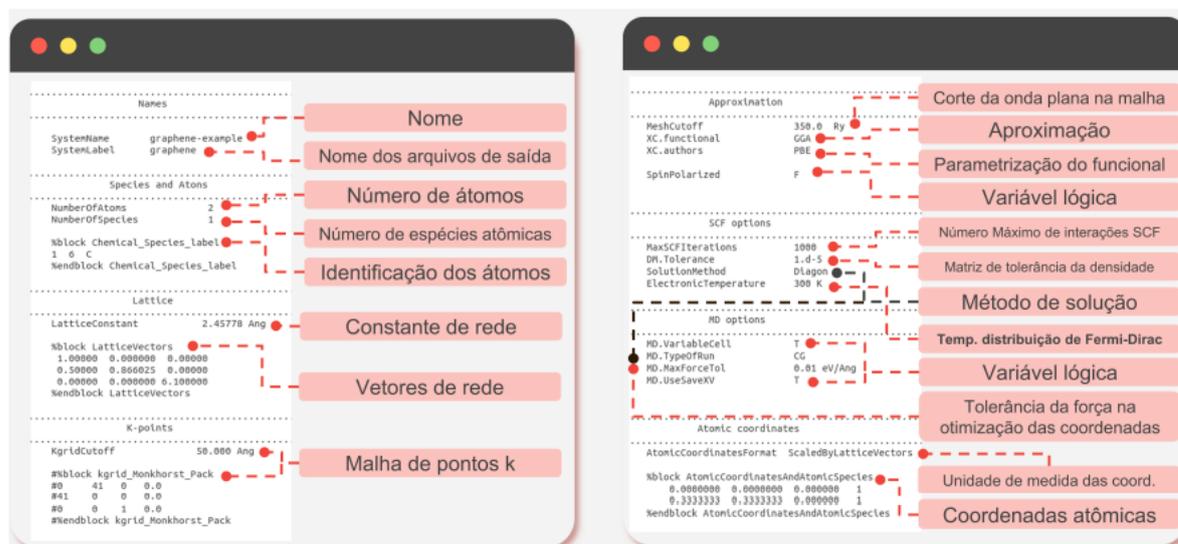


Figura 15 – Exemplo de arquivo de entrada para a inicialização do cálculo com o SIESTA [10].

comunidade acadêmica, sendo o manual e outros tutoriais desenvolvidos pelos físicos espanhóis na [97].

Para o início dos cálculos, após baixar o programa, é preciso a criação de um arquivo de entrada com extensão ".fdf", onde nele deve está contida as informações-base da estrutura, como, por exemplo, os vetores primitivos, que definiram a menor região do sólido, chamado célula unitária, os pontos "K's" da rede recíproca, as posições atômicas, os pontos de autossimetria, que defini o caminho para o cálculo da estrutura eletrônica do material, fora os diversos outros parâmetros estabelecidos pelo SIESTA. Além do cálculo da estrutura eletrônica, citada como exemplo do que pode ser posto no arquivo de entrada, podemos extrair outras propriedades do sistema que podem ser calculadas definindo apenas os parâmetros certos dentro do arquivo de entrada, esses parâmetros estão detalhados no manual do SIESTA. Outro parâmetro fundamental é o emprego adequado dos pseudopotenciais, parâmetro esse implementado no código SIESTA, já que eles são importantes, não só para gerar bons resultados, como também para reduzir o custo computacional. A figura (15) exemplifica melhor essas informações que podem ser postas no arquivo ".fdf".

#### 4.0.2 Funções-base

Uma forma de obtermos os orbitais atômicos de maneira numérica, utilizado pelo programa SIESTA, é mediante a resolução da equação radial de Schrödinger para pseudo-átomos isolados em uma simetria esférica com a mesma aproximação para sólidos e moléculas. Essas funções de base de orbitais confinados podem ser obtidas, ou via condições de contorno, ou mediante a multiplicação dos orbitais de átomos livre por uma função de corte, que vai permitir com que esses orbitais sejam zero para distâncias maiores que o raio de corte [2].

Essa base, por manter estritamente o princípio variacional, facilita uma convergência em relação ao raio de confinamento. Dentro do raio, os orbitais atômicos da base são escritos mediante uma função radial que caracterizam os elétrons de um átomo e de um hamiltoniano com simetria esférica, como já comentado anteriormente [1]. O SIESTA emprega na sua estrutura, orbitais atômicos numéricos com diversos tamanhos, alguns exemplos encontrado no programa são: base simples SZ (single- $\zeta$ ) para simulações semi-quânticas, bases mais completas DZ (double- $\zeta$ ) ou a base DZP (double- $\zeta$  + polarização), sendo essa última, uma base que fornece bons resultados para a maioria dos sistemas. A base SZ, por exemplo, por ser uma estrutura mais simples, requer uma quantidade mínima de funções radiais por momento angular para descrever os elétrons de um átomo, sendo ela uma excelente base para descrever qualitativamente não só as ligações químicas, como também, a banda de valência, construída por elétrons semi-livres, ou seja, que estão um pouco mais separados do núcleo que os demais.

Em geral, a diferença entre as bases, que vai caracterizar os orbitais com diferentes tamanhos, citadas anteriormente, está na questão de que, os orbitais atômicos apresentam a mesma dependência angular em média, porém, apresentam uma dependência radial deferente, como exemplo, podemos citar a base DZ que é caracterizado por duas funções radiais, enquanto a base SZ é representado só por uma função radial. Um das dificuldades é encontra uma forma sistemática de definir todos os raios das funções de base, já que elas impactam diretamente na eficiência computacional. Uma maneira de contornar isso, é através da correção de energia, implementada pelo comando (PAO.EnergyShif), onde ele compila todos os raios em uma única função. A vantagem desse método é que como os orbitais atômicos se anulam acima de um determinado valor do raio de corte, isso permite obtermos cálculos mais precisos, já que ao atingir esse raio limite a estrutura alcança a sua configuração de mínima energia [2].

### 4.0.3 Implementação do hamiltoniano

As funções de base devem se adaptar à forma do pseudopotencial na região próxima ao núcleo, logo, o hamiltoniano padrão de Kohn-Sham dentro da aproximação de pseudopotencial, que vai fornecer as soluções para o átomo livre, pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_i \hat{U}_i^K + \sum_j \hat{U}_j^N(\vec{r}) + \delta\hat{U}^I(\vec{r}) + \hat{V}^{xc}(\vec{r}), \quad (4.1)$$

onde,  $\hat{U}_j^N(\vec{r})$  representa o potencial de blindagem do átomo neutro [68], sendo esse potencial zero até o raio de corte, onde o mesmo é importante para evitar problemas de descontinuidade abruptos, assegurando assim uma localização suave. Os termos  $\hat{T}$  e  $\hat{U}_i^K$  são tabelados em função da distância interatômica, sendo calculados no espaço recíproco, e os últimos potenciais são calculados em uma rede tridimensional, cujos pontos são definidos por um parâmetro, chamado de energia de corte, definida como a máxima energia cinética das ondas planas que pode ser representado na rede tridimensional [1].

#### 4.0.4 Parâmetros

Para esse trabalho, os principais parâmetros utilizados no SIESTA foram: o tamanho da base DZP através do comando *PAO.BasisSize*, para o raio de corte foi empregado o valor de 0.01 Ry (Rydberg) por meio do comando *PAO.EnergyShift*, valor esse padrão do SIESTA, para o tipo da base adotamos o *split* quando utilizamos o comando *PAO.BasisType* e para bases multi- $\zeta$  utilizamos o comando *PAO.SplitNorm*, que representa um raio adequado para a base de valência, o valor padrão empregado foi 0.15. Todos esses parâmetros, são preestabelecidos pelo manual do SIESTA.

Com relação à estrutura eletrônica, utilizamos o DFT com o funcional de troca e correlação dado pela aproximação GGA com parametrização PBE, como implementado no código SIESTA. Esses parâmetros foram escolhidos, pois eles, não só são bem difundidos na literatura, como também são utilizados com frequência pelos membros do grupo de pesquisa, gerando resultados de altíssima qualidade. Já para a interação núcleo-elétron de valência usamos a teoria do pseudo-potencial, onde ela está embutido no programa SIESTA. O mesmo utiliza os pseudopotenciais derivados de primeiros princípios ou via métodos empíricos com auxílio dos códigos ATOM e oncvps [102, 103, 104, 105]. Geralmente, para os pseudopotenciais é utilizado a parametrização de Troullier-Martins [95] com norma-conservada, propostos em 1979, por Hamann, Schlüter e Chiang [96]. Para a convergência dos cálculos autoconsistentes, foi utilizado  $10^{-5}$  eV para a energia total e densidade eletrônica. Para a otimização da configuração atômica foi usado uma força atômica de 0.01 eV.

## 5 Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Nanofitas de $B_xC_yN_z$

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados do nosso estudo. Discutimos os efeitos que a dopagem de nitreto de boro causa na estabilidade estrutural e nas propriedades eletrônicas das nanofitas híbridas.

### 5.0.1 Métodos

A estrutura do grafeno foi utilizada como base para a proposta de novos materiais, que chamamos nanofitas de grafeno com ilhas de nitreto de boro. Todas as estruturas foram construídas, inicialmente, realizando um corte na folha de grafeno bidimensional, resultando em uma estrutura infinitamente longa, onde a largura é também representada pela quantidade de linhas contida na fita. Para elucidarmos esse último argumento, vamos apresentar uma imagem, cuja largura da fita que é  $L$ , é também identificada pela quantidade de linhas representado por  $N$ , como mostrado na figura (16).

Antes de continuarmos com a descrição do método, vale lembrar que, geometricamente, as nanofitas de grafeno pode ter diferentes quiralidades dependendo do ângulo em que a folha de grafeno é cortada. Elas podem ser classificadas em nanofitas de grafeno, zigzag e armchair. Tais classificações correspondem ao formato da borda da fita, como mostra a figura (16). A quiralidade é caracterizada pelo vetor quiral  $(n,m)(C_h)$  ou, equivalentemente, pelo ângulo  $\theta$ , como mostrado na figura (17) [1].

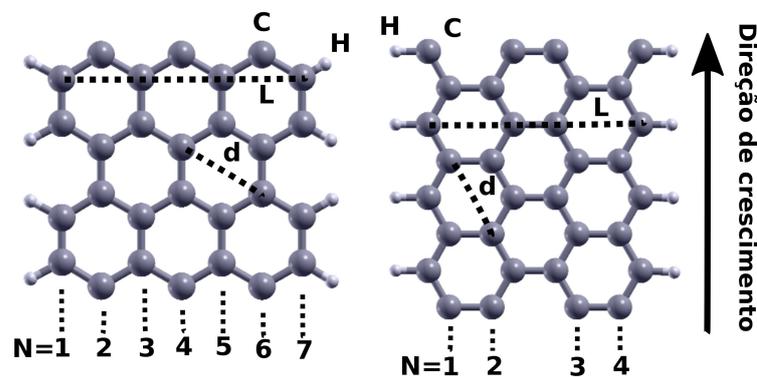


Figura 16 – Estrutura das nanofitas zigzag e armchair.

Dado essas considerações, podemos dizer que nesse trabalho foi analisado tanto as fitas com borda armchair como às com borda zigzag. Então, após o corte da folha de grafeno foi construído

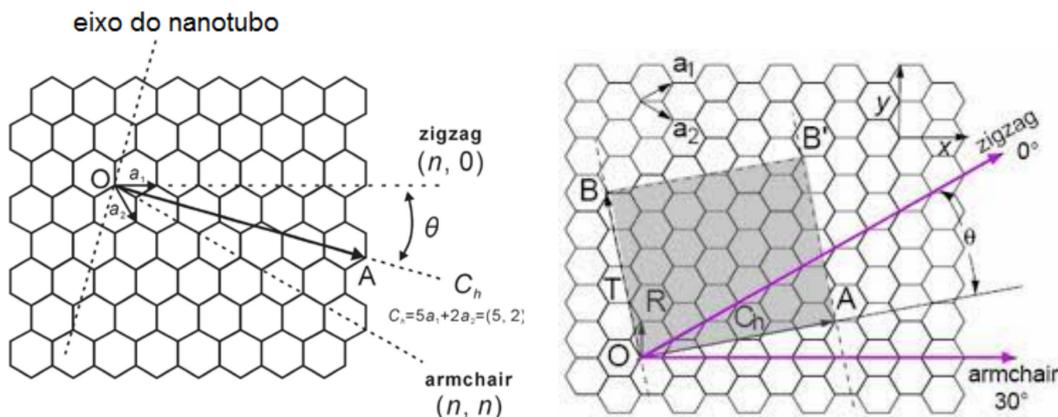


Figura 17 – Diagrama esquemático de nanofitas de grafeno obtidas do corte da folha de grafeno ao longo da direção da borda zigzag e armchair.

uma célula unitária com 130 átomos para a estrutura com borda armchair, com uma largura de  $12,38\text{\AA}$  ou 11 linhas, como mostra a figura (18).

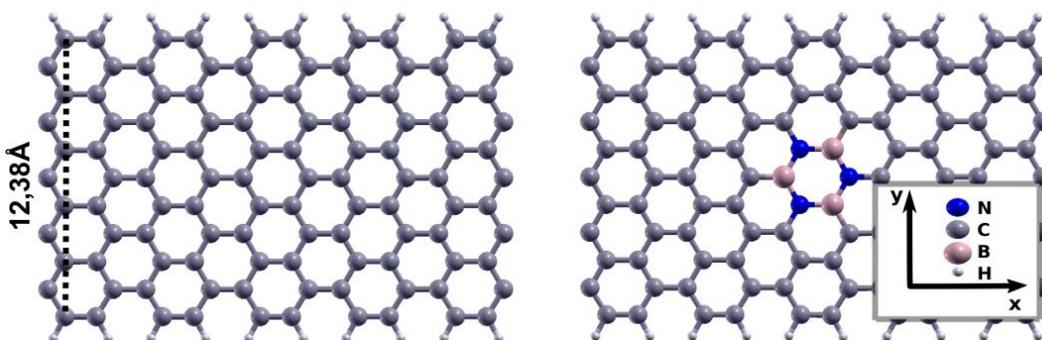


Figura 18 – Célula unitária da fita pura de grafeno com borda armchair a esquerda, com 130 átomos, e dopada a direita.

Então, ao construirmos a fita pura, mediante um corte no plano de grafeno, resolvemos substituir átomos de carbono por átomos de boro e nitrogênio e saturar as bordas com hidrogênio, onde inicialmente dopamos essa fita com uma ilha, ou seja, com 3 boros e 3 nitrogênios e investigamos suas propriedades. Logo após, dopamos com 3 ilhas, onde nesse caso, devido à assimetria na quantidade de boros e nitrogênios, tivemos que investigar tanto a estrutura rica em boro, com 7 boros e 6 nitrogênios, como a estrutura rica em nitrogênio, com 7 nitrogênios e 6 boros. Investigamos também com 4 ilhas, contendo 8 boros e 8 nitrogênios e com 7 ilhas, com 12 boros e 12 nitrogênios, totalizando cinco estruturas com bordas armchair.

Por outro lado, também construímos a célula unitária para a fita com borda zigzag, que continha 144 átomos, com uma largura de  $15,78\text{\AA}$  ou 8 linhas, onde tentamos manter uma largura próxima da armchair, a figura (19) mostra tal célula unitária.

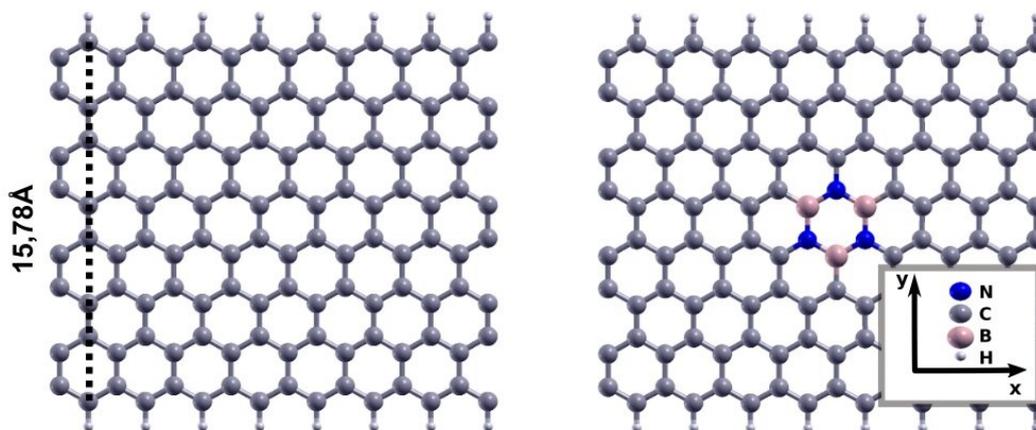


Figura 19 – Célula unitária da fita pura de grafeno com borda zigzag a esquerda, com 144 átomos e dopada a direita.

Com respeito a dopagem, utilizamos o mesmo procedimento feito nas fitas com borda armchair, onde investigamos as mesmas quantidades de ilhas. Isso implicou no total de 10 estruturas estudadas nesse trabalho.

Utilizamos para os cálculos das estruturas descritas nas figuras (20) e (21), o código SIESTA de acordo com o formalismo da teoria do funcional da densidade. Os cálculos foram realizados dentro da aproximação de gradiente generalizado (GGA) usando o funcional de troca e correlação PBE. A energia de corte, que nos fornece a precisão dos cálculos, adotada para a convergência das estruturas, foi de 400 Ry, com uma amostragem de pontos  $K$  no espaço recíproco, região onde podemos avaliar as propriedades eletrônicas, usando o parâmetro *Monkhorst-Pack*  $14 \times 2 \times 1$ . Para evitar a interação entre as camadas, uma distância de 30 Å foi adicionado na direção  $y$  e  $z$ , por se tratar de uma fita com direção de crescimento em  $x$ . No processo de otimização em busca da menor energia total, tanto os vetores da rede, quanto as posições atômicas, foram totalmente relaxados até que a força máxima atuante em cada átomo fosse menor que  $0.01 \text{ eV}/\text{Å}$ . Após a conclusão da otimização, calculamos as energias de formação por átomos e as propriedades eletrônicas das fitas dopadas.

## 5.0.2 Estabilidade Estrutural

Nas Fig.20 e Fig.21, são mostradas as estruturas relaxadas para os vários tipos de ilhas, como comentado no item (5.0.1). É importante ressaltar que não houve nenhuma restrição no processo de relaxação da estrutura, ou seja, consideramos em nossos cálculos, para todas as estruturas aqui estudadas, o parâmetro variável da célula como verdadeiro. Portanto, nossas otimizações resultaram em estruturas relaxadas que não apresentaram nenhum tipo de deformação.

Analisaremos a estabilidade energética das nanofitas mostradas nas Fig.20 e Fig.21, através da energia de formação. Portanto, utilizamos a abordagem dos potenciais químicos apropriados para cada uma das estruturas, onde chamamos de  $\mu_C$ ,  $\mu_B$ ,  $\mu_N$  e  $\mu_H$  para potenciais químicos de

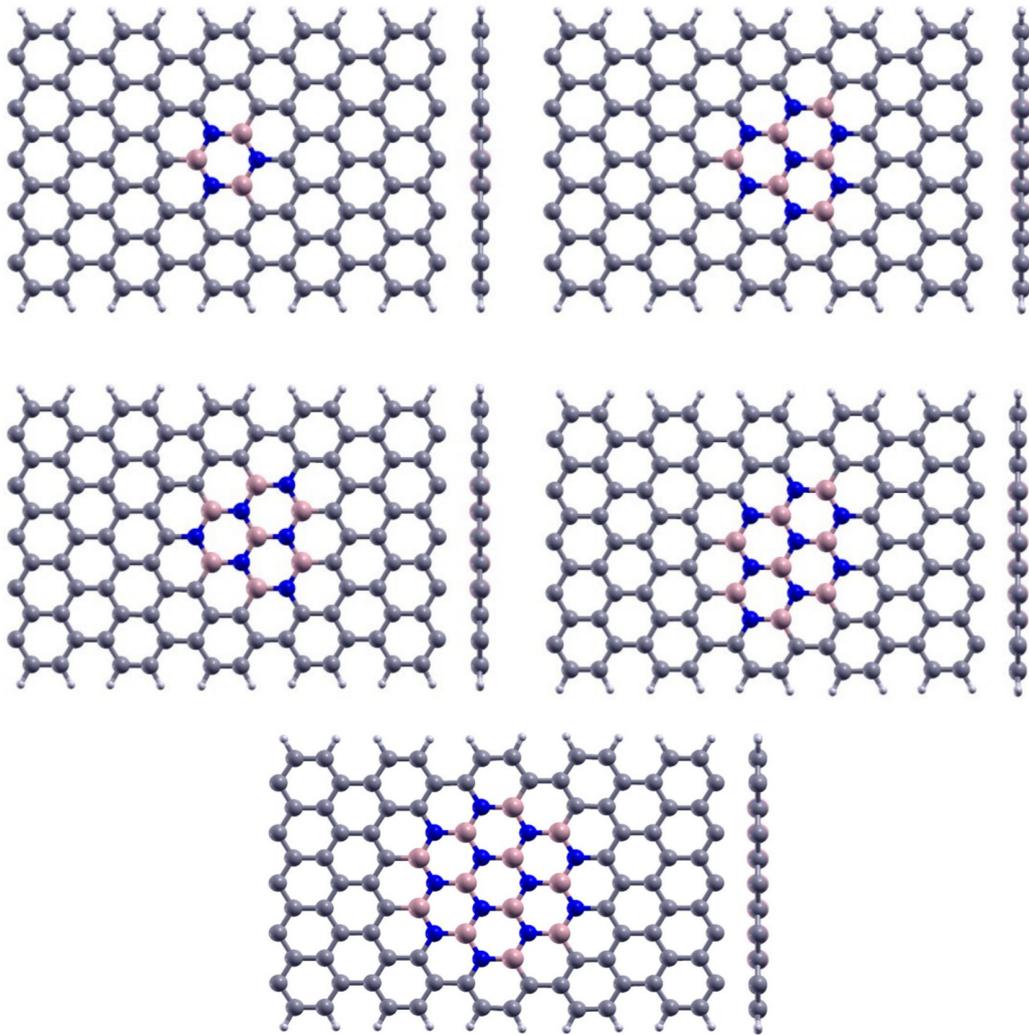


Figura 20 – Representação das estruturas BCN com borda armchair relaxadas após o processo de otimização. As linhas ao lado de cada estrutura, representam elas só que rotacionadas em  $\frac{\pi}{2}$  em torno do eixo  $y$ , para mostrar que não ocorreu deformação.

carbono, boro, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. Para casos onde o número de átomos de boro é diferente dos de nitrogênio, precisamos calcular a energia de formação para os ambientes ricos em boro ou nitrogênio. Assim, usamos a fase gasosa do nitrogênio ( $N_2$ ) para determinar o potencial químico  $\mu_N$  em um ambiente rico em nitrogênio, enquanto para o boro usamos o borofeno que é um alótropo do boro [106], como um ambiente rico em boro para o cálculo de  $\mu_B$ . O potencial químico do carbono  $\mu_C$  é encontrado através do grafeno e o  $\mu_H$  foi obtido através da fita pura. Todos os potenciais químicos, das estruturas citadas, foram obtidos a partir do cálculo das energias totais através do SIESTA.

Os potenciais químicos  $\mu_B$  e  $\mu_N$  estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico através da equação:

$$\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N, \quad (5.1)$$

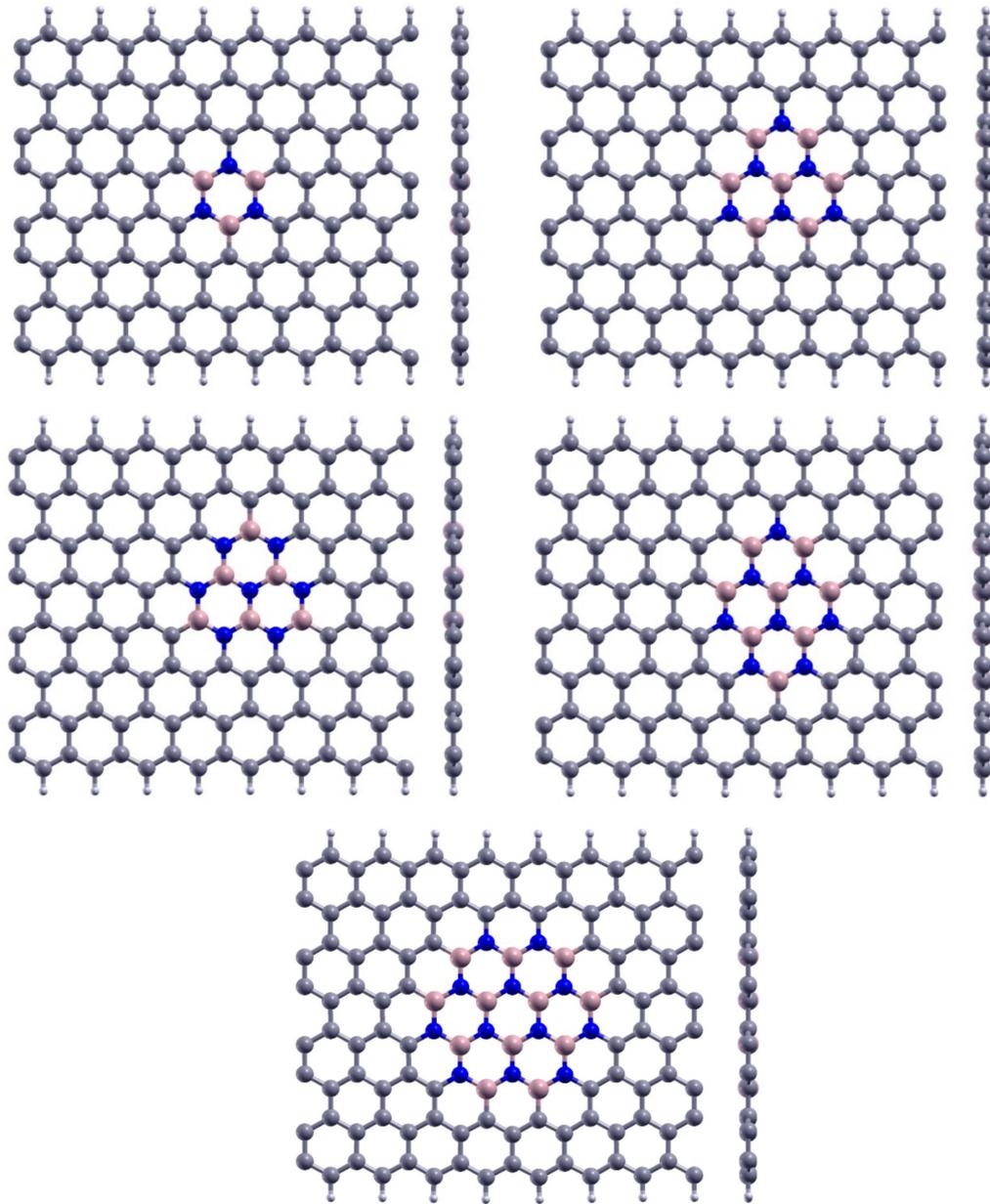


Figura 21 – Representação das estruturas BCN com borda zigzag relaxadas após o processo de otimização. As linhas ao lado de cada estrutura, representam elas só que rotacionadas em  $\frac{\pi}{2}$  em torno do eixo  $y$ , para mostrar que não ocorreu deformação.

onde  $\mu_{BN}$ , é o potencial químico obtido através do cálculo da energia da monocamada h-BN infinita e vale  $-362,30 \text{ eV}$ , tanto para um ambiente rico em boro quanto em nitrogênio. A partir deste resultado é possível determinar o potencial químico do boro ( $\mu_B$ ), para um ambiente rico em nitrogênio, ou o potencial químico do nitrogênio ( $\mu_N$ ), para um ambiente rico em boro. De forma análoga, podemos obter o potencial químico das ligações ( $C - C$ ) no grafeno. Portanto, a energia de formação por átomo para as fitas híbridas pode ser escrita como na equação (5.2).

$$E_f = E_T - n_N\mu_N - n_B\mu_B - n_C\mu_C - n_H\mu_H, \quad (5.2)$$

Tabela 1 – Energia de formação por átomo das estruturas ARM e ZZ

Estruturas	ARM	ARM	ZZ	ZZ
	Rico-B	Rico-N	Rico-B	Rico-N
CBN-1	0,023	0,023	0,037	0,037
CBN-3 B7	0,020	0,047	0,036	0,061
CBN-3 N7	0,052	0,024	0,064	0,039
CBN-4	0,040	0,040	0,054	0,054
CBN-7	0,047	0,047	0,061	0,061

onde  $E_T$  é a energia total obtida do código SIESTA,  $n_C$ ,  $n_B$ ,  $n_N$  e  $n_H$  são as quantidades de átomos de carbono, boro, nitrogênio e hidrogênio, respectivamente. A equação (5.3) é a energia de formação por átomo.

$$E_f^* = E_f/N \quad (5.3)$$

Na Tabela 1 são mostrados os valores de energia de formação por átomo para todas as estruturas apresentadas nas figuras (20) e (21). A partir dos resultados encontrados, notamos que as estruturas mais estáveis são as de 3 ilhas ricas em boro, tanto da armchair (ARM) como da zigzag (ZZ). Isso se deve pelo fato de que, as ligações  $B - C$  são mais estáveis que as ligações  $N - C$ . Outra coisa que podemos notar, é que, a medida que aumentamos o número de ilhas, às estruturas ficaram cada vez mais instáveis, indicando que as estruturas com 1 ilha são mais estáveis que as de 7 ilhas.

### 5.0.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção, investigamos as propriedades eletrônicas, figuras (22) e (23), para todas as nanofitas híbridas. Onde, primeiramente, realizamos cálculos para as fitas puras, que serão utilizadas como parâmetro de comparação.

Para uma compreensão melhor da estrutura eletrônica de um material é necessário analisar a sua estrutura de bandas. A Fig. (22) mostra a estrutura de bandas para as estruturas com borda *ARM* e a Fig. (23) mostra a estrutura de bandas para as estruturas com borda *ZZ*. Tais estruturas foram mencionadas na seção (5.0.1). As linhas horizontais pontilhadas, em vermelho, representam o nível de Fermi, a energia do nível ocupado mais energético de um sistema quântico fermiônico à temperatura de zero absoluto, deslocado para zero. Além disso, os pontos de alto simetria escolhidos para descrever a primeira zona de Brillouin, que representa a região no espaço dos vetores de onda não redundante, cujas propriedades eletrônicas são extraídas dessa zona, foram  $\Gamma = (0, 0; 0, 0; 0, 0)$  e  $X = (0.077; 0.0; 0.0)$ .

A figura (22), mostra os gráficos das estruturas de bandas das nanofitas com borda *ARM*, onde as fitas com 1, 4 e 7 ilhas apresentaram um gap, cujos valores estão especificados na tabela 2, caracterizando esses materiais como semicondutores. Uma coisa que podemos notar para as

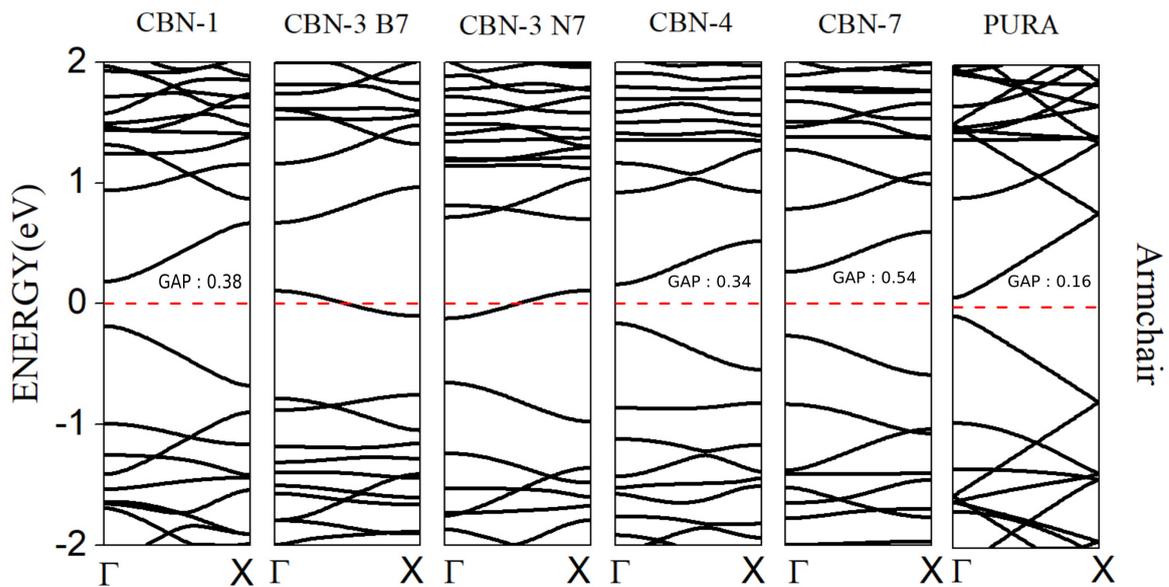


Figura 22 – Estrutura eletrônica das fitas mostradas na Fig. (18). A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero. As especificações acima dos gráficos, representam as estruturas com suas respectivas quantidades de ilhas. Para o caso B7, significa concentração em boro, e o N7, concentração em nitrogênio.

fitas que apresentaram um gap, é que, a medida que aumentamos a quantidade de ilhas para um número simétrico de  $B$  e  $N$ , esperamos aumentar a largura do gap, se comparado com o gap da fita pura, pois estaremos saindo de uma fita com carbono e hidrogênio para uma fita com boro, nitrogênio e hidrogênio, que devido ao boro e nitrogênio, tais materiais apresentariam um caráter semiconductor de gap largo. Outra coisa que podemos notar é que, as estruturas com 3 ilhas apresentaram bandas de energia cruzando o nível de fermi. Isso indica que tais estruturas apresentam um caráter metálico, isso se deve pelo fato da assimetria no número de  $B$  e  $N$ , onde a fita rica em  $B$  é uma dopagem tipo  $p$ , com falta de elétrons, fazendo com que a banda tenda a se deslocar um pouco para a banda de valência, e a fita rica em  $N$ , é uma dopagem tipo  $n$ , com excesso de elétrons, fazendo com que a banda tenda a se deslocar um pouco para a banda de condução. Porém, investigando a polarização de spin, notamos que as estruturas com 3 ilhas com concentração em boro e nitrogênio,  $CBN - 3B7$  e  $CBN - 3N7$ , respectivamente, não apresentaram tal propriedade. Logo, concluímos que, na verdade, o caráter dessas fitas eram semimetálicas, onde essa banda que cruza o nível de fermi é composta por duas bandas, cujo gap entre elas é nulo.

Por outro lado, a Fig. (23) mostra os gráficos das estruturas de bandas das nanofitas com borda  $ZZ$ , onde primeiramente calculamos as bandas sem spin e confirmamos que todas as estruturas apresentavam um comportamento metálico, ou seja, tivemos várias bandas cruzando o nível de fermi, conforme mostrado na Fig. (24), com a densidade de estados eletrônicos (DOS),

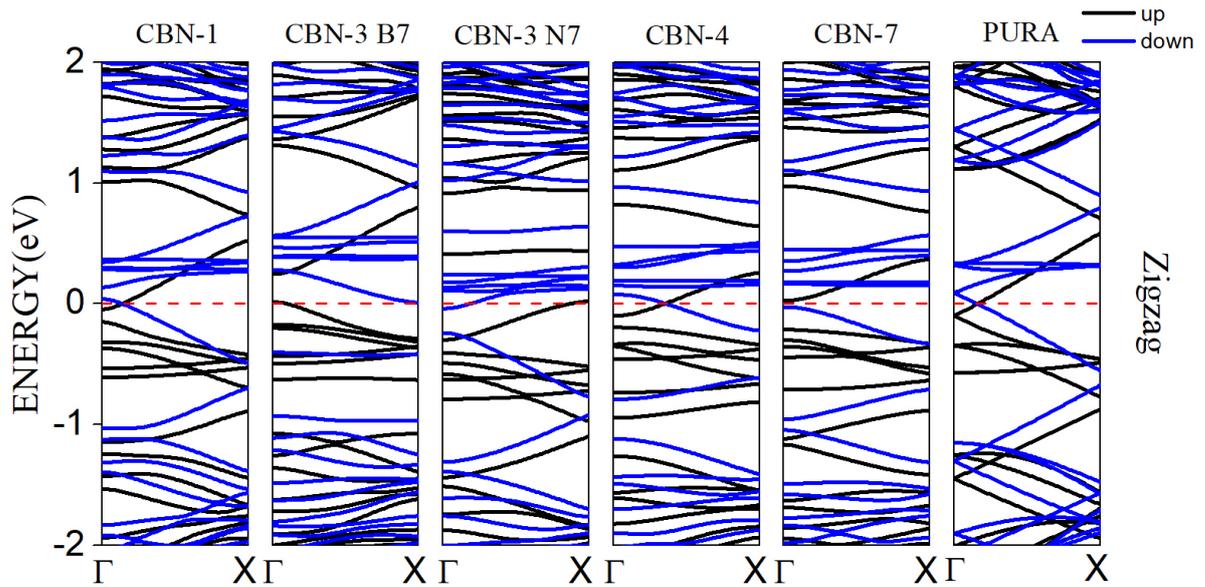


Figura 23 – Estrutura eletrônica com spin polarizado das fitas mostradas na Fig. (19). Aqui, as bandas em preto, representam o spin up e as em azul, o spin down. A energia de Fermi é indicada pela linha horizontal pontilhada em vermelho e foi deslocada para zero. As especificações acima dos gráficos, representam as estruturas com suas respectivas quantidades de ilhas. Para o caso B7, significa concentração em boro, e o N7, concentração em nitrogênio. A

Tabela 2 – Gaps de energia das estruturas com borda *ARM* para 1,4 e 7 ilhas.

Estruturas	$E_{Gap}$ (eV)
Pura	0,16
CBN-1	0,38
CBN-4	0,34
CBN-7	0,54

onde a mesma fornece a topologia da estrutura de bandas, ou seja, é uma forma alternativa de investigarmos a estrutura eletrônica do material. Após a conclusão, realizamos um cálculo com spin polarizado, onde todas as estruturas com borda *ZZ* apresentaram essa propriedade, como mostra a Fig. (23). Em suma, a partir de nossos resultados, podemos pensar que as estruturas unidimensionais BCN com borda *ARM*, se apresentam como boas candidatas para serem aplicadas em dispositivos eletrônicos, como, por exemplo, transistores, assim como, as estruturas unidimensionais BCN com borda *ZZ*, podem ser usadas em tecnologias a base de spintrônica.

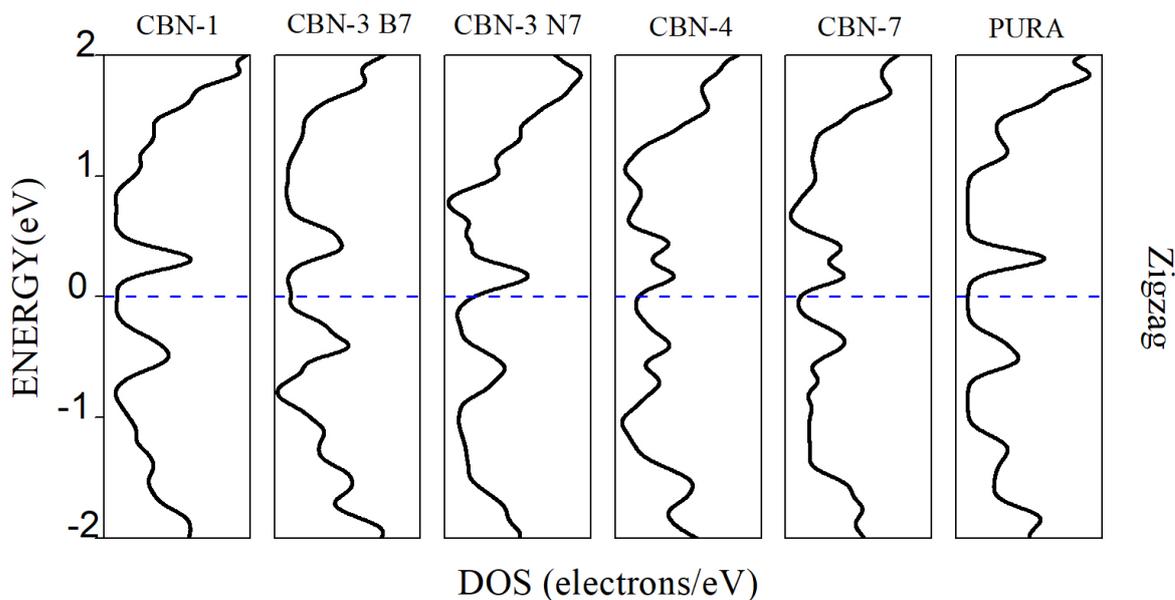


Figura 24 – Densidade de estados eletrônicos das nanofitas com borda  $ZZ$ , a linha pontilhada em azul representa o nível de fermi.

Nesse trabalho, também calculamos densidade de estados projetada (PDOS), mostrado nas Fig. (25) e (26), onde através delas, podemos saber a contribuição de cada átomo para o comportamento eletrônico das nanofitas híbridas descritas nas Fig. (20) e (21). Portanto, é possível verificar que os átomos que apresentam maior contribuição para os estados eletrônicos nas bandas de condução e de valência, para as estruturas são os átomos de carbono. Porém, se diminuirmos o intervalo em  $x$  nos gráficos da Fig. (25), que está na direção horizontal, podemos ver com mais clareza a contribuição dos outros átomos para as bandas de condução e de valência das estruturas com borda  $ARM$ , como mostra a Fig. (25). Onde, podemos observar que em média, após o carbono, os dois átomos que mais contribuiriam equivalentemente para as bandas, foram o  $B$  e  $N$  seguido do  $H$ , para as estruturas com 1, 4 e 7 ilhas, já para as de 3 ilhas, claramente, a com concentração em  $B$  tem uma predominância de boro e a com concentração em  $N$  tem uma predominância de nitrogênio, como era de se esperar.

De modo a verificarmos a contribuição de  $B$  e  $N$  para as bandas cruzando o nível de fermi, nas estruturas  $CBN - 3B7$  e  $CBN - 3N7$ . Mostrando que esses estados, com as configurações tipo  $p$  e tipo  $n$ , respectivamente, surgem não só pela contribuição do átomo de carbono, mas principalmente do boro e nitrogênio, foi calculado a (LDOS), que fornece a densidade de estados localizada. Na figura (27), podemos ver não só a contribuição do orbital  $p_z$  do carbono para os estados próximos ao nível de fermi, mas também a contribuição dos orbitais  $p_z$  do átomo de nitrogênio para a estrutura  $CBN - 3N7$ , Fig. (27) (b) e a contribuição associado aos orbitais  $2p$  do átomo de boro, Fig. (27) (a).

Por outro lado, investigando a PDOS das estruturas com borda zigzag, foi possível observar

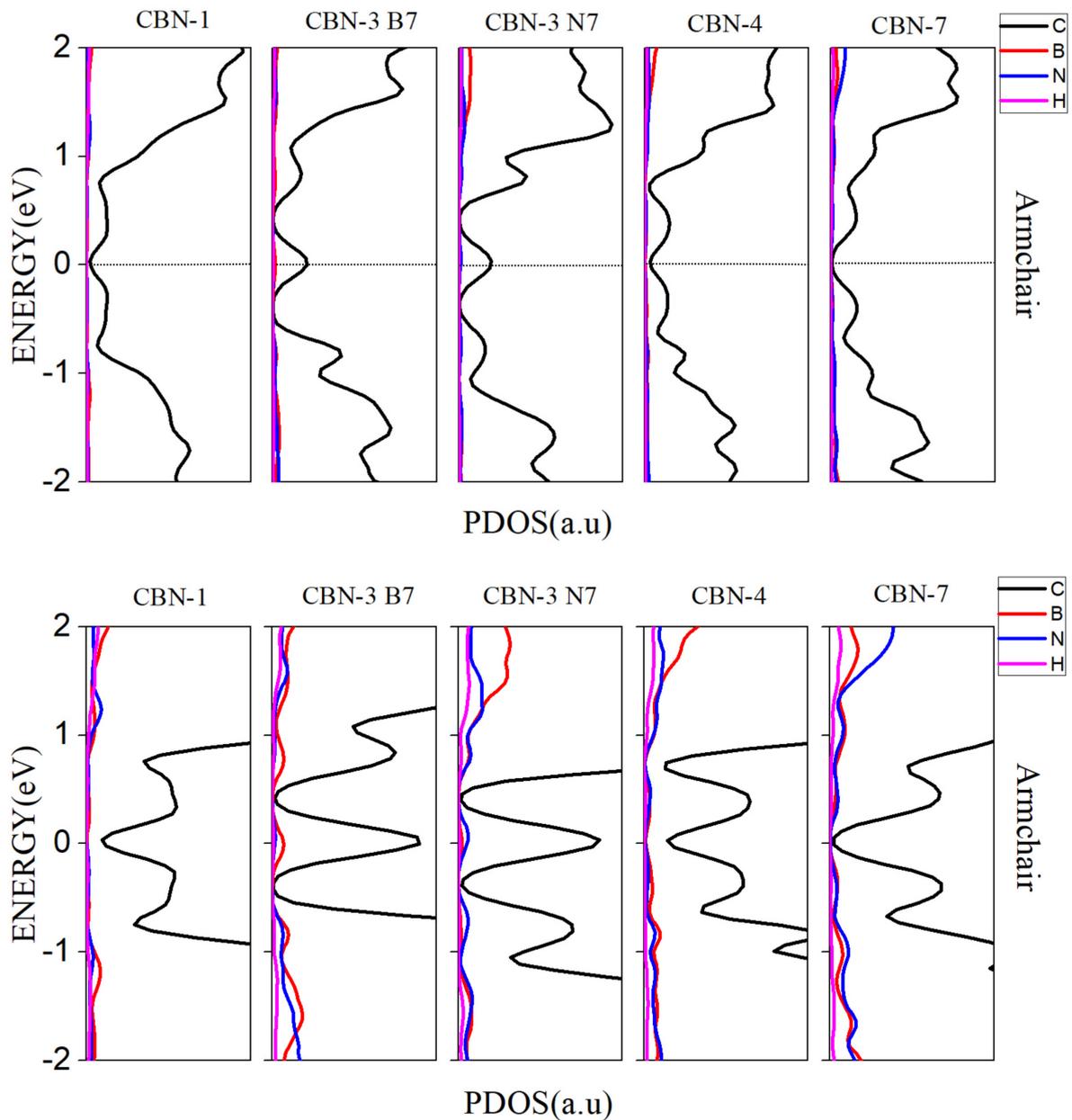


Figura 25 – Resultado da densidade de estados projetada (PDOS) para as estruturas com borda *ARM*. A energia de Fermi foi deslocada para o zero.

que, assim como, nas estruturas com borda *ARM*, o átomo que mais contribui para a estrutura eletrônica foi o *C*, entretanto, se diminuirmos o intervalo em  $x$  nos gráficos da Fig. (26), podemos perceber que para as estruturas com 4 e 7 ilhas, o segundo átomo que mais contribuiu foi o *B*, seguido do *N* e *H*. Já para a estrutura de 1 ilha, podemos observar o quanto relevante se torna o átomo de hidrogênio comparado com boro e nitrogênio, para as estruturas de bandas. As estruturas com 3 ilhas, como era de se esperar, tem como átomos que mais contribuem depois do carbono, para a estrutura eletrônica do *CBN3 – B7* o *B* e para a estrutura eletrônica do *CBN3 – N7* o *N*, mas aqui também o *H* ganha bastante destaque, contribuindo de forma

relevante para as bandas em torno do nível de Fermi, como mostra a Fig. (26). Vale destacar também que, as estruturas  $ZZ$  apresentaram propriedades magnéticas, sendo essa informação obtida de forma indireta a partir do cálculo do spin total, que seria a soma do up com o down, onde ele forneceu um resultado diferente de zero, como está explícito na Fig. (26). Com isso, os materiais com borda  $ZZ$  podem ser fortes candidatos na confecção de ímãs.

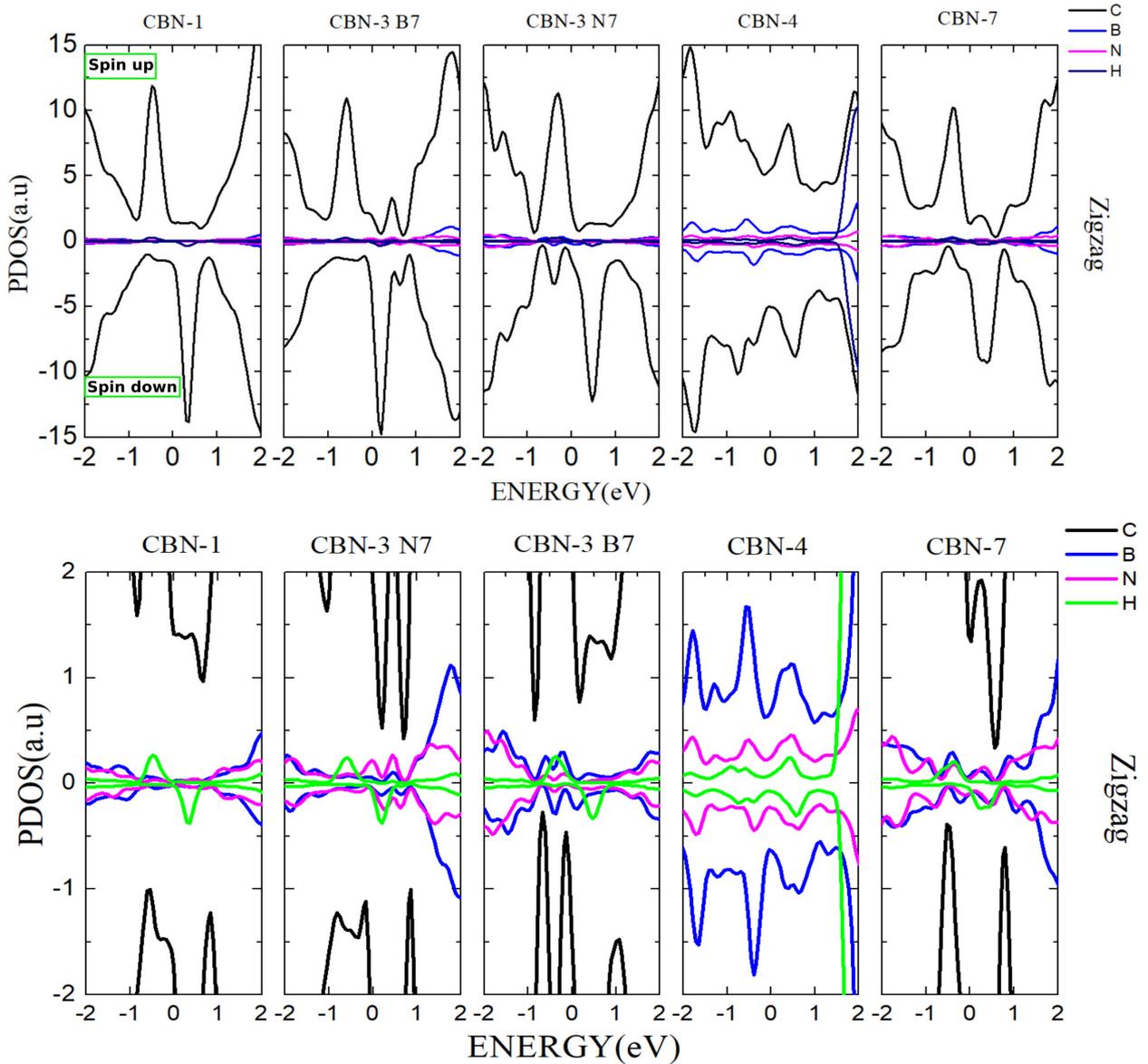


Figura 26 – Resultado da densidade de estados projetada (PDOS) para as estruturas com borda  $ZZ$ . A energia de Fermi foi deslocada para o zero.

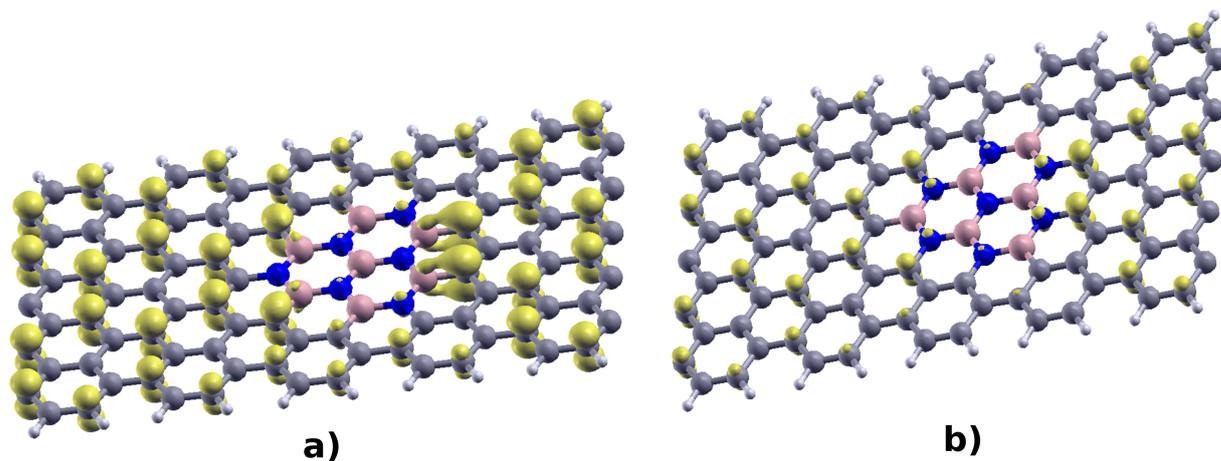


Figura 27 – Resultado da densidade de estados localizada (LDOS) para as estruturas com 3 ilhas com borda *ARM*. a)  $CBN - 3B7$  e b)  $CBN - 3N7$ .

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios, por meio da teoria do funcional da densidade, para investigar a influência dos defeitos substitucionais nas propriedades eletrônicas e estruturais das nanofitas híbridas.

Nas propriedades estruturais, observamos que a estabilidade energética das nanofitas híbridas sofreu um pequeno aumento de energia, quando comparada com a fita de carbono e hidrogênio, ou, em outras palavras, a fita pura. Além disso, descobrimos que a fita com maior estabilidade é a fita com 3 ilhas com concentração em boro, devido à quantidade de ligações ( $B - C$ ). Também foi observado que, com o aumento das ilhas, a estabilidade das fitas diminuiu.

A partir dos cálculos para a estrutura eletrônica das nanofitas híbridas, usando a abordagem GGA-PBE, determinamos que as fitas com borda  $ARM$ , com 1, 4 e 7 ilhas são estruturas semicondutoras, com os gaps de energia maiores que o da fita pura, onde isso está associado à relação entre o número de ligações  $C - C$  e  $B - N$  nas fitas híbridas. Além disso, observamos que as estruturas com 3 ilhas apresentavam um comportamento semimetálico, devido à dopagem tipo  $p$  para a com concentração em boro e tipo  $n$  para a com concentração em nitrogênio, confirmado pela LDOS, já que a mesma apontou, não só a contribuição do carbono, que já era esperado, para a banda cruzando o nível de fermi, como também, as contribuições do boro e nitrogênio de forma significativa, para as estruturas  $CBN - 3B7$  e  $CBN - 3N7$ , respectivamente. Já para as fitas com borda  $ZZ$ , todas apresentaram um comportamento metálico. Através da densidade de estados projetada, observamos que a contribuição para as bandas vem dos átomos de carbono, mas que o boro, nitrogênio e hidrogênio também apresentam uma relevante contribuição. Também observamos que todas as estruturas  $ARM$  apresentaram spin zero e todas as estruturas  $ZZ$  apresentaram spin diferente de zero. Por meio da PDOS, foi possível concluir também, que as fitas zigzag apresentaram comportamento magnético.

### 6.0.1 Perspectivas

Tendo em vista a variedade fenomenológica dos materiais estudados nesse trabalho. Pretendemos investigar, futuramente, como esses materiais reagem à incidência de um campo eletromagnético com polarização na direção  $z$ , obtendo assim, as propriedades ópticas desses materiais, como, índice de absorção, reflectância e índice de refração, visando analisar se essas estruturas são ótimas candidatas para aplicações optoeletrônicas. Além disso, queremos investigar como os compostos mais estáveis reagem à aplicação de tensão e deformação na direção de crescimento, obtendo resultados, como, energias de formação, constantes elásticas e as propriedades eletrônicas.

# Referências

- 1 GONÇALVES, R. D. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas bxcynz: um estudo por primeiros princípios. Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- 2 PONTES, J. M. et al. Propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais de monocamadas híbridas. Universidade Federal da Paraíba, 2023.
- 3 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. Drawing conclusions from graphene. *Physics world*, IOP Publishing, v. 19, n. 11, p. 33, 2006.
- 4 NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- 5 KAN, E.; LI, Z.; YANG, J. Graphene nanoribbons: geometric, electronic, and magnetic properties. *Physics and Applications of Graphene-theory*, ISBN, v. 10, p. 14112, 2011.
- 6 NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, APS, v. 54, n. 24, p. 17954, 1996.
- 7 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, APS, v. 97, n. 21, p. 216803, 2006.
- 8 RIBEIRO, R. M.; PERES, N. M. Stability of boron nitride bilayers: Ground-state energies, interlayer distances, and tight-binding description. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 23, p. 235312, 2011.
- 9 MATOS, M. J. de S. Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno. 2014.
- 10 PINTO, A. K. M. Compostos diamondol tipo bcn: estabilidade e propriedades eletrônicas. 2023.
- 11 THERE'S Plenty o Room at the Bottom. Disponível em <<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>> Acesso em novembro de 2022.
- 12 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- 13 BALANDIN, A. A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 8, p. 569–581, 2011.
- 14 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- 15 ZHAO, Z.; XU, B.; TIAN, Y. Recent advances in superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, Annual Reviews, v. 46, p. 383–406, 2016.
- 16 KOÓS, M. et al. Carbon: The future material for advanced technology applications. *Top. Appl. Phys*, v. 100, p. 447, 2005.

- 17 WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical review*, APS, v. 71, n. 9, p. 622, 1947.
- 18 CHERNOZATONSKII, L. A. et al. Diamond-like c 2 h nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties. *Jetp Letters*, Springer, v. 90, p. 134–138, 2009.
- 19 CHERNOZATONSKII, L. A. et al. Influence of size effect on the electronic and elastic properties of diamond films with nanometer thickness. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 1, p. 132–136, 2011.
- 20 BARBOZA, A. P. et al. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene. *Advanced Materials*, v. 23, n. 27, p. 3014, 2011.
- 21 BARBOZA, A. P. et al. Compression-induced modification of boron nitride layers: A conductive two-dimensional bn compound. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 12, n. 6, p. 5866–5872, 2018.
- 22 BARBOZA, A. P. et al. Graphene/h-bn heterostructures under pressure: From van der waals to covalent. *Carbon*, Elsevier, v. 155, p. 108–113, 2019.
- 23 PIAZZA, F. et al. Raman evidence for the successful synthesis of diamane. *Carbon*, Elsevier, v. 169, p. 129–133, 2020.
- 24 MARTINS, L. G. P. et al. Hard, transparent, sp<sup>3</sup>-containing 2d phase formed from few-layer graphene under compression. *Carbon*, Elsevier, v. 173, p. 744–757, 2021.
- 25 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- 26 WUDL, F. Fullerene materials. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 7, p. 1959–1963, 2002.
- 27 HARRIS, P. J. Carbon nanotube composites. *International materials reviews*, Taylor & Francis, v. 49, n. 1, p. 31–43, 2004.
- 28 GONÇALVES, R. d. F. et al. Estudo do crescimento de nanofitas de céria dopada com gadolínio por sistema de aquecimento por micro-ondas. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 426–430, 2013.
- 29 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 30 KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- 31 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid state physic*. Harcourt College Publishers, 1976.
- 32 WAKABAYASHI, K. et al. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Physical Review B*, APS, v. 59, n. 12, p. 8271, 1999.
- 33 EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 4, p. 045432, 2006.
- 34 BREY, L.; FERTIG, H. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 23, p. 235411, 2006.

- 35 SASAKI, K.-i.; MURAKAMI, S.; SAITO, R. Gauge field for edge state in graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 75, n. 7, p. 074713, 2006.
- 36 BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006.
- 37 AOKI, H.; DRESSELHAUS, M. S. *Physics of graphene*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 38 WHITE, C. T. et al. Hidden one-electron interactions in carbon nanotubes revealed in graphene nanostrips. *Nano letters*, ACS Publications, v. 7, n. 3, p. 825–830, 2007.
- 39 YANG, L. et al. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, APS, v. 99, n. 18, p. 186801, 2007.
- 40 SAJJAD, M.; MORELL, G.; FENG, P. Advance in novel boron nitride nanosheets to nanoelectronic device applications. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 5, n. 11, p. 5051–5056, 2013.
- 41 GUERRA, T.; ARAÚJO, L.; AZEVEDO, S. Graphene and boron nitride nanoribbons with multiple doping: an ab initio study. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 94, p. 1–10, 2021.
- 42 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 3, n. 6, p. 404–409, 2004.
- 43 XUE, J. et al. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 4, p. 282–285, 2011.
- 44 DEAN, C. R. et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 10, p. 722–726, 2010.
- 45 KOUVETAKIS, J. et al. Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new b/c, c/n and b/c/n materials based on the graphite network. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 34, n. 1-3, p. 1–7, 1989.
- 46 MAYA, L. Aminoborane polymers as precursors of c-n-b ceramic materials. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 71, n. 12, p. 1104–1107, 1988.
- 47 MONTASSER, K.; HATTORI, S.; MORITA, S. Transparent b c n h thin films formed by plasma chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 117, n. 4, p. 311–317, 1984.
- 48 PONTES, J.; PINTO, A.; AZEVEDO, S. Structural, electronic, and optical properties of the phacbns monolayers. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 136, p. 115007, 2022.
- 49 GONÇALVES, R.; AZEVEDO, S.; MACHADO, M. Structural and electronic properties of bxcynz nanoribbons: A first principles study. *Solid state communications*, Elsevier, v. 175, p. 132–138, 2013.

- 50 AZEVEDO, S. et al. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 67, p. 507–512, 2009.
- 51 STEPHAN, O. et al. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 266, n. 5191, p. 1683–1685, 1994.
- 52 WENG-SIEH, Z. et al. Synthesis of b x c y n z nanotubules. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 16, p. 11229, 1995.
- 53 REDLICH, P. et al. B c n nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 260, n. 3-4, p. 465–470, 1996.
- 54 SUENAGA, K. et al. Synthesis of nanoparticles and nanotubes with well-separated layers of boron nitride and carbon. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 278, n. 5338, p. 653–655, 1997.
- 55 PIAZZA, F. et al. Formation of boron carbonitride nanotubes from in situ grown carbon nanotubes. *Diamond and related materials*, Elsevier, v. 14, n. 3-7, p. 965–969, 2005.
- 56 TERRONES, M. et al. Pyrolytically grown bxcynz nanomaterials: nanofibres and nanotubes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 257, n. 5-6, p. 576–582, 1996.
- 57 AZEVEDO, S. Energetic and electronic structure of bc<sub>2</sub>n compounds. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 44, p. 203–207, 2005.
- 58 AZEVEDO, S.; PAIVA, R. D.; KASCHNY, J. Stability and electronic structure of bxnycz nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 48, p. 10871, 2006.
- 59 BLASE, X. et al. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Physical review B*, APS, v. 51, n. 11, p. 6868, 1995.
- 60 GONÇALVES, R. D. et al. Energetic stability of boron nitride nanostructures doped with one carbon atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 110, n. 9, p. 1778–1783, 2010.
- 61 GONÇALVES, R. et al. Electronic structure of boron nitride nanostructures doped with a carbon atom. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 73, p. 211–214, 2010.
- 62 MACHADO, M.; KAR, T.; PIQUINI, P. The influence of the stacking orientation of c and bn stripes in the structure, energetics, and electronic properties of bc<sub>2</sub>n nanotubes. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 20, p. 205706, 2011.
- 63 NAKAMURA, J.; NITTA, T.; NATORI, A. Electronic and magnetic properties of bnc ribbons. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 20, p. 205429, 2005.
- 64 LIU, Z.; ZHU, Y.; YANG, Z. Half metallicity and electronic structures in armchair bcn-hybrid nanoribbons. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 134, n. 7, 2011.
- 65 SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, WILEY-VCH Verlag Leipzig, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.
- 66 EISBERG, R.; RESNICK, R. Física quântica: Átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas, 21a edição. *Editora Campus*, 1979.

- 67 GRIFFITHS, D. J.; FREITAS, L. *Mecânica quântica*. [S.l.]: Pearson Prentice Hall, 2011.
- 68 GONÇALVES, J. A. et al. Estudo de nanofitas de h-bn e nanofolhas de sic por primeiros princípios. Universidade Federal da Paraíba, 2020.
- 69 OLIVEIRA, A. C. Estudo teórico de efeitos da adsorção de hidrogênio sobre a superfície (beta)sic(001)c(2x2) terminada em carbono via teoria do funcional da densidade. *Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal da Bahia*, v. 90 folhas, 2008.
- 70 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln *annalen der physik*, v. 84. 1927.
- 71 GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2018.
- 72 SUTCLIFFE, B. Fundamentals of computational quantum chemistry. In: SPRINGER. *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute held at Ramsau, Germany, 4–21 September, 1974*. [S.l.], 1975. p. 1–105.
- 73 COLEMAN, A. J. Structure of fermion density matrices. *Reviews of modern Physics*, APS, v. 35, n. 3, p. 668, 1963.
- 74 KAPLAN, T.; KLEINER, W. Hartree-fock theory: Slater determinants of minimum energy. *Physical Review*, APS, v. 156, n. 1, p. 1, 1967.
- 75 ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of modern physics*, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.
- 76 LYKOS, P.; PRATT, G. Discussion on the hartree-fock approximation. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 35, n. 3, p. 496, 1963.
- 77 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007.
- 78 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 79 FRAZÃO, N. F. e. a. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. 2009.
- 80 LEMOS, N. A. *Mecânica analítica*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2013.
- 81 SAKURAI, J. J.; NAPOLITANO, J. *Mecânica quântica moderna*. [S.l.]: bookman, 2013.
- 82 VIANNA, D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de sólidos e moléculas. *Livraria da Física*, p. 19, 2004.
- 83 SILVA, A. R. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios. *Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Vale do São Francisco, UNIVASF, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Juazeiro - BA*, v. 108 folhas, 2009.
- 84 DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. *Quim. Nova*, vol. 24, p. 501–508, 2001.

- 85 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- 86 CAPELLE, K. A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian journal of physics*, SciELO Brasil, v. 36, p. 1318–1343, 2006.
- 87 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992.
- 88 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.
- 89 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- 90 BECKE, A. Density-functional thermochemistry. iii. *The role of exact*, 1993.
- 91 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- 92 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 93 PHILLIPS, J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, APS, v. 112, n. 3, p. 685, 1958.
- 94 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, APS, v. 116, n. 2, p. 287, 1959.
- 95 MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- 96 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical review letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 97 <https://departments.icmab.es/leem/siesta/CodeAccess/index.html>; acessado em dezembro de 2022.
- 98 SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- 99 *Página oficial do siesta*. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>. Acesso em: 04 janeiro 2023, 2023.
- 100 *Tutoriais do siesta*. Disponível em: [https://siesta-project.org/siesta/events/SIESTA\\_school-2021/Lectures.html](https://siesta-project.org/siesta/events/SIESTA_school-2021/Lectures.html). Acesso em: 03 janeiro 2023, 2023.
- 101 *Tutorial de instalação do siesta*. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=PsWiP3-9oP4>. Acesso em: 02 janeiro 2023, 2023.
- 102 HAMANN, D. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 8, p. 085117, 2013.

103 *Codigo atom hospedado no site do projeto siesta. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/Pseudopotentials/index.html>. Acesso em: 10 janeiro 2023, 2023.*

104 *DR Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. Physical Review B, 88(8):085117, 2013.*

105 *ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism. ii. application to electronic and structural properties of solids. Physical Review B, APS, v. 20, n. 10, p. 4082, 1979.*

106 *NARCISO, A.; EMANUEL, J.; CAVALCANTE, E. Borofeno: Motivações, aplicações e comparativo com o grafeno. Revista Física no Campus, v. 4, n. 1, 2024.*