



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

Trabalho De Conclusão De Curso

Estudo por primeiros princípios de nanotubos
 $B_x C_y N_z$

José Carlos Ferreira da Silva

João Pessoa - PB

26/04/2023

José Carlos Ferreira da Silva

Estudo por primeiros princípios de nanotubos $B_xC_yN_z$

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

26/04/2023



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 José Carlos Ferreira da Silva .

Aos 26 dias do mês de Abril do ano de 2024 às 10h, 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 José Carlos Ferreira da Silva, sendo a Banca Examinadora constituída pelos docentes Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo (UFPB), orientador e presidente da banca, Prof. Dr. Jansen Brasileiro Formiga e Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo. 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, intitulado “Estudo por primeiros princípios de nanotubos de $B_xN_yC_z$ ”. 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



SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO
Data: 29/04/2024 17:20:38-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
UFPB – Orientador

Documento assinado digitalmente



JANSEN BRASILEIRO FORMIGA
Data: 30/04/2024 10:25:58-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Jansen Brasileiro Formiga

Documento assinado digitalmente



BERTULIO DE LIMA BERNARDO
Data: 28/04/2024 17:58:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S586e Silva, Jose Carlos Ferreira da.
Estudo por primeiros princípios de nanotubos BxCyNz
/ Jose Carlos Ferreira da Silva. - João Pessoa, 2023.
70 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. Nanotubos. 5. Propriedades ópticas. 6. Física. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/CCEN

CDU 53(043.2)

Dedico este trabalho, a meu pai, Carlos Alberto, a minha falecida avó, Antonia, e a José Carlos, eu mesmo.

Agradecimentos

Primeiramente, em relação a meus familiares, agradeço a meu pai, Carlos Alberto, e a minha falecida avó, Antonia. Ambos foram imprescindíveis para minha formação pessoal, a relação através dos anos com eles me tornou o que sou, seja para melhor ou pior.

Em relação ao âmbito acadêmico agradeço, especialmente, ao professor Sérgio Azevedo pela orientação no trabalho e por ensinar como funciona o meio acadêmico. Agradeço a Juliana Gonçalves, a pessoa que começou a me orientar e ajudou a começar esse trabalho, a Allan Muniz e a Jessé Medeiros, que me ajudaram durante minhas dúvidas e forneceram suporte durante a construção desse trabalho. Agradeço aos membros do Grupo de Estrutura Eletrônica (GEE), todos os seminários semanais refinaram meu conhecimento ao longo da elaboração desse trabalho. Agradeço aos colegas de classes que ajudaram durante as disciplinas por meio de estudo em grupo e notas de aula. Agradeço ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Por fim, agradeço especialmente a José Carlos, eu mesmo, tanto no âmbito pessoal quanto no acadêmico.

Tendo o seu *por quê?* da vida, o indivíduo tolera quase todo *como?* - O ser humano *não* aspira à
felicidade;
Friedrich Nietzsche

Resumo

Materiais híbridos $B_xC_yN_z$ apresentam propriedades diferentes em relação a seus compostos puros de carbono e nitreto de boro. Tais matérias podem ser aplicados em novas tecnologias. No presente trabalho, realizamos cálculos de primeiros princípios via Teoria do Funcional da densidade implementado pelo código SIESTA, buscando analisar propriedades eletrônicas, ópticas e estabilidade estrutural para nanotubos dopados com ilhas de h-BN. Consideramos dois tipos de nanotubos híbridos, com borda zigzag e com borda armchair, priorizando que ambas as estruturas tivessem diâmetro aproximado. Analisando a energia de formação, observamos que as estruturas apresentam uma boa estabilidade, ao qual é inversamente proporcional ao número de ilhas de h-BN, sendo as estruturas com maior concentração mais estável. Verificou-se uma clara mudança de caráter eletrônico para os nanotubos armchair, a dopagem apresentou estruturas com comportamento semicondutor. Estruturas com ilhas possuindo números diferentes de H e B apresentaram comportamento metálico. Em relação às propriedades ópticas, as estruturas armchair apresentaram picos de absorção e alta refletividade no infravermelho após a introdução das ilhas.

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

Abstract

$B_xC_yN_z$ hybrid materials have different properties compared to their compounds pure carbon and boron nitride. Such materials can be applied in new technologies. In the present work, we perform first principles calculations through Density Functional Theory applied by the SIESTA code, seeking analysis of electronic, optical and structural properties for nanotubes doped with h-BN islands. We consider two types of hybrid nanotubes, with zigzag edges and armchair edges, prioritizing that both structures had approximate diameter. Analyzing the formation energy, we observed that the structures present good stability, which is inversely proportional to the number of h-BN islands, with the structures with the highest concentration being more stable. There was a clear change of electronic character for armchair nanotubes, the doping presented structures with semiconductor behavior. Structures with islands have different numbers of H and B present metallic behavior. Regarding optical properties, the structures armchair showed absorption peaks and high reflectivity in infrared after introduction of the islands.

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

Lista de ilustrações

Figura 1 – Configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de carbono.	15
Figura 2 – Configuração do estado excitado do átomo de carbono.	16
Figura 3 – Configuração eletrônica do carbono híbrido sp^3 à esquerda e ligações formadas após a hibridização sp^3 à direita.	16
Figura 4 – Configuração eletrônica do carbono híbrido sp^2 à esquerda e ligações formadas após a hibridização sp^2 à direita.	17
Figura 5 – Configuração eletrônica do carbono híbrido sp à esquerda e ligações formadas após a hibridização sp à direita.	17
Figura 6 – Algumas estruturas alótropas do carbono, fulereno, nanotubo, grafite e grafeno.	18
Figura 7 – (a) Dispersão eletrônica do grafeno obtida pelo modelo tight-binding para $t = 2,7eV$ e $t' = 0,2t$, onde temos energia de dispersão por unidades de t em função de k_x/a e k_y/a , a parte ampliada na figura mostra o comportamento das bandas próximo ao cone de Dirac.	19
Figura 8 – (a) Rede favo de mel, onde os pontos verdes e azuis são carbonos em diferentes sítios, a_1 e a_2 representam os vetores primitivos e δ_1 , δ_2 e δ_3 são os vetores entre os três vizinhos mais próximos. (b) Célula unitária do grafeno no espaço recíproco, onde b_1 e b_2 representam os vetores da rede recíproca.	20
Figura 9 – Comparação da estrutura de bandas do grafeno em vermelho e de uma monocamada de BN em azul.	22
Figura 10 – Nanotubos de carbono de parede simples a esquerda e de parede múltipla a direita.	23
Figura 11 – Representação de uma folha de grafeno sendo enrolada para formar um nanotubo.	23
Figura 12 – Representação de uma folha de grafeno sendo enrolada gerando diferentes nanotubos, quiral, zigzag e armchair. O vetor quiral C e o vetor translacional T estão representados na figura.	24
Figura 13 – Propriedades eletrônicas de alguns nanotubos devido aos índices (n, m)	26
Figura 14 – Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas pequenas seguem a solução usual da equação de Schrödinger onde o potencial externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$, determina todos os estados do sistema, inclusive o estado fundamental, $\Psi_0(\mathbf{r})$, e sua densidade, $n_0(\mathbf{r})$. A seta maior, acompanhada de HK , sugere o conteúdo do teorema de Hohenberg-Kohn, completando o ciclo.	36
Figura 15 – Representação esquemática do <i>loop</i> de auto-consistência para obtenção das soluções das equações de Kohn-Sham.	43
Figura 16 – Átomo hipotético considerando caroço e elétrons de valência.	47

Figura 17 – Em linha contínua vemos a função de onda para todos os elétrons ψ^{AE} e o potencial para todos os elétrons V_{AE} . Em linha pontilhada temos ψ^{PS} e V_{PS} que correspondem a pseudo função de onda e ao pseudopotencial, respectivamente. r_{cut} representa o raio de corte que separa a região do caroço da de valência.	48
Figura 18 – Parâmetros necessários usados no arquivo de entrada para iniciar um cálculo no SIESTA.	55
Figura 19 – Nanotubos de carbono armchair dopados com diferentes ilhas de h-BN, sendo da esquerda para direita $B_3C_{154}N_3$, $B_7C_{147}N_6$, $B_8C_{144}N_8$ e $B_{12}C_{136}N_{12}$, onde as esferas de cor cinza representam carbono, de cor rosa o boro e em azul o nitrogênio.	58
Figura 20 – Nanotubos de carbono zigzag dopados com diferentes ilhas de h-BN, sendo da esquerda para direita $B_3C_{122}N_3$, $B_7C_{115}N_6$, $B_8C_{112}N_8$ e $B_{12}C_{104}N_{12}$, onde as esferas de cor cinza representam carbono, de cor rosa o boro e em azul o nitrogênio.	58
Figura 21 – Representação das estruturas relaxadas após o processo de otimização, onde as esferas de cor cinza representam carbono, de cor rosa o boro e em azul o nitrogênio.	59
Figura 22 – Estrutura de bandas das estruturas armchair, figura 19. A linha vermelha tracejada simboliza o nível de Fermi deslocado para o 0. Onde CBN1, CBN3, CBN4 e BN7 referenciam os nanotubos com 1, 3, 4 e 7 ilhas, respectivamente, além disso, o $7B$ e $7N$ significam a quantidade de boros e nitrogênios numa estrutura com número de díspar de átomos de boro e nitrogênio, 3 ilhas. . .	62
Figura 23 – Estrutura de bandas das estruturas zigzag, figura 20. A linha vermelha tracejada simboliza o nível de Fermi deslocado para o 0. Onde CBN1, CBN3, CBN4 e BN7 referenciam os nanotubos com 1, 3, 4 e 7 ilhas, respectivamente, além disso, o $7B$ e $7N$ significam a quantidade de boros e nitrogênios numa estrutura com número de díspar de átomos de boro e nitrogênio, 3 ilhas. . .	62
Figura 24 – Densidade de estados projetada para nanotubos híbridos armchair. O nível de Fermi deslocado foi para o zero. Os elementos estão representados na legenda da figura.	63
Figura 25 – Densidade de estados projetada para nanotubos híbridos zigzag. O nível de Fermi foi deslocado para o zero. Os elementos estão representados na legenda da figura.	64
Figura 26 – (a) Coeficiente de absorção para nanotubos híbridos armchair. (b) Coeficiente de absorção para nanotubos híbridos zigzag. Na legenda o número indica a quantidade de ilhas de h-BN nos tubos. A linha preta (0) refere-se a estrutura pura, seguindo por 1,3b, 3n, 4 e 7. as letras b e n nas estruturas com 3 ilhas refere-se a quantidade maior de boro ou de nitrogênio, respectivamente. . .	65

Figura 27 – Reflectância em função da energia para nanotubos híbridos armchair. Na legenda o número indica a quantidade de ilhas de h-BN nos tubos. A linha preta (0) refere-se a estrutura pura, seguindo por 1,3b, 3n, 4 e 7. as letras b e n nas estruturas com 3 ilhas refere-se a quantidade maior de boro ou de nitrogênio, respectivamente. 65

Lista de tabelas

Tabela 1 – Energia de formação por átomo para estruturas armchair e zigzag, as estruturas estão nomeadas conforme a quantidade de ilhas de h-BN, ou seja, aneis de h-BN. Desse modo, as estruturas tem de 1 a 7 ilhas, CBN1, CBN3, CBN4 E CBN7, nos nanotubos com números diferentes de boro e nitrogênio, os com 3 ilhas, levam 7B ou 7N indicando que tem 7 boros ou 7 nitrogênio, CBN3-7B e CBN3-7N, respectivamente.	61
--	----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	NANOESTRUTURAS	15
2.1	Carbono e Alotropia	15
2.2	Formas Alotrópicas — Estruturas de Carbono	18
2.3	Grafeno	18
2.4	Nitreto de Boro	21
2.5	Nanotubos de Carbono	22
3	METODOLOGIA	27
3.1	Equação de Schrödinger	27
3.2	Problema de Muitos Corpos	28
3.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	30
3.4	Teoria de Hartree	31
3.5	Teoria de Hartree-Fock	33
3.6	Teoria do Funcional da Densidade	34
3.7	Teoremas de Hohenberg-Kohn	35
3.8	Equações de Kohn-Sham	38
3.9	Aproximações do Potencial de Troca e Correlação	44
3.9.1	Aproximação da Densidade Local - LDA	45
3.9.2	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA	46
3.10	Teoria dos Pseudopotenciais	47
3.11	Abordagem Microscópica para Função Dielétrica	49
3.12	SIESTA	54
3.12.1	Funções de Base	55
4	ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE NANOTUBOS $B_xC_yN_z$	57
4.1	Métodos, Estruturas e Parâmetros	57
4.2	Estabilidade Estrutural	59
4.3	Propriedades Eletrônicas	61
4.4	Propriedades Ópticas	64
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
	REFERÊNCIAS	67

1 Introdução

O desenvolvimento da teoria quântica proporcionou o estudo de sistemas cada vez menores. Em 1959, R. Feynman já discutia sobre a ideia de miniaturização, também as novas propriedades advindas do estudo de matérias em escalas atômicas, suas ideias são consideradas o marco inicial para a nanotecnologia. Outro marco para a fundamentação da nanociência é a síntese do grafeno em 2004. Andre Geim e Konstantin Novoselov foram agraciados em 2010 com o prêmio nobel de física, pois através do uso do método esfoliação mecânica isolaram uma camada de grafite, [1], o grafeno, um material com propriedades extremamente interessantes, possibilitando inúmeras formas de aplicações.

A partir do grafeno novas portas foram abertas para o mundo da nanotecnologia, além da motivação de estudo de outras matérias bidimensionais, como o nitreto de gálio, nitreto de boro (BN), dentre outros. O nitreto de boro em particular é bastante semelhante a matérias compostos por carbono, ambos os comprimentos de ligação $C - C$ e $B - N$ são próximos. O nitreto de boro hexagonal (h-BN) em particular é chamado de grafite branco, sua folha, camada, possui estrutura análoga a do grafeno, porém diferem em suas propriedades, enquanto o grafeno é um condutor de gap nulo, o h-BN é um isolante. Tais semelhanças estruturais, como comprimento de ligação e rede hexagonal, motiva a hibridização desses materiais, sua mescla, os compostos BCN que devem apresentar propriedades intermediárias entre o grafeno e o h-BN. Tais materiais corrigem a falta de gap eletrônico do grafeno, possibilitando novas aplicações tecnológicas.

Como o grafeno e o h-BN tem estruturas semelhantes e propriedades eletrônicas diferentes, sendo o grafeno semimetal e o h-BN isolante, sua mescla poderia controlar o gap de energia da estrutura híbrida resultante. Com esse objetivo, nesse trabalho, vamos dopar nanotubos de carbono, folhas de grafeno enroladas, com ilhas, nanoaglomerados, de h-BN (nitreto de boro hexagonal). Teremos então os nanotubos $B_xC_yN_z$ que deve ter propriedades intermediárias entre os dois materiais.

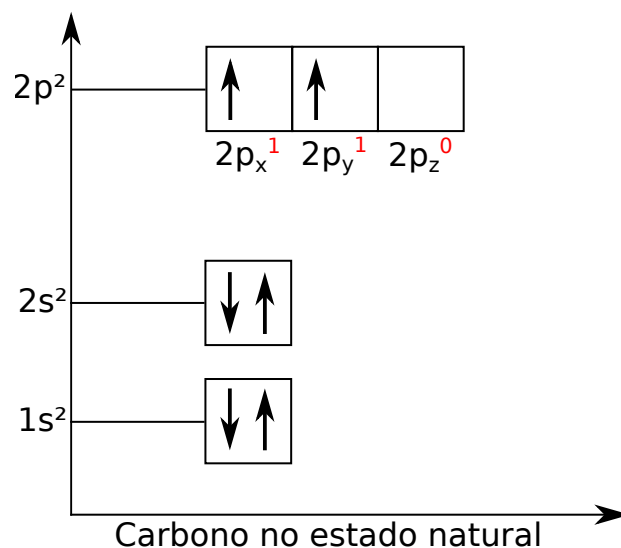
Este trabalho está distribuindo da seguinte maneira. No capítulo 2 serão apresentadas os elementos tratados, o carbono e o nitreto de boro, nos compostos de carbono vamos dar mais ênfase ao grafeno e ao nanotubo e em relação aos compostos de nitreto de boro o h-BN. No capítulo 3 abordará todo o arcabouço matemático que fundamenta a teoria usada para fazer o cálculo das nossas estruturas, e a justificativa de a usarmos. No capítulo 4 discutiremos todos os resultados obtidos. Finalmente, no capítulo 5 apresentaremos as considerações finais deste trabalho.

2 Nanoestruturas

2.1 Carbono e Alotropia

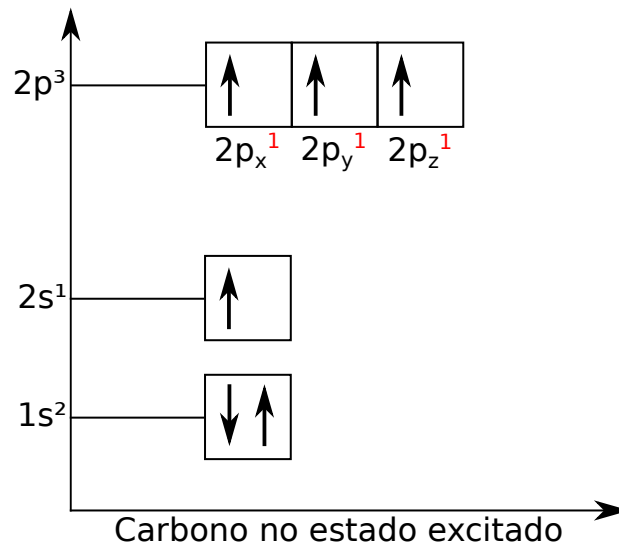
O carbono é um dos elementos mais abundantes da natureza, de suma importância para formar tanto materiais orgânicos quanto inorgânicos. Representado na tabela periódica pelo símbolo *C*, tem um total de seis elétrons, sendo quatro na camada de valência. Uma de suas principais características é a capacidade de ligação química com outros elementos, podendo formar novos compostos diferentes, tanto nas suas propriedades físicas quanto na sua forma estrutural. O carbono isolado, em seu estado fundamental, possui uma configuração eletrônica do tipo $1s^2 2s^2 2p^2$, figura 1. Primeiramente, deveríamos ter apenas dois elétrons que ocupam o orbital $2p$ disponíveis para ligações, logo o carbono seria bivalente. Entretanto, a diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$ é muito pequena, dando surgimento a diferentes hibridizações em decorrência de interações entre átomos de carbono vizinhos, uma vez que a energia para formar tais ligações é menor que o átomo isolado. A hibridização começa quando um dos elétrons localizados no orbital $2s$ é excitado para o orbital $2p$, o carbono está em um estado excitado, figura 2. Temos, então, a fusão de orbitais atômicos s e p , que se transformam, originando novos orbitais. Esses orbitais são chamados orbitais híbridos. A quantidade de orbitais envolvidos no processo de fusão de orbitais acarretará diferentes tipos de hibridizações possíveis, onde os orbitais híbridos resultantes darão origem a ligações covalentes fortes, denominadas ligações sigma (σ). As três formas de hibridização para o carbono são sp^1 , sp^2 e sp^3 , onde temos o envolvimento de um orbital s com um orbital p , dois orbitais p e três orbitais p , respectivamente.

Figura 1 – Configuração eletrônica do estado fundamental do átomo de carbono.



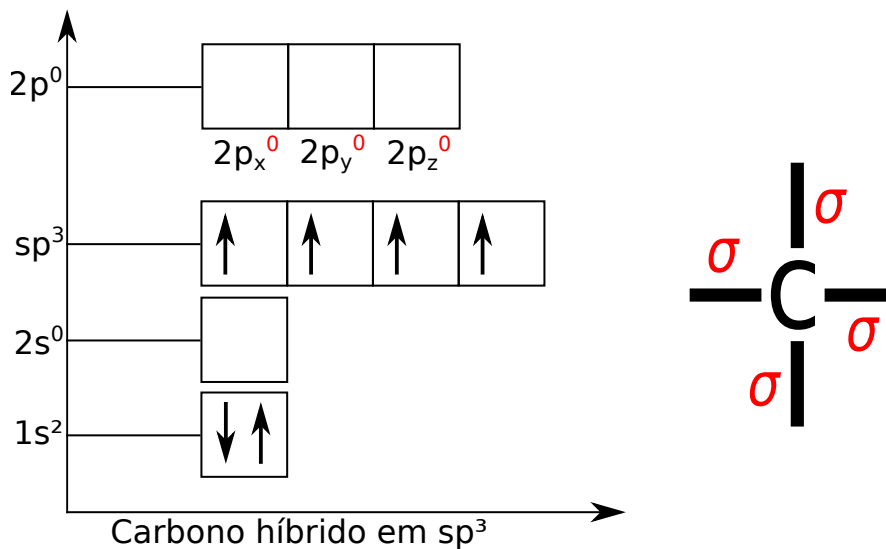
Fonte: Autoral.

Figura 2 – Configuração do estado excitado do átomo de carbono.



Fonte: Autoral.

Na hibridização tetragonal, sp^3 , temos a formação de quatro orbitais híbridos formando um tetraedro, de forma a minimizar a repulsão, figura 3. O diamante tem seus átomos de carbono estruturados conforme a hibridização sp^3 .

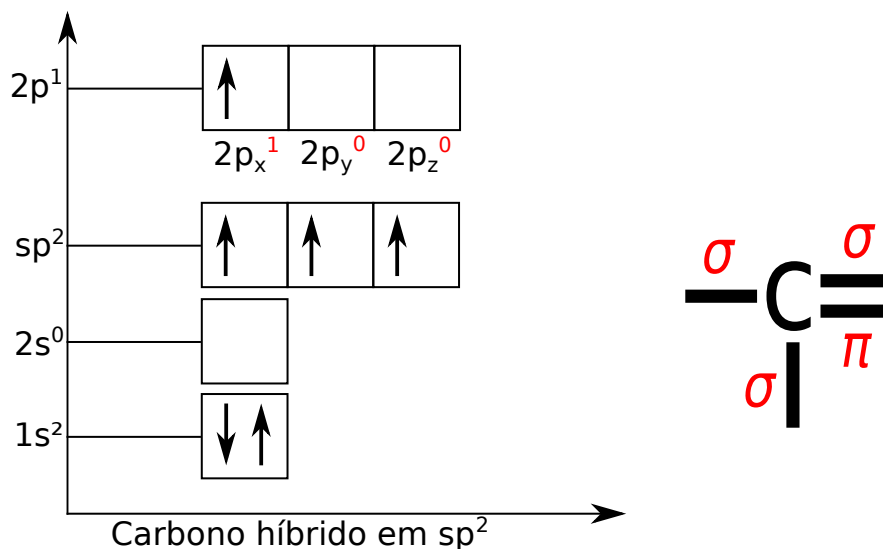
Figura 3 – Configuração eletrônica do carbono híbrido sp^3 à esquerda e ligações formadas após a hibridização sp^3 à direita.

Fonte: Autoral.

Na hibridização trigonal, sp^2 , temos a formação de três orbitais híbridos, ou seja, o envolvimento de dois orbitais p com um orbital s , figura 4. Os orbitais resultantes encontram-se em um plano, com separação de 120° entre eles. A forma que essa hibridização distribui as ligações dá origem as estruturas em formato favo de mel, os materiais gráficos. O elétron localizado no orbital perpendicular ao plano de hibridização encontra-se disponível para ligações π com outros

átomos. Essa hibridização origina um dos compostos de carbono mais estável a temperatura ambiente, o grafite [2], e também é a base de outras estruturas gráficas.

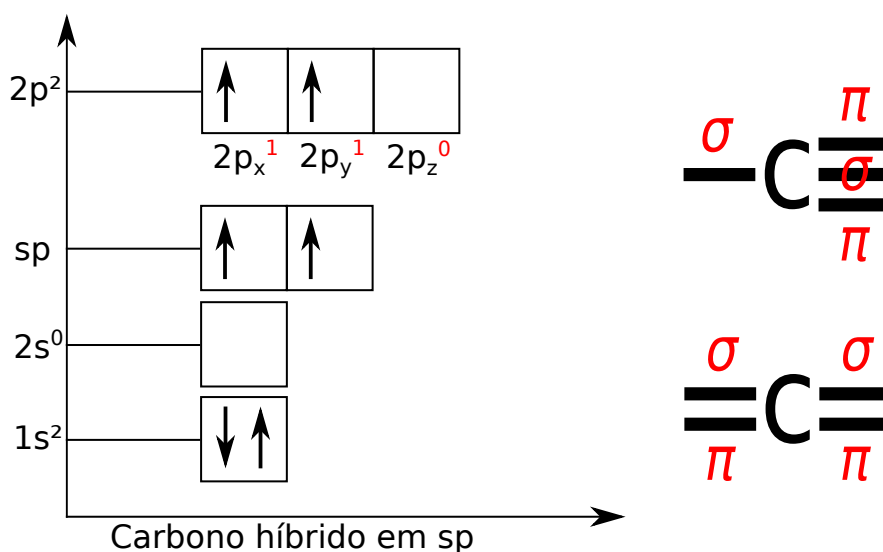
Figura 4 – Configuração eletrônica do carbono híbrido sp^2 à esquerda e ligações formadas após a hibridização sp^2 à direita.



Fonte: Autoral.

A outra forma de hibridização para o carbono, a hibridização sp ou diagonal, é formada quando orbitais híbridos apresentam um ângulo de 180° devido à repulsão mútua, temos o envolvimento de um orbital s com um orbital p , figura 5. A forma dos orbitais híbridos favorece moléculas lineares. Os dois orbitais p que não participam da hibridização podem formar ligações π .

Figura 5 – Configuração eletrônica do carbono híbrido sp à esquerda e ligações formadas após a hibridização sp à direita.



Fonte: Autoral.

O átomo de carbono isolado estabiliza-se em diversas estruturas, suas formas alótropas, dependendo de sua hibridização. Essas estruturas possuem propriedades físicas e formas diferentes. Na próxima seção apresentaremos algumas dessas estruturas.

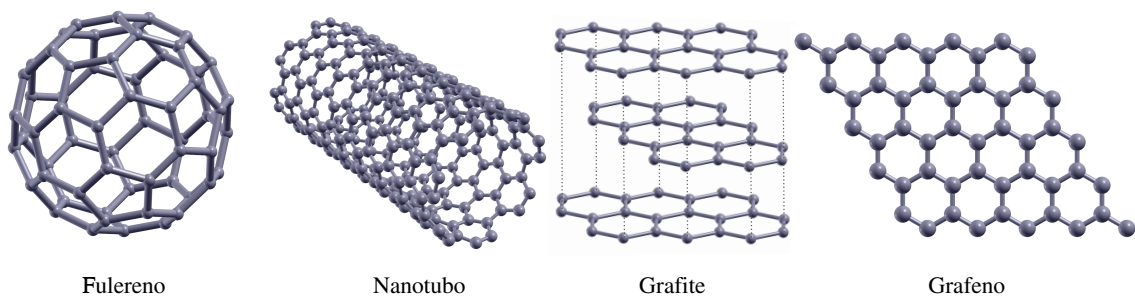
2.2 Formas Alotrópicas — Estruturas de Carbono

Até 1985 conhecia-se apenas dois alótropos do carbono, o grafite, figura 6, e o diamante. Nesse ano, H. Kroto, R. Curl e R. Smalley descobriram uma nova forma alótropa do carbono, o fulereno, que rendeu o prêmio Nobel de química de 1996. O fulereno é uma molécula com 60 átomos de carbono (C_{60}) [3] similar a uma bola de futebol, 20 faces hexagonais e 12 pentagonais, figura 6. Os átomos de carbono encontram-se em hibridização sp^2 . A descoberta do fulereno impulsionou o interesse por nanomateriais, gerando novas técnicas experimentais de síntese de nanomateriais.

Em 1991, Sumio Iijima produziu no Laboratório de Pesquisa da NEC, no Japão, uma molécula formada a partir do alongamento do fulereno [4]. Esses são nanotubos de carbono, figura 6, foram produzidos pelo método de descarga por arco e visualizados por meio de microscopia eletrônica de transmissão. Os nanotubos têm propriedades diferentes com base na forma que são construídos, podendo apresentar caráter metálico, semicondutor ou semimetálico [5, 6, 7].

Outro composto é um dos mais importantes é o grafeno que apresenta excelentes propriedades físicas. Podemos abstrair os alótropos formados por estruturas com rede, favo de mel, hibridização sp^2 , como recortes de uma folha de grafeno, tais como nanofitas, nanotubos [4], , fulerenos [3], entre outros.

Figura 6 – Algumas estruturas alótropas do carbono, fulereno, nanotubo, grafite e grafeno.



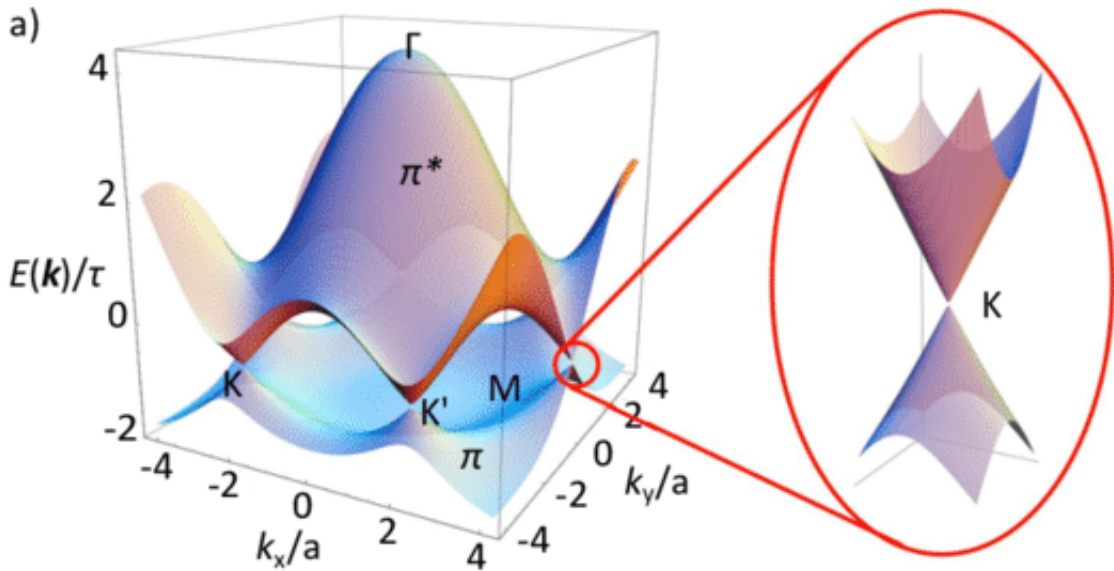
Fonte:[8].

2.3 Grafeno

Como falado anteriormente, a obtenção de uma camada de grafeno através da esfoliação mecânica do grafite rendeu um Prêmio Nobel de Física no ano de 2010. O grafite é composto por camadas de grafeno ligadas por interações de Van der Waals, com cada camada possuindo um átomo de espessura, figura 6. Os átomos de carbono que formam a folha de grafeno

tem seus orbitais s , p_x e p_y em hibridização sp^2 , onde formam ligações σ no plano da folha. Estas ligações formam uma rede hexagonal plana, favo de mel, de átomos de carbono e são fortemente responsáveis pelas propriedades mecânicas e elásticas do grafeno, os átomos de carbono mais próximos, primeiros vizinhos, estão localizados com uma distância de $1,42 \text{ \AA}$. O orbital não hibridizado p_z se superpõe a outros orbitais p_z dos três carbonos vizinhos, formando uma banda de orbitais vazios (π^*), banda de condução, e uma banda de orbitais cheios (π), banda de valência, figura 7. Os elétrons π deslocalizados determinam fortemente as propriedades ópticas e eletrônicas dos materiais grafíticos, pois esses possuem grande mobilidade nas direções paralelas ao plano, de fato, um elétron no grafeno propaga-se por grandes distâncias sem sofrer colisões.

Figura 7 – (a) Dispersão eletrônica do grafeno obtida pelo modelo tight-binding para $t = 2,7 \text{ eV}$ e $t' = 0,2t$, onde temos energia de dispersão por unidades de t em função de k_x/a e k_y/a , a parte ampliada na figura mostra o comportamento das bandas próximo ao cone de Dirac.



Fonte:[9].

A estrutura do grafeno pode ser representada por uma rede de Bravais triangular com dois átomos por célula unitária, A e B, figura 8. Os vetores primitivos no espaço real, vetores dos átomos de base, $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são dados por:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad (2.1)$$

$$\vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.2)$$

onde $a = d\sqrt{3} = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno [10] e $d = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância entre os primeiros vizinhos, comprimento de ligação. A partir das

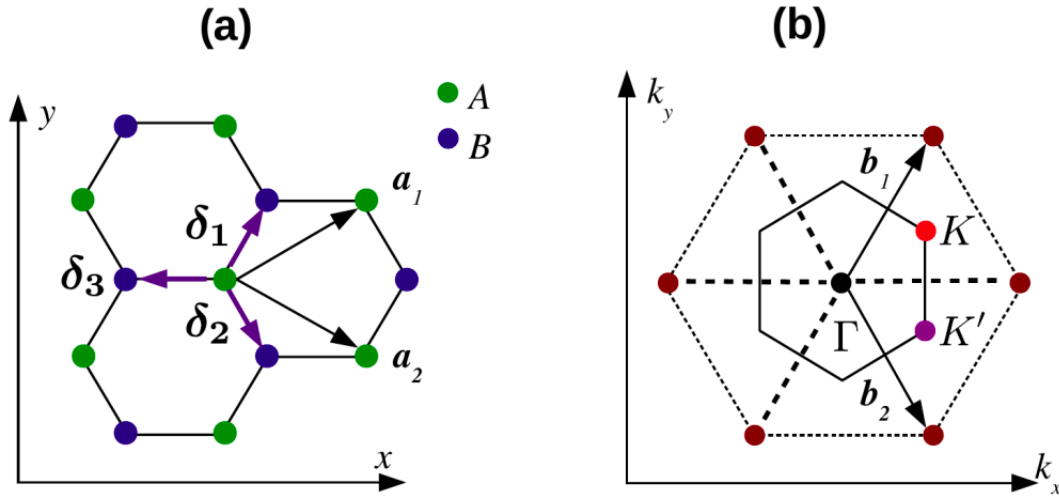
equações 2.1 e 2.2 podemos definir os vetores da rede recíproca, temos, então:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1 \right), \quad (2.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1 \right), \quad (2.4)$$

onde a constante de rede no espaço recíproco é $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = \frac{4\pi}{3d}$.

Figura 8 – (a) Rede favo de mel, onde os pontos verdes e azuis são carbonos em diferentes sítios, a_1 e a_2 representam os vetores primitivos e δ_1 , δ_2 e δ_3 são os vetores entre os três vizinhos mais próximos. (b) Célula unitária do grafeno no espaço recíproco, onde b_1 e b_2 representam os vetores da rede recíproca.



Fonte: [11].

As propriedades do grafeno são amplamente estudadas e estão bem fundamentadas na literatura. Visando entender melhor suas propriedades eletrônicas, analisaremos os resultados obtidos através do modelo tight-binding [10], onde é obtido uma equação analítica aproximada para as bandas de valência e condução com a seguinte forma:

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (2.5)$$

onde

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2} k_x a\right) \quad (2.6)$$

onde t e t' são energias de hopping para os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. A figura 7 mostra a estrutura de bandas do grafeno, temos os pontos de Dirac K e K' com valor de energia próximo a zero, figura ampliada. Realizando uma expansão em torno desses pontos, com $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ e $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$, temos

$$E(\vec{q})_{\pm} = \pm v_f |\vec{q}| + O\left[\left(\frac{q}{K}\right)^2\right] \quad (2.7)$$

onde $\vec{q}$ é o momento medido relativo aos pontos de Dirac e v_f é a velocidade de Fermi. Logo, nos pontos $\vec{K}$ e $\vec{K}'$ existe uma dispersão linear, característico de férmions de Dirac sem massa, desse modo, esses pontos são chamados de pontos de Dirac. Devido as bandas de valência e condução se tocarem em um único ponto no cone de Dirac, desse modo, temos que o grafeno é um semimetal, ou semicondutor de gap nulo.

2.4 Nitreto de Boro

O nitreto de boro (BN) é um composto sintético, não é encontrado na natureza, formado por Boro e Nitrogênio. Os compostos de BN possuem algumas estruturas bem similares aos compostos de carbono. Um desse foi referido no início dessa seção, o nitreto de boro hexagonal (h-BN), também conhecido como grafite branco. O h-BN tem estrutura de camadas similar ao grafite, porém com propriedades completamente diferentes, isso fez a comunidade científica estudar e sintetizar outros compostos de BN, como os nanotubos [12, 13] e o fulereno [14, 15].

A estrutura hexagonal do nitreto de boro tem certas propriedades físicas e químicas únicas, como alto ponto de fusão, baixa densidade, alta condutividade térmica, dentre outros. O h-BN é um pó fino, macio e branco em disposição análoga ao grafite. As camadas de folhas de h-BN estão separadas por $3,33 \text{ \AA}$, onde o boro está conectado a três nitrogênios e vice-versa, e o comprimento de ligação BN é de aproximadamente $1,45 \text{ \AA}$.

O h-BN possui comportamento eletrônico diferente do grafeno, usando o modelo tight-binding [16], temos

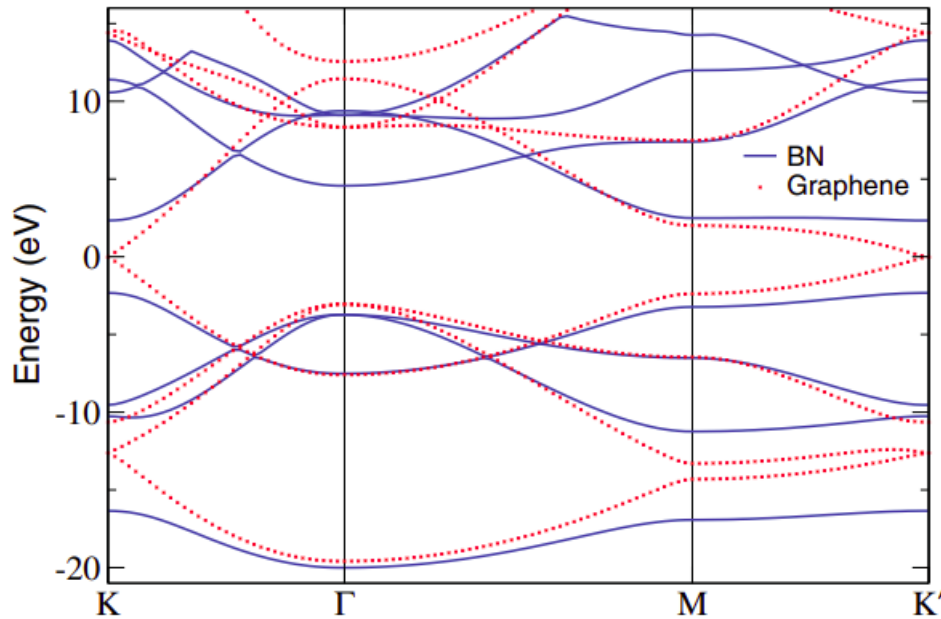
$$E(k) = E_0 \pm \frac{1}{2} \sqrt{E_g^2 + 4|\phi|^2}, \quad (2.8)$$

onde $E_0 = \frac{E_B + E_N}{2}$ e $E_g = E_B - E_N$ é o gap de energia. Os termos E_B e E_N são as energias para o sítio de boro e de nitrogênio, respectivamente. Ademais, o termo ϕ é dado por:

$$\frac{\phi(k)}{t} = 1 + e^{ia\left(-\frac{k_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}k_y\right)} + e^{ia\left(\frac{k_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2}k_y\right)}. \quad (2.9)$$

A quebra de simetria entre as redes A e B do nitreto de boro gera um gap de energia E_g maior que 5 eV [17], logo não temos a formação de um cone de Dirac como no grafeno, figura 9.

Figura 9 – Comparação da estrutura de bandas do grafeno em vermelho e de uma monocamada de BN em azul.



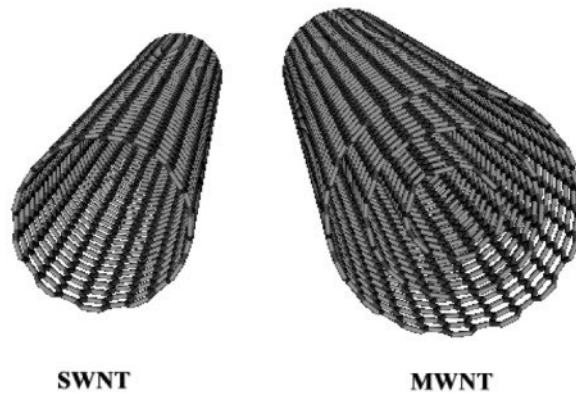
Fonte: [16].

2.5 Nanotubos de Carbono

Após o comentário sobre o grafeno e o nitreto de boro hexagonal chegamos à estrutura central que motiva este trabalho, os nanotubos. Como comentado anteriormente, os nanotubos de carbono foram descobertos por Sumio Iijima em 1991, sintetizados através do método de descarga por arco. As ligações nos nanotubos são essencialmente sp^2 . Toda via, a curvatura causa confinamento quântico e rehibridização $\sigma - \pi$, onde o orbital π desloca-se mais para fora do tubo. As consequências são que os nanotubos são mecanicamente mais forte, elétrica e termicamente mais condutores que o grafite.

Há dois tipos de nanotubos, os nanotubos de parede simples (SWNT - Single Walls Nanotubes) [4] e os de paredes múltiplas (MWNT - Multiple Walls Nanotubes) [18], onde ambos são mostrados na figura 10.

Figura 10 – Nanotubos de carbono de parede simples a esquerda e de parede múltipla a direita.

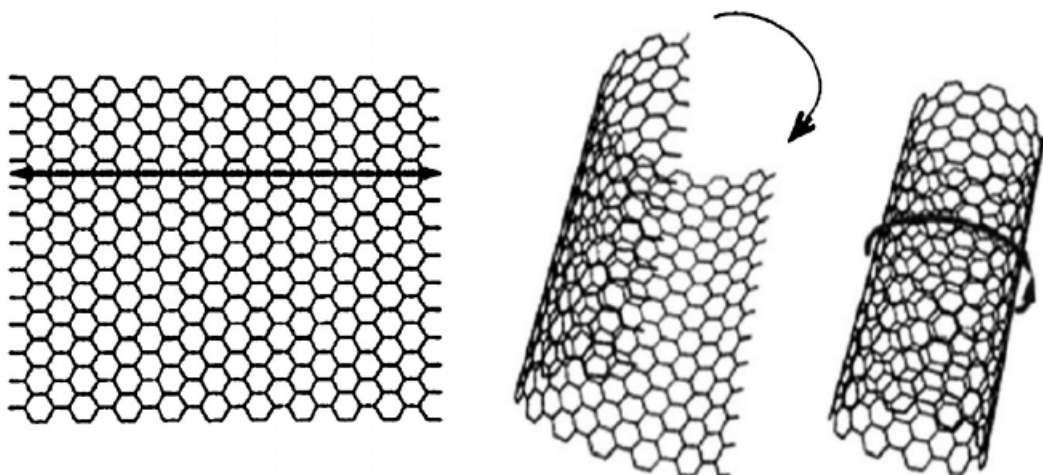


Fonte:[19]

Como falado nas seções anteriores, podemos compor diversas estruturas a partir da folha de grafeno. O nanotubo de parede simples podem ser visto com uma folha de grafeno enrolada sob si mesma, figura 11. É caracterizado de forma única pelo vetor $\vec{C}_H$ [20], denominado vetor quiral, que define a direção de enrolamento e especificado por uma par de números inteiros n e m , figura 12. Como os nanotubos podem ser obtidos a partir de uma folha de grafeno, eles são usualmente classificados pelos vetores unitários do grafeno. Logo, o vetor quiral pode ser escrito em termos dos vetores de rede do grafeno, a_1 e a_2 , da seguinte forma:

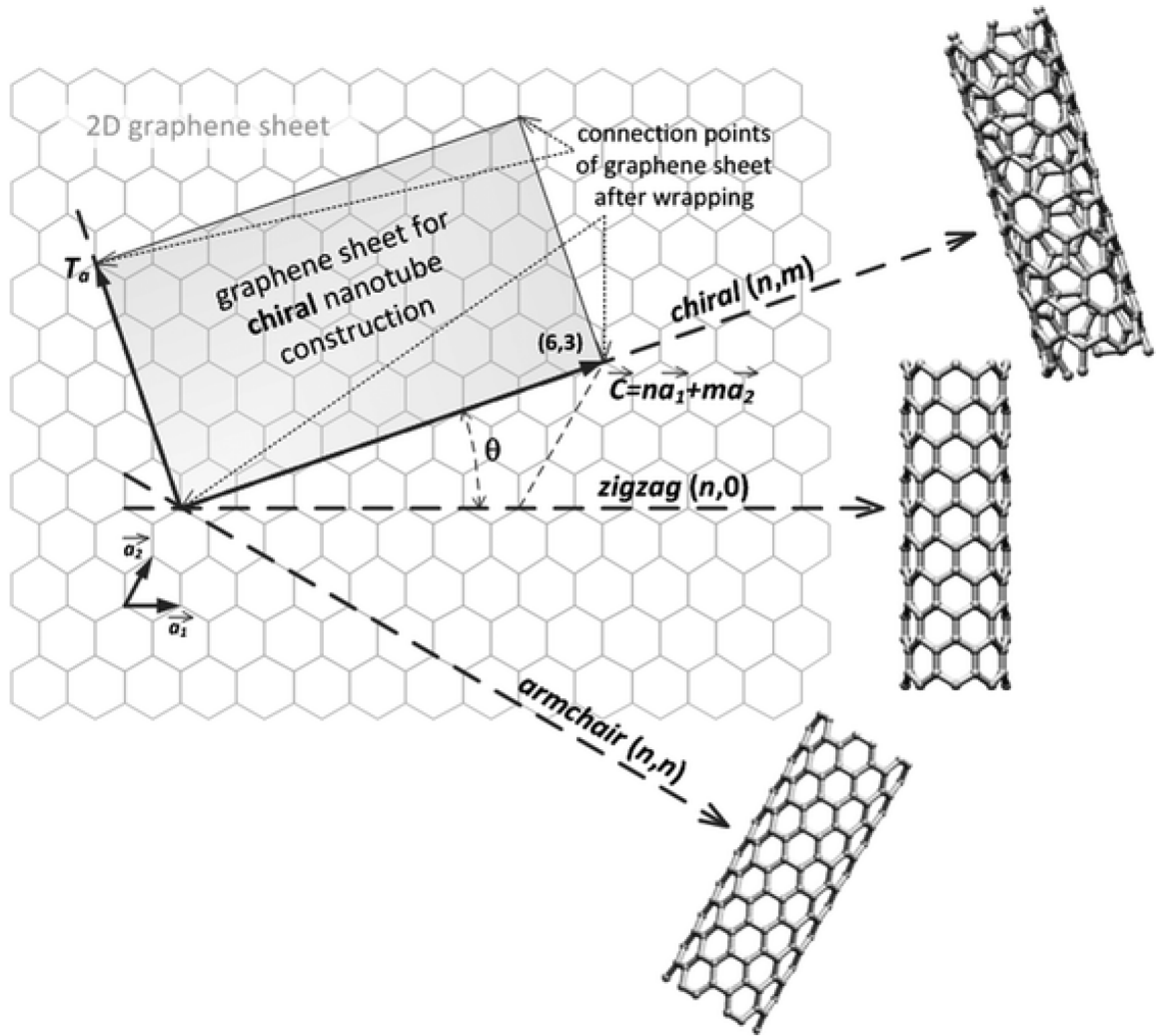
$$\vec{C}_H = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2. \quad (2.10)$$

Figura 11 – Representação de uma folha de grafeno sendo enrolada para formar um nanotubo.



Fonte: [21]

Figura 12 – Representação de uma folha de grafeno sendo enrolada gerando diferentes nanotubos, quirais, zigzag e armchair. O vetor quiral C e o vetor translacional T estão representados na figura.



Fonte: [22]

Definido o vetor quiral, para construir um nanotubo a partir de uma folha deve-se unir suas extremidades, figura 12, ou seja, os dois extremos de $\vec{C}_H$ devem coincidir, o ponto (n, m) deve-se unir ao ponto $(0, 0)$. O nanotubo formado é denominado como (n, m) , onde n e m são chamados índices quirais, e seu diâmetro é dado por:

$$D = \frac{|\vec{C}_H|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}, \quad (2.11)$$

onde a é o módulo do vetor de rede. Dependendo da escolha de (n, m) diferentes nanotubos podem ser formados, figura 12, com diferentes propriedades. Nanotubos com $n = m$ são denominados nanotubos armchair, pois o formato da borda assemelha-se a um braço de poltrona. Os nanotubos $m = 0$ são denominados zigzag, as bordas tem formato de zigzag. Quaisquer outros nanotubos com $n \neq m$ são denominados nanotubos quirais, o padrão tem forma helicoidal.

Outro parâmetro importante para os nanotubos é o ângulo quiral, θ , que é o ângulo formado

entre $\vec{C}_H$ e o vetor de base $\vec{a}_1$. O ângulo quiral especifica a orientação dos hexágonos de grafeno nas paredes do tubo em relação ao seu eixo. Esse ângulo varia entre $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, todos os outros intervalos são equivalentes em consequência da simetria hexagonal do grafeno. Desse modo, $\theta = 0$ para nanotubos do tipo zigzag ($m = 0$) e $\theta = 30^\circ$ para nanotubos armchair ($n = m$), onde por convenção, é usado $n \geq m$.

A periodicidade translacional ao longo do eixo de um tubo infinitamente comprido é dada pelo vetor translacional $\vec{T}$, esse vetor é perpendicular a $\vec{C}_H$ e através do retângulo formado por eles definimos a célula unitária do nanotubo. O vetor translacional é dado por

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2, \quad (2.12)$$

onde t_1 e t_2 são inteiros e são escritos em função de n e m da seguinte forma

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R}, \quad (2.13)$$

$$t_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (2.14)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $2m + n$ e $2n + m$, e

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não for múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ for múltiplo de } 3d \end{cases} \quad (2.15)$$

onde d é o máximo divisor comum de (n, m) [23].

Dado $\vec{T}$ temos que $\vec{C}_H \cdot \vec{T} = 0$, isso implica que o vetor quiral é perpendicular ao vetor translacional. Como esses definem a célula unitária do nanotubo podemos encontrar a quantidade de hexágonos por célula unitária, para isso dividi-se a área da célula do nanotubo $|\vec{C}_H \times \vec{T}|$ pela área de cada hexágono $|a_1 \times a_2|$.

Como foi comentado, tubos de diferentes quiralidades possuem propriedades diferentes. Ao analisarmos a primeira zona de Brillouin do grafeno podemos obter propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. As condições de contorno dos nanotubos na direção circunferencial implicam na quantização dos vetores de onda k no espaço recíproco [23]. Existem duas linhas correspondentes aos valores acessíveis de k no espaço recíproco para cada hexágono da célula unitária do nanotubo, é possível projetar sobre a zona de Brillouin do grafeno $2N$ linhas do nanotubo. Caso uma dessas linhas passe sobre um dos pontos K , temos que existe pelo menos um vetor k onde as bandas π e π^* se cruzam, logo o nanotubo é metálico, caso contrário, é semicondutor.

No geral, temos que nanotubos com índices (n, m) onde $(n - m)/3$ é um número inteiro, são metálicos. Desse modo, tubos armchair (n, n) apresentam caráter metálico e tubos zigzag $(n, 0)$ apresentam caráter semicondutor desde que n não seja múltiplo de 3 [24]. O diagrama figura 13 apresenta diferentes tubos metálicos e semicondutores [24].

3 Metodologia

Este capítulo se destina a esmiuçar o arcabouço matemático que sustenta os cálculos computacionais presentes neste trabalho. O grande marco da mecânica quântica se deu através da equação de Schrödinger (1926). Essa equação nos fornece a função de onda quântica de um determinado sistema, que contém toda a informação necessária para determinar o estado do sistema. Porém, poucos sistemas físicos possuem solução analítica e mesmo soluções numéricas provam ser uma tarefa computacionalmente dantesca.

Buscando resolver sistemas eletrônicos de muitos corpos, em 1927, Thomas e Fermi propuseram uma aproximação baseada na densidade eletrônica, empregando um modelo estatístico visando aproximar a distribuição de elétrons nos átomos, esse modelo ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi [26]. Apesar das previsões de tal teorema estarem a passos longínquos da realidade, esse modelo foi o precursor da Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory — DFT).

Trataremos o problema de muitos corpos quânticos considerando determinadas aproximações para resolvê-lo. Usaremos a Teoria do Funcional da Densidade para solucionarmos tal problema. A DFT foi fundamentada a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn (1964)[27], onde demonstraram que a densidade eletrônica contém toda a informação que estaria contida na função de onda de muitos elétrons.

Com a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema multieletrônico, podemos obter, a menos de uma constante, o potencial externo ao qual os elétrons estão submetidos. Esse teorema alinhado ao fato de que, em princípio, pode-se escrever todos os outros termos do hamiltoniano multieletrônico, como um funcional único da densidade eletrônica ocasiona que ao conhecermos a densidade eletrônica do estado fundamental determinamos completamente o problema de um sistema de muitos corpos.

3.1 Equação de Schrödinger

Em 1926, E. Schrödinger apresentou ao mundo a equação que foi um grande marco da mecânica quântica recém-desenvolvida. A equação de Schrödinger [28] é uma equação diferencial parcial, cuja resolução nos fornece as funções de onda do sistema não-relativístico, $\Psi(\vec{r}, t)$. De posse da função de onda temos informação sobre o estado quântico do sistema, logo podemos descrever suas propriedades no estado fundamental, a equação de Schrödinger pode ser expressa por:

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

sendo $\hbar$, m , $V(\vec{r})$, ∇^2 e $\Psi(\vec{r}, t)$ a constante de Planck reduzida, a massa da partícula, a energia potencial a qual o sistema está submetido, o operador laplaciano e a função de onda que descreve o estado do sistema, respectivamente.

Usando a técnica de separação de variáveis, a função de onda é separada em uma função dependente exclusivamente de $\vec{r}$ e outra exclusivamente de t , $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$. Substituindo na equação de Schrödinger, 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 a equação 3.2 por $\psi(\vec{r})\phi(t)$, obtemos

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

como temos uma igualdade com dependência em variáveis diferentes, ambos os lados da equação devem ser iguais a uma constante, denominaremos tal constante de E . Temos:

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

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

resolvendo a equação 3.5, chegamos a $E = E_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$. Por análise dimensional do argumento da exponencial, que deve ser adimensional, então E tem dimensão de Joule, ou seja, E é a energia do sistema.

Da equação 3.4, temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\psi = \hat{H}\psi = E\psi \quad (3.6)$$

onde a equação 3.6 é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo, ou estacionária, e

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.7)$$

onde $\hat{H}$ é operador hamiltoniano, $\hat{T}$ o operador associado à energia cinética do sistema e $\hat{V}$ é o operador associado à energia potencial, onde o hamiltoniano dependerá do sistema a ser descrito. Na próxima seção veremos o hamiltoniano em um sistema de muitos elétrons.

3.2 Problema de Muitos Corpos

A equação de Schrödinger, equação 3.6, para um sistema com N elétrons e M núcleos, sistema de muitos corpos, é de alta complexidade mesmo conhecendo o hamiltoniano. Isso se

deve a gama de interações entre os corpos. Para esse sistema a equação de Schrödinger é dada por:

$$\hat{H}\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = E\psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \quad (3.8)$$

onde $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ e $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ representa as coordenadas dos núcleos e dos elétrons do sistema, respectivamente. O hamiltoniano para tal sistema, em unidades atômicas, se apresenta da seguinte forma

$$\hat{H} = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\theta < \lambda}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_{\theta}|} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} - \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.9)$$

onde $|\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_{\theta}|$ é a distância entre dois elétrons, λ e θ , $|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}_{\alpha}|$ é a distância entre um elétron λ e um núcleo α e $|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$ é a distância entre dois núcleos, α e β . Os termos Z_{α} e Z_{β} representam os números atômicos dos núcleos α e β , respectivamente. Assim,

$$\hat{T}_n = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (3.10)$$

é o operador que representa a energia cinética dos núcleos;

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (3.11)$$

é o operador que representa a energia cinética dos elétrons;

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{\lambda=1}^N \sum_{\theta < \lambda}^N \frac{1}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_{\theta}|} \quad (3.12)$$

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

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (3.13)$$

é o operador que simboliza a interação de coulomb repulsiva entre núcleos atômicos;

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{\lambda=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_{\lambda} - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (3.14)$$

é o operador que exprime a interação coulombiana atrativa entre os núcleos e os elétrons.

Como dito no início da seção, a resolução exata da equação de Schrödinger para o hamiltoniano apresentado na equação 3.9 é de uma alta complexidade, apenas sistemas simples tem soluções exatas. Desse modo, é necessário aproximações para aplicarmos essas equações em sistemas físicos reais. Uma das aproximações usadas é a aproximação de Born-Oppenheimer, descrita na seção seguinte.

3.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como vimos, a equação de Schrödinger para um sistema de muitos núcleos e elétrons não possui solução analítica exata. Entretanto, Max Born e Robert Oppenheimer propuseram uma aproximação para simplificar o problema de muitos corpos, a aproximação de Born-Oppenheimer [29].

A aproximação emerge do fato de que os núcleos tem massa muito maior que os elétrons, assim, a velocidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos, de forma que os elétrons reagem quase instantaneamente ao movimento dos núcleos. Dessa forma, o movimento dos elétrons é desacoplado do movimento dos núcleos, então é natural considerar uma boa aproximação os elétrons movendo-se em um potencial gerado por um campo nuclear fixo. Consequentemente, podemos desprezar o termo cinético referente aos núcleos e como a distância entre os núcleos é fixo, o termo de repulsão entre núcleo-núcleo é constante. Então, o hamiltoniano fica

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{nn}. \quad (3.15)$$

Por fim, podemos analisar o problema do ponto de vista que os elétrons serão responsáveis pela energia cinética do sistema e estão suscetíveis a energia potencial devido à interação entre elétrons e as energias potenciais externas [30]. Assim, para solucionar o problema, utiliza-se o hamiltoniano eletrônico simplificado pela aproximação de Born-Oppenheimer, representado por:

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

em consequência de $\hat{T}_{nn} \approx 0$ e $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$. Esperamos que

$$[\hat{H}_e, \hat{R}] = 0. \quad (3.17)$$

Ou seja, que os autovalores do hamiltoniano e as posições nucleares sejam determinados concomitantemente. Desse modo,

$$\hat{H}_e \psi_m(\vec{R}, \vec{r}) = \epsilon_m \psi_m(\vec{R}, \vec{r}), \quad (3.18)$$

onde $\psi_m(\vec{R}, \vec{r})$ é a função de onda do estado eletrônico e ϵ_m é seu autovalor de energia. Logo, o valor de energia total do sistema é ϵ_m acrescido do termo de repulsão nuclear, $\hat{V}_{nn}$, desse modo,

$$E_m(\vec{R}) = \epsilon_m(\vec{R}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (3.19)$$

Da equação 3.19, observamos claramente que tanto a função de onda do estado eletrônico quanto sua energia dependem das posições dos núcleos atômicos. Desse modo, podemos expandir a função de estado total usando o conjunto completo de autofunções de H_e , ou seja,

$$\Psi_m(\vec{R}, \vec{r}) = \sum_n \phi_n(\vec{R}) \psi_m(\vec{R}, \vec{r}), \quad (3.20)$$

onde os coeficientes da expansão, $\phi_n(\vec{R})$, dependem das posições nucleares. Substituindo a equação 3.20 na equação de Schrödinger estacionária e considerando as equações 3.18 e 3.19, temos:

$$\sum_m \left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + (E_m(\vec{R}) - E) \right] \phi_n(\vec{R}) \psi_m(\vec{R}, \vec{r}) = 0. \quad (3.21)$$

Multiplicando a equação 3.21 por $\psi_n^*(\vec{r}, \vec{R})$, integrando em todas as coordenadas eletrônicas e usando a condição de ortonormalidade de ψ_m , temos que:

$$\begin{aligned} & -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \phi_n(\vec{R}) + (E_n(\vec{R}) - E) \phi_n(\vec{R}) = \sum_m \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \\ & \times \left[2 \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \nabla_\alpha + \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha^2 \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \right] \phi_n(\vec{R}). \end{aligned} \quad (3.22)$$

Definindo

$$\xi_{nm}(\vec{R}, \nabla) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \left[2 \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \nabla_\alpha + \frac{1}{2} \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \nabla_\alpha^2 \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \right] \quad (3.23)$$

e substituindo-o na equação 3.22, obtemos:

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_n(\vec{R}) \right] \phi_n(\vec{R}) = E \phi_n(\vec{R}) + \sum_m \xi_{nm}(\vec{R}, \nabla) \phi_n(\vec{R}), \quad (3.24)$$

onde o termo $\sum_m \xi_{nm}(\vec{R}, \nabla) \phi_n(\vec{R})$, os índices n e m referem-se a diferentes funções de estado em Ψ , pode ser tratado como uma perturbação, uma vez que seu valor relativo é da ordem de 10^{-2} . Descartando esse termo na equação 3.24, obtemos:

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + E_n(\vec{R}) \right] \phi_n(\vec{R}) = E \phi_n(\vec{R}) \quad (3.25)$$

que exprime a equação de Schrödinger independente do tempo para o movimento dos núcleos de posição $\vec{R}$ quando estão no estado ϕ_n . O operador energia cinética nuclear é $-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2$, $E_n(\vec{R})$ é o potencial efetivo originado do hamiltoniano eletrônico. Os coeficientes ξ_{nm} desprezados acoplam diferentes estados eletrônicos. Desse modo, temos que a aproximação de Born-Oppenheimer não depende apenas do fato do núcleo ser mais massivo que o elétron, mas geralmente a aproximação tem validade desde que não haja um acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos.

3.4 Teoria de Hartree

Em 1928, Douglas Hartree propôs uma nova forma de tratar átomos envolvendo muitos elétrons [31]. A aproximação de Hartree considera que o potencial sentido por um elétron é um potencial de campo médio advindo de todos os outros elétrons e núcleos. Desse modo, é necessário determinar o campo médio e as funções de estado para o elétron. Porém, essas

projeções não são independentes, o próprio potencial médio sentido pelos elétrons depende dos estados de todos os outros elétrons, que por sua vez depende do campo médio sentido pelos elétrons. Hartree utilizou o método variacional [32] para o hamiltoniano de muitos elétrons usando como função “teste” o produto das funções de onda de cada elétron individualmente, esse método ficou conhecido com aproximação de Hartree ou produto de Hartree dado por:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\dots\phi_N(\vec{r}_N). \quad (3.26)$$

Precisamos encontrar o potencial médio no qual um elétron se move. Em um ponto $\vec{r}$ a densidade de carga média devido ao j -ésimo elétron em unidades atômicas é $-\left|\phi_j(\vec{r})\right|$, assim da lei de Coulomb, o outro elétron apresentará uma energia potencial

$$\int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \left|\phi_j(\vec{r}')\right|^2 d^3r', \quad (3.27)$$

devido ao potencial de interação com o j -ésimo elétron. Desse modo, o i -ésimo elétron move-se em um potencial médio

$$V_i(\vec{r}) = \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \sum_{j \neq i} \left|\phi_j(\vec{r}')\right|^2 d^3r' - \sum_m \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{R}_m|}. \quad (3.28)$$

Devemos resolver a equação de Schrödinger para uma partícula simples sob o potencial da equação 3.28 para encontrar o orbital do i -ésimo elétron, $|\phi_i(\vec{r})|$, temos que:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_i(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (3.29)$$

As equações acima, 3.28 e 3.29, são conhecidas como equações de Hartree e podem ser derivadas do princípio variacional usando a equação 3.26 como função tentativa. Através do método auto-consistente, Hartree propôs uma solução, porém ele não conseguiu prever com precisão ao menos as energias de ligações químicas entre um pequeno número de átomos. A falha no método de Hartree se deu devido a não haver conhecimento de que as funções de onda possuem um caráter antissimétrico. Vemos que a equação 3.26 não é antissimétrica, logo não satisfaz o princípio da exclusão de Pauli [33]. Fock melhorou a aproximação considerando o caráter antissimétrico dos férmions, através do determinante de Slater, esse modelo ficou conhecido como Hartree-Fock. Com esse aprimoramento, foi possível considerar o spin dos elétrons.

Em 1929, Joseph Slater representou uma função de onda antissimétrica a partir dos orbitais eletrônicos. Temos que uma função antissimétrica muda de sinal quando a posição entre duas partículas são trocadas em um sistema fermiônico, satisfazendo o princípio da exclusão de Pauli. Buscando a antissimetrização na função de onda, Fock manipulou as funções em um determinante de Slater.

3.5 Teoria de Hartree-Fock

Considerando a aproximação de Hartree 3.26, onde a função de onda de N elétrons é o produto de cada um dos orbitais de cada elétron, podemos antissimetrizar a função de onda utilizando o determinante de Slater, dado por:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \psi_2(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.30)$$

onde $\sqrt{N!}$ é a constante de normalização do determinante que possui $N!$ elementos. Utilizando o determinante de Slater em $\hat{H}\psi = E\psi$ substituímos um problema de encontrar uma função de onda que depende das coordenadas de N elétrons por encontrar N funções de onda de um elétron. Isso permite que alguns casos sejam tratados computacionalmente[34], além de garantir a antissimetria da função de onda. O termo $\vec{r}_i$ denota as coordenadas espaciais e de spin da partícula, $\psi_i(\vec{r}_j)$ é chamado de spin-orbital, construído pelo produto do orbital espacial $\phi_i(\vec{r}_j)$ com as funções de spin $\alpha_i(\sigma_j)$, correspondente ao spin “up” ou “down”. Os spins-orbitais formam um conjunto ortonormal, desse modo

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij}. \quad (3.31)$$

Utilizar o determinante de Slater como função tentativa no método variacional, leva a um conjunto de equações denominadas de equações de Hartree-Fock:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_i(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) - \sum_j \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_i^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.32)$$

O termo V_i nada mais é que o potencial obtido na aproximação de Hartree. O terceiro termo no lado esquerdo da igualdade é chamado de potencial de troca e correlação e nasce da antissimetria da função de onda, indica a correlação entre spins paralelos. A soma do potencial de Hartree com o potencial de troca e correlação nos leva ao potencial efetivo de Hartree-Fock.

Apesar do determinante de Slater melhorar a solução para o problema de N -elétrons, a solução não é necessariamente exata. Uma parte dos efeitos de correlação dos elétrons é perdido devido à variação no potencial coulombiano exato visto por um elétron devido ao movimento dos $N - 1$ elétrons. Essa perda é devido ao determinante de Slater considerar o fator de troca e correlação entre dois elétrons paralelos, entretanto o potencial coulombiano exato sentido por um determinado elétron i varia quando os outros $N - 1$ elétrons movem-se. Desse modo, temos um erro de correlação que pode ser solucionado usando nessa teoria uma função de estado exata, dada por:

$$|\Phi\rangle = C_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{a<b, r<s} C_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \dots, \quad (3.33)$$

onde $|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots$, são determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock $|\Psi_0\rangle$, com uma consideração que é substituir um ou mais orbitais ocupados $(a, b, \dots)$ por orbitais desocupados $(r, s, \dots)$. Desse modo, $|\Psi_a^r\rangle$ representa um determinante para um estado excitado, onde o elétron que ocupava o orbital $|\Psi_a\rangle$ transitou para o orbital virtual $|\Psi_r\rangle$, do mesmo modo para os outros determinantes. Havendo possibilidade de obter a energia total exata não-relativística do sistema pelo método variacional usando a função de onda exata, seria possível obter a energia de correlação exata considerando a diferença entre a energia total não-relativística exata e a energia total via Hartree-Fock. Entretanto, apenas parte da energia de correlação é obtida, uma vez que não é possível realizar o cálculo exato, de forma que se utiliza o método da interação de configurações[35]. No método mencionado, temos que a solução para um problema de N-elétrons é descrita truncando a série da equação 3.33 e usando-a como função teste no método variacional. O problema é custoso computacionalmente, desse modo apenas sistemas com poucos átomos são resolvidos.

3.6 Teoria do Funcional da Densidade

O advento da mecânica quântica, principalmente da equação de Schrödinger, possibilitou resolvermos problemas insolúveis classicamente. Entretanto, como visto em seções anteriores, a resolução exata de problemas multieletrônicos é inviável via equação de Schrödinger. O cerne do problema está no fato de precisarmos conhecer a função de onda associada ao sistema, essa não é trivial visto que para um sistema de N elétrons ela conterá $4N$ variáveis (3 coordenadas espaciais e 1 de spin), desse modo, visando tratar sistemas complexos deve-se buscar outras abordagens para contornar tal problema, uma dessas abordagens é o uso da densidade eletrônica do sistema.

Em 1927, originou-se um dos primeiros modelos a tentar contornar a função de onda, o modelo estatístico quântico de Thomas-Fermi[26]. Tal modelo tratava a energia cinética como em um gás de elétrons uniforme, e tratava de forma clássica as interações elétron-elétron e núcleo-núcleo. O modelo de Thomas-Fermi foi o primeiro a calcular a energia eletrônica total de um sistema através da densidade eletrônica, porém tal modelo falhou em determinar energias de ligação precisas, logo não serviu para ser usado em sistemas atômicos. Entretanto, tal modelo foi o precursor da Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Em 1964, com a ideia do papel crucial da densidade eletrônica, Hohenberg e Kohn publicaram dois teoremas [27] mostrando que as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser determinadas se houver conhecimento da densidade eletrônica no estado fundamental, sendo esse alicerce para a DFT. O uso da densidade eletrônica demonstra grande vantagem perante o uso da função de onda, pois para um sistema multieletrônico com N elétrons teríamos $4N$ variáveis na função de onda, com vimos acima, e usando a densidade eletrônica a quantidade de variáveis é reduzida para 4 [36], considerando o spin. Resumidamente, a equação de Schrödinger para N elétrons pode ser escrita como uma equação de densidade eletrônica com um número muito menor de variáveis. A DFT rendeu um nobel a Walter Kohn e John Pople, que implementou a

teoria computacionalmente; ela tem grande reconhecimento devido ao equilíbrio entre o custo computacional e a precisão dos resultados [37].

3.7 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Hohenberg e Kohn publicaram um trabalho contendo dois teoremas de importância crucial para tratar problemas multieletrônicos a partir da densidade eletrônica do sistema no seu estado fundamental. Tal problema foi tratado anteriormente por Thomas e Fermi, entretanto o modelo possuía suas limitações, essas devem-se principalmente ao fato de que a energia cinética é tratada de forma simplificada e os efeitos de troca e correlação não são considerados. Os teoremas de Hohenberg e Kohn podem ser aplicados a alguns sistemas multieletrônicos em um campo nuclear fixo, sujeitos a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, que apresenta o hamiltoniano do seguinte tipo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (3.34)$$

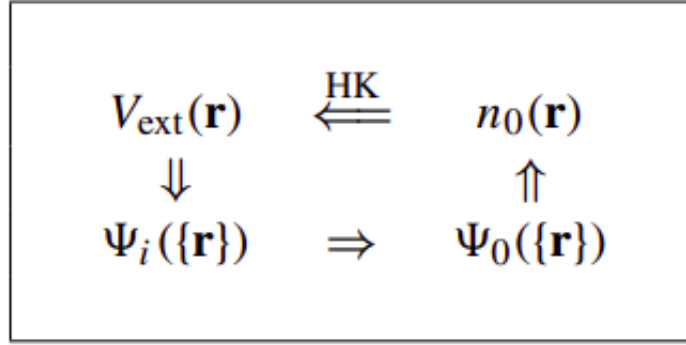
Os teoremas de Hohenberg-Kohn afirmam que a partir da densidade eletrônica de um sistema multieletrônico no seu estado fundamental podemos definir a energia do estado fundamental e suas propriedades de maneira exata. Os dois teoremas serão enunciados abaixo.

Teorema 1 HK: *Para qualquer sistema de partículas interagentes submetido a um potencial externo, V_{ext} , o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica no estado fundamental, $\rho_0(r)$, além de uma constante aditiva.*

Corolário 1 HK: *O hamiltoniano é inteiramente determinado, salvante uma constante aditiva que desloca a energia total, segue-se que as funções de onda de muitos corpos, para todos os estados (fundamental ou excitado), estão determinadas. Desse modo, todas as propriedades do sistema estão completamente determinadas dado apenas a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$.*

De outro modo, a densidade eletrônica de um sistema determina o potencial externo e o número de elétrons, N , e consequentemente, o hamiltoniano do sistema[35]. Na figura 14, representamos a interdependência das variáveis básicas do teorema de Hohenberg-Kohn (HK).

Figura 14 – Representação esquemática do teorema de Hohenberg-Kohn. As setas pequenas seguem a solução usual da equação de Schrödinger onde o potencial externo, $V_{ext}(\mathbf{r})$, determina todos os estados do sistema, inclusive o estado fundamental, $\Psi_0(\mathbf{r})$, e sua densidade, $n_0(\mathbf{r})$. A seta maior, acompanhada de HK , sugere o conteúdo do teorema de Hohenberg-Kohn, completando o ciclo.



Fonte: [38]

Prova

Suponha um sistema submetido a um potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ que gera uma densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. O potencial externo leva a um hamiltoniano $\hat{H}^{(1)}$, o qual leva a uma função de onda no estado fundamental $\Psi_0^{(1)}$. Admitamos que exista um potencial $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$, que leva a um hamiltoniano $\hat{H}^{(2)}$ diferente de $\hat{H}^{(1)}$, e consequentemente a uma função de onda do estado fundamental $\Psi_0^{(2)}$ diferente de $\Psi_0^{(1)}$, porém que gere a mesma densidade de estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Como $\Psi_0^{(2)}$ não é um auto-estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, temos que:

$$E^1 = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle < \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle. \quad (3.35)$$

A inequação só é válida caso o estado fundamental seja não degenerado. Assumiremos aqui que o estado fundamental é não degenerado seguindo o argumento de Hohenberg e Kohn. Podemos escrever ultimo termo à direita da equação 3.35 da seguinte forma:

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle, \quad (3.36)$$

devido aos hamiltonianos diferirem apenas pelo potencial externo, temos

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \langle \Psi_0^{(2)} | \hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)} | \Psi_0^{(2)} \rangle, \quad (3.37)$$

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [\hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)}] \Psi_0^{*(2)} \Psi_0^{(2)}, \quad (3.38)$$

como $\rho_0(\vec{r}) \equiv \Psi_0^{*(2)} \Psi_0^{(2)}$, então

$$\langle \Psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(2)} \rangle = E^{(2)} + \int d^3r [\hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)}] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.39)$$

Substituindo a equação 3.39 na equação 3.35, temos que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [\hat{V}_{ext}^{(1)} - \hat{V}_{ext}^{(2)}] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.40)$$

De outra forma, considerando $E^{(2)}$ em lugar de $E^{(1)}$, da mesma forma como foi feito nos cálculos anteriores, encontraremos o mesmo resultado, apenas variando os índices, 1 por 2 e 2 por 1, desse modo

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[\hat{V}_{ext}^{(2)} - \hat{V}_{ext}^{(1)} \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (3.41)$$

Somando as inequações 3.40 e 3.41, chegamos a

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)}. \quad (3.42)$$

Esse resultado indica contradição, logo não pode haver dois potenciais externos diferentes que forneçam a mesma densidade de carga no estado fundamental. Desse modo, a densidade do estado fundamental é determinada de maneira unívoca pelo potencial externo. O corolário decorre devido ao hamiltoniano ser unicamente determinado pela densidade no estado fundamental. Todavia, as funções de onda para quaisquer estados serão determinadas resolvendo a equação de Schrödinger. As soluções da Eq. de Schrödinger, correspondentes a densidade fornecida, gerarão apenas a função de onda do estado fundamental, que é única, se a energia fornecida por ela for menor.

Teorema 2 de HK: Dado um sistema submetido a um potencial externo qualquer, V_{ext} , é possível definir um funcional universal para energia $E(\rho)$ em termos da densidade ρ . Independentemente do potencial particular V_{ext} , a energia exata do estado fundamental do sistema é o mínimo global desse funcional. Desse modo, a densidade que minimiza o funcional de energia, $E(\rho)$, é a densidade exata do estado fundamental, $\rho_o(\vec{r})$.

Corolário 2 de HK: O funcional $E(\rho)$ sozinho é suficiente para determinar a energia do estado fundamental e sua densidade.

Prova

Suponha que as densidades $\rho^n(\vec{r})$ são densidades do estado fundamental dos elétrons submetidos a um hamiltoniano com algum potencial externo, essas são ditas V-representáveis. Tais densidades definem um espaço de densidades possíveis onde podemos construir funcionais, tendo em vista que todas as propriedades, energia cinética, energia interna, dentre outras, são determinadas unicamente especificando $\rho(r)$. Desse modo, cada propriedade pode ser descrita como um funcional de $\rho(\vec{r})$, inclusive a energia total do sistema, que pode ser especificada em termos de um funcional, da seguinte forma,

$$E_{HK}(\rho) \equiv F_{HK}(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \quad (3.43)$$

onde F_{HK} é descrito como:

$$F_{HK} = T(\rho) + E_{int}(\rho). \quad (3.44)$$

O funcional F_{HK} contém toda informação relativa à energia cinética, energia interna e energia potencial do sistema multieletrônico interagente. Temos que F_{HK} não possui dependência com o potencial externo ao qual o sistema é submetido, pois para contruí-lo consideramos apenas a energia cinética dos elétrons e as interações internas entre os mesmos, assim esse termo é de caráter universal.

Consideremos um sistema com a densidade do estado fundamental dada por $\rho_0^{(1)}(\vec{r})$ correspondente a um potencial externo $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$. Com base nas considerações anteriores, o funcional E_{HK} é igual ao valor esperado do hamiltoniano com respeito ao único estado fundamental, $\Psi_0^{(1)}$. Podemos escrever da seguinte forma,

$$E^{(1)} = E_{HK}(\rho^{(1)}) = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle. \quad (3.45)$$

Considerando uma densidade $\rho^{(2)}(\vec{r})$, correspondente a outra função de onda distinta, $\Psi^{(2)}$, temos que a energia $E^{(2)}$ é maior que $E^{(1)}$, logo:

$$E^{(1)} = \langle \Psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (3.46)$$

Desse modo, a energia dada na equação 3.43, em termos do funcional HK, considerando a densidade do estado fundamental correta, $\rho_0(\vec{r})$, é minimal que para qualquer outra densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Por conseguinte, conhecendo o funcional $F_{HK}(\rho)$, pelo processo de minimização da energia total do sistema, equação 3.43, obtemos a densidade e a energia exata do estado fundamental.

A teoria do funcional da densidade tem seus alicerces estabelecidos nesses dois teoremas, entretanto apenas garantimos que a partir da densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ podemos expressar qualquer observável. Portanto, temos que um observável físico pode ser determinado por:

$$A = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = A(\rho(\vec{r})), \quad (3.47)$$

sendo A um observável qualquer. Demonstramos também que o potencial externo ao qual o sistema está submetido, $V_{ext}(r)$ é unicamente determinado pela densidade eletrônica, desse modo, temos a seguinte relação:

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{ext}(\vec{r}) \rightarrow \hat{H} \rightarrow \{\Psi_i(\vec{r})\} \quad (3.48)$$

Na próxima seção encontraremos um método para determinar $\rho_0(\vec{r})$ e E_0 .

3.8 Equações de Kohn-Sham

Buscando resolver o problema de muitos corpos interagentes após as considerações advindas dos teoremas de Hohenberg-Kohn, Kohn-Sham (KS), em 1965 [36], sugeriram considerar um sistema auxiliar diferente do sistema de muitos corpos interagentes, e o sistema auxiliar deve levar a cálculos exatos das propriedades dos sistemas interagentes.

O método de Kohn-Sham define um sistema fictício, auxiliar, não interagente de forma a reproduzir a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente. Desse modo, somos conduzidos a equação para um sistema de partículas independentes, simplificando o cálculo. Todas as interações entre as partículas são transferidas ao chamado potencial de troca e correlação.

O sistema fictício é construído sob duas hipóteses:

Hipótese 1: *A densidade exata do estado fundamental é substituída pela densidade do estado fundamental de um sistema fictício de partículas não interagentes. Essa configuração para o sistema fictício é denominada “V-representatividade não interagente”.*

Hipótese 2: *O hamiltoniano do sistema fictício é escolhido de forma a ter um potencial local efetivo $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ atuando no elétron de spin σ no ponto $\vec{r}$. Em princípio o acoplamento spin-orbita será ignorado, salvo o caso onde $V_{eff}^\sigma(\vec{r})$ dependerá explicitamente da variável de spin. Neste caso, temos uma densidade correta para cada spin.*

O hamiltoniano do sistema fictício em unidades atômicas é dado por:

$$\hat{H}_{fic}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\vec{r}). \quad (3.49)$$

As expressões devem ser aplicadas a todos os $V^\sigma(\vec{r})$ em algum intervalo, a fim de definir funcionais para um intervalo de densidades. Para um sistema de $N = N^\uparrow + N^\downarrow$ elétrons independentes submetidos a esse hamiltoniano, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos N^σ orbitais $\psi_i^\sigma(\vec{r})$ com o menor autovalor dado por ϵ_i^σ , energia. A densidade do sistema fictício é dado por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\vec{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\vec{r})|^2, \quad (3.50)$$

ou seja, a soma dos quadrados dos orbitais para cada spin. A energia cinética das partículas independentes, T_s , é descrita por:

$$\begin{aligned} T_s &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle, \\ \therefore T_s &= \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int d^3r |\nabla \psi_i^\sigma(\vec{r})|^2. \end{aligned} \quad (3.51)$$

A energia clássica de interação coulombiana, termo de Hartree, em função da densidade eletrônica foi definida como:

$$E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (3.52)$$

A aproximação de Kohn-Sham para a interação completa do problema de muitos corpos reescreve a expressão de Hohenberg-Kohn para o funcional da energia do estado fundamental, equação

3.43, como:

$$E_{KS}(\rho) = T_s(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho), \quad (3.53)$$

onde, $V_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo devido aos núcleos e a qualquer campo externo aplicado. A energia cinética das partículas independentes T_s é explicitamente um funcional dos orbitais, ψ_i^α . Entretanto T_s deve ser funcional único da densidade $\rho(\vec{r}, \sigma)$, isso se deve ao segundo teorema de HK.

Todos os efeitos de troca e correlação estão contidos no funcional de troca e correlação $E_{XC}(\rho)$. Uma maneira de construir uma expressão explícita para $E_{XC}(\rho)$ é comparando a equação de Kohn-Sham e a de Hohenberg-Kohn para a energia do sistema no estado fundamental, equações 3.53 e 3.43, respectivamente. Temos, então:

$$\begin{aligned} E_{KS}(\rho) &= T_s(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho), \\ E_{HK}(\rho) &\equiv F_{HK}(\rho) + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3r, \end{aligned}$$

subtraindo as equações, chegamos a:

$$E_{HK}(\rho) - E_{KS}(\rho) = F_{HK}(\rho) - (T_s(\rho) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho)), \quad (3.54)$$

entretanto sabemos que E_{HK} é igual a E_{KS} , pois descrevem a energia do mesmo sistema, logo explicitando F_{HK} , equação 3.44, temos

$$\begin{aligned} 0 &= T(\rho) + E_{int}(\rho) - (T_s(\rho) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho)), \\ \Rightarrow E_{XC}(\rho) &= T(\rho) - T_s(\rho) + E_{int}(\rho) - E_{Hartree}(\rho). \end{aligned} \quad (3.55)$$

Vemos claramente que $E_{XC}(\rho)$ é nada mais que a diferença entre a energia interna e cinética do sistema de muitos corpos interagente pela energia cinética do sistema de partículas independentes e sua energia de interação elétron-elétron, energia de Hartree. Temos que a energia de troca e correlação é um funcional da densidade, por ser expresso por termos que são funcionais da densidade. Conhecendo $E_{XC}(\rho)$ podemos encontrar a energia exata do estado fundamental e a densidade eletrônica, quanto melhor for a aproximação para o funcional de troca e correlação melhor serão os resultados obtidos pelo método de Kohn-Sham.

Procederemos para encontrar a equação de Kohn-Sham. A solução para o sistema fictício é dada minimizando o funcional da energia em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r}, \sigma)$, porém como T_s é expresso como funcional dos orbitais, ψ_i^σ , e todos os outros termos estão como funcionais da densidade, aplicaremos o princípio variacional com respeito aos orbitais.

Definindo uma energia de Kohn-Sham, E'_{KS} , dada por

$$E'_{KS} = E_{KS} - \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \epsilon_i^{\sigma} \left[\int d^3r \psi_i^{\sigma*}(\vec{r}) \psi_i^{\sigma}(\vec{r}) - 1 \right] \quad (3.56)$$

onde ϵ_i^σ é um multiplicador de Lagrange e o termo entre colchetes é o vínculo do sistema. Outra condição que deve ser satisfeita é a ortogonalidade entre as autofunções, isto significa

$$\langle \psi_i^\sigma(r) | \psi_j^{\sigma'}(r) \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}. \quad (3.57)$$

Minimizando a equação 3.56, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \epsilon_j^\sigma \left[\int d^3r \psi_j^{\sigma'*}(\vec{r}) \psi_j^{\sigma'}(\vec{r}) - 1 \right], \\ \Rightarrow \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \epsilon_j^\sigma \left[\frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \int d^3r \psi_j^{\sigma'*}(\vec{r}) \psi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \right], \\ \Rightarrow \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \left[\sum_{\sigma} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \epsilon_i^\sigma \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \psi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \right], \\ &\Rightarrow \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}), \end{aligned} \quad (3.58)$$

explicitando E_{KS} na equação 3.58, temos

$$\frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = \frac{\delta T_S(\rho)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho) \right\} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (3.59)$$

usando a regra da cadeia no segundo membro da equação do lado direito, e como estamos querendo os extremos da equação, vemos que

$$\begin{aligned} \frac{\delta E'_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta T_S(\rho)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} + \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \left\{ \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + E_{Hartree}(\rho) + E_{XC}(\rho) \right\} \times \\ &\quad \times \frac{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Para energia cinética do sistema fictício, usando a equação 3.51, temos que

$$\frac{\delta T_S(\rho)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}), \quad (3.61)$$

já para o termo da densidade em relação à função de onda, temos da equação 3.50 que

$$\begin{aligned} \frac{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} &= \frac{\delta}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\vec{r})} \left\{ \sum_{\sigma'} \sum_{j=1}^{N^\sigma} \psi_j^{\sigma'*}(\vec{r}) \psi_j^{\sigma'}(\vec{r}) \right\} \\ &= \psi_i^\sigma(\vec{r}). \end{aligned} \quad (3.62)$$

Substituindo as equações 3.61 e 3.62 na equação 3.60, vemos que

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) + \left\{ \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \int d^3r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}, \sigma) + \frac{\delta E_{Hartree}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \right\} \psi_i^\sigma(\vec{r}) - \\ - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0 \\ -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) + \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r}, \sigma)} \right\} \psi_i^\sigma(\vec{r}) - \epsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Vamos definir o potencial de Kohn-Sham, como

$$V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}) \equiv V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{XC}^{\sigma}(\vec{r}), \quad (3.64)$$

onde,

$$V_{Hartree}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{Hartree}(\rho)}{\delta \rho(r, \sigma)}, \quad (3.65)$$

$$V_{XC}^{\sigma}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r, \sigma)} \quad (3.66)$$

e o hamiltoniano de Kohn-Sham como

$$H_{KS}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\vec{r}). \quad (3.67)$$

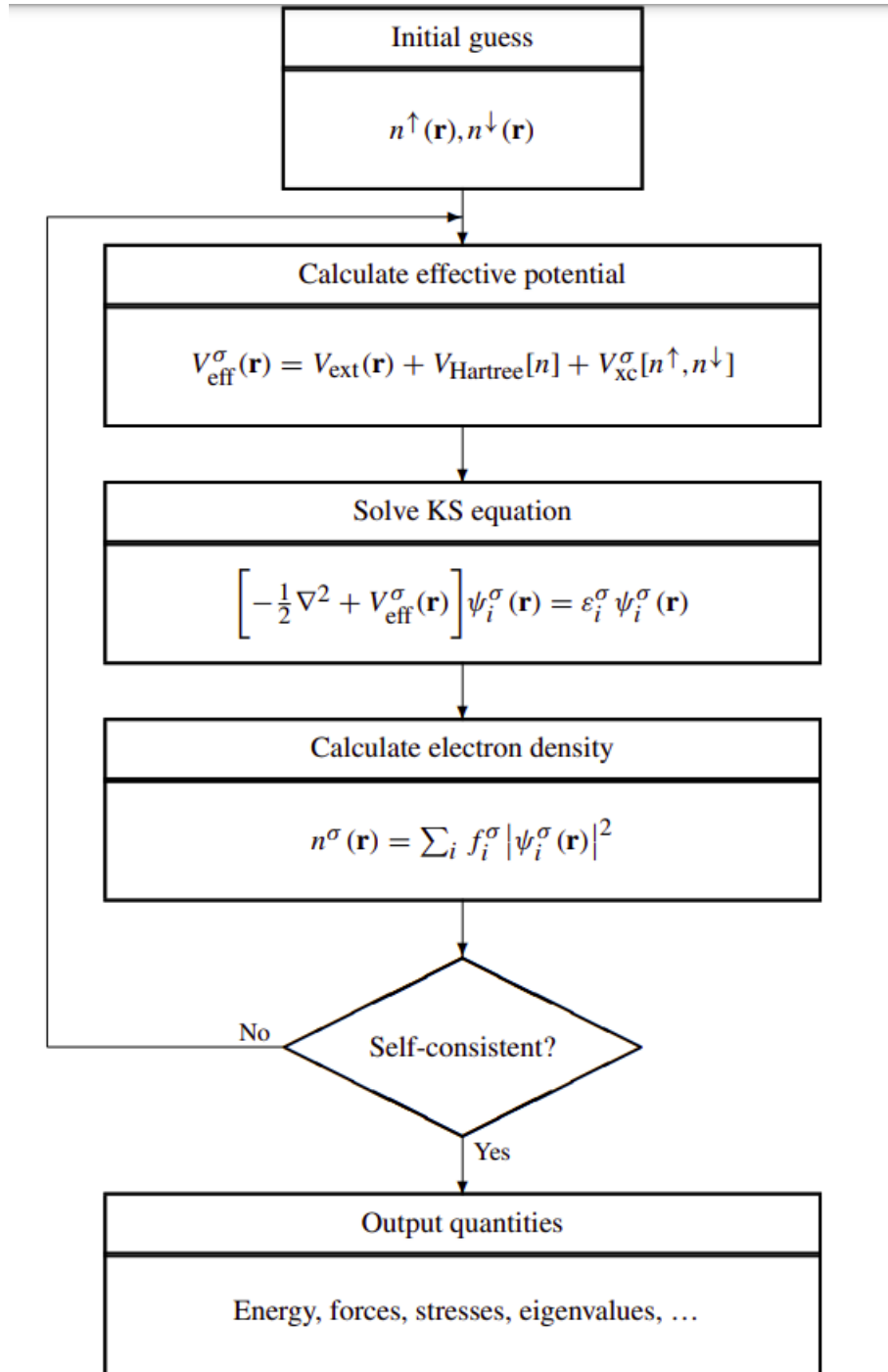
Podemos então reescrever a equação 3.63 de forma que

$$H_{KS}^{\sigma}\psi_i^{\sigma}(\vec{r}) = \epsilon_i^{\sigma}\psi_i^{\sigma}(\vec{r}), \quad (3.68)$$

essas são as equações de Kohn-Sham, os quais são equações do tipo Schrödinger.

As equações de Kohn-Sham tem forma de equações para uma partícula independente onde o potencial deve ser encontrado via método auto-consistente. A figura 16 representa um esquema da forma auto-consistente de encontrar as soluções das equações de KS. Essas equações são independentes da aproximação feita para o potencial de troca e correlação e nos conduz a densidade do estado fundamental e a energia do sistema interagente se $E_{XC}(\rho)$ for conhecida para o sistema tratado. Temos também, a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que a densidade no estado fundamental determina de forma única o potencial, desse modo existirá um e apenas um potencial de Kohn-Sham, $V_{KS}(r)$, associado a cada sistema eletrônico interagente.

Figura 15 – Representação esquemática do *loop* de auto-consistência para obtenção das soluções das equações de Kohn-Sham.



Fonte: [38]

Temos então uma boa descrição do estado fundamental do sistema. Porém, se formos falar de energia de excitação, temos que essas energias não são bem descritas pelos autovalores de KS, devido ao fato dos autovalores de Kohn-Sham não terem sentido físico, não corresponde a tirarmos ou adicionarmos um elétron do sistema real.

Considerando essas pontuações acima, temos o problema da energia de troca e correlação, uma vez que o potencial $V_{XC}(\rho)$ não possui uma forma exata conhecida, havendo teríamos a

solução exata para do problema de muitos corpos. Não seria possível fazer bom uso da DFT se precisássemos conhecer a energia de troca e correlação de forma exata. Da equação 3.53, temos que o funcional $E_{XC}(\rho)$ é muito menor que $T_S(\rho)$, $E_{Hartree}$ e $\int d^3r V_{ext}\rho(r)$. Desse modo, espera-se que uma aproximação simples desse funcional forneça bons resultados para a energia.

Há propriedades exatas do funcional de troca e correlação que servem como guia para construção de aproximações para o mesmo. Entre as propriedades conhecidas, temos a descontinuidade da derivada funcional de troca e correlação em relação ao número de partículas [39, 40, 41], desse modo, temos:

$$\left\{ \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \right\}_{N+\delta} - \left\{ \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \right\}_{N-\delta} = V_{XC}^+ - V_{XC}^- = \Delta_{XC} \quad (3.69)$$

onde δ é uma variação infinitesimal no número de elétrons, N , e Δ_{XC} depende do sistema. O funcional relacionado a energia cinética do sistema interagente tem uma descontinuidade análoga, dada por

$$\left\{ \frac{\delta T_S(\rho)}{\delta \rho} \right\}_{N+\delta} - \left\{ \frac{\delta T_S(\rho)}{\delta \rho} \right\}_{N-\delta} = \epsilon_{N+1} - \epsilon_N = \Delta_{KS} \quad (3.70)$$

onde ϵ_{N+1} e ϵ_N são as energias de Kohn-Sham para o estado mais alto ocupado e mais baixo desocupado, respectivamente, também conhecidos como HOMO (highest occupied molecular orbital) e LUMO (lowest unoccupied molecular orbital). Essa descontinuidade é o gap de KS, Δ_{KS} . A descontinuidade da energia de troca e correlação é o efeito devido aos muitos elétrons. O gap fundamental é a descontinuidade do funcional total da energia do estado fundamental, dado por:

$$\Delta = \left\{ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right\}_{N+\delta} - \left\{ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right\}_{N-\delta} = \Delta_{KS} + \Delta_{XC}. \quad (3.71)$$

Devido a todos os termos de $E(\rho)$, exceto E_{XC} e T_S , são funcionais contínuos de $\rho(\vec{r})$, o gap é a soma do gap de KS com a descontinuidade devido ao funcional de troca e correlação. As aproximações mais comuns para o funcional de troca e correlação são *GGA* e *LDA*, e ambas pressupõe $\Delta_{XC} = 0$. Desse modo, geralmente o cálculo usando essas aproximações subestima o gap das estruturas. Na próxima seção falaremos sobre as aproximações para E_{XC} .

3.9 Aproximações do Potencial de Troca e Correlação

Como falado no final da seção anterior, não conhecemos a expressão exata para $E_{XC}(\rho)$, que pode ser expresso pela equação 3.55. Desse modo, para utilizarmos as equações de Kohn-Sham precisamos de uma boa aproximação para esse funcional. Discutiremos as aproximações mais utilizadas para encontrar E_{XC} , sendo elas a Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation - LDA) e uma aproximação melhorada, a Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA)[42].

3.9.1 Aproximação da Densidade Local - LDA

Nessa aproximação consideramos a densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo, onde a densidade é constante. Desse modo, a aproximação LDA é válida para sistemas com a densidade ρ quase constante, logo a energia $E_{XC}(\rho)$ depende apenas da densidade local, então o funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r})), \quad (3.72)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade no ponto $\vec{r}$ e $\epsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. A energia de troca e correlação por partícula é subdividida em um termo de troca, $\epsilon_X^{homo}(\rho(\vec{r}))$, e um termo de correlação eletrônica, $\epsilon_C^{homo}(\rho(\vec{r}))$. Temos que o potencial de troca e correlação é dado pela equação 3.66,

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.73)$$

logo, substituindo a equação 3.72, temos que o potencial de troca e correlação utilizando a aproximação LDA é dado por:

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}(\rho)}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[\int d^3r \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r})) \right], \quad (3.74)$$

desse modo, temos

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \epsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.75)$$

Subdividindo o funcional de troca e correlação por elétron [43], temos

$$\epsilon_{XC}^{homo}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X^{homo}(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C^{homo}(\rho(\vec{r})). \quad (3.76)$$

Partindo do operador de Hartree encontramos a energia de troca, termo de longo alcance,

$$\epsilon_X^{homo} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3.77)$$

e o termo de correlação, de curto alcance, não tem forma analítica, logo tem que ser parametrizado. Esse termo foi estimado por vários autores como Vasko, Wilk e Nusair [44], Perdew e Zunger [45], entre outros. Esses autores utilizaram resultados encontrados por simulação de Monte Carlo Quântico para um sistema homogêneo de elétrons interagentes que Ceperley e Alder[46] publicaram.

A aproximação LDA descreve bem sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Caso a densidade eletrônica for fortemente não uniforme é necessário usar a aproximação GGA. A LDA tem bons resultados quando tratamos de estrutura de bandas e energia em sólidos, exemplo os metais.

3.9.2 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Uma forma para melhorar a Aproximação da Densidade Local seria incluir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_{XC} . Além da densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$, $\rho(\vec{r})$, a aproximação GGA considera o gradiente da densidade eletrônica nesse ponto, $\nabla\rho(\vec{r})$, desse modo, consideramos a não homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. Logo, o termo de troca e correlação pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int d^3r f_{XC}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})), \quad (3.78)$$

onde ρ^α é a densidade de spin α e ρ^β a de spin β . Assim como na aproximação da densidade local, o termo de energia de troca e correlação E_{XC}^{GGA} pode ser subdividido em um termo de troca E_X^{GGA} e um termo de correlação E_C^{GGA} . Desse modo, a energia é dada por:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}. \quad (3.79)$$

A primeira tentativa de correção incluiu o gradiente da densidade eletrônica como se fosse uma função de Taylor, e a LDA seria o primeiro termo da expansão. Ao introduzir não-homogeneidade no sistema espera-se obter melhores aproximações para o funcional de troca e correlação. No entanto, a Aproximação da Expansão do Gradiente (Gradient Expansion Approximation — GEA) não forneceu maior precisão nos cálculos de sistemas reais.

Após esforços nos desenvolvimentos de novos funcionais foi-se além da correção do gradiente de primeira ordem. O gradiente de densidade reduzido adimensional foi, então, assim definido:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2\kappa_F\rho}, \quad (3.80)$$

onde $\kappa_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$.

O parâmetro s indica a não-homogeneidade local da densidade e o funcional de troca apresenta a forma geral:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(r) F(s) dr. \quad (3.81)$$

No caso em que $F(s) = 1$ o funcional se reduz a mesma forma que a LDA [35]. As diferentes formas de F definem diferentes potenciais de troca e correlação. O conjunto de funcionais para diferentes F é chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation — GGA).

Os funcionais de troca e correlação GGA mais usados são devido a Perdew [47] e Becke [48, 49, 50]. Nesse texto usaremos um funcional em específico, esse é o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [51, 52], esse funcional de troca e correlação não tem parâmetros empíricos. É considerado um dos funcionais mais precisos disponíveis atualmente. O funcional $PBE - GGA$ é dado pela equação 3.81 com F_X dado por:

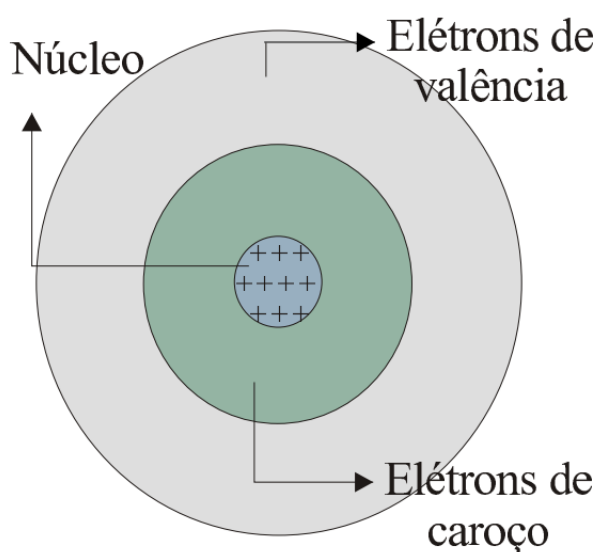
$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (3.82)$$

onde $\kappa \approx 0,804$, $\mu \approx 0,21951$ e s é dado pela equação 3.80. O funcional *PBE* é um funcional puro, ou seja, ele não contém nenhum parâmetro semi-empírico e, por isso, é considerado um método *ab initio*.

3.10 Teoria dos Pseudopotenciais

Ao longo deste texto apresentamos várias aproximações para reduzir a complexidade do cálculo de sistemas multieletrônicos usando a DFT, podemos reduzir ainda mais o tempo de cálculo com a teoria dos Pseudopotenciais. Pela perspectiva da teoria não é necessário considerar todos os elétrons do sistema, pois podemos considerar que os estados eletrônicos se dividam entre estados do caroço e estados de valência. Os chamados estados de caroço são aqueles fortemente ligados aos núcleos e quase não são afetados pelo ambiente químico onde se encontram. Já os estados de valência são aqueles responsáveis pelas ligações químicas. Desse modo, podemos aproximar os cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos considerando apenas os graus de liberdade dos elétrons de valência, aproximando os átomos como um caroço, onde estão o núcleo e os elétrons fortemente ligados ao núcleo, e elétrons de valência orbitando ao redor.

Figura 16 – Átomo hipotético considerando caroço e elétrons de valência.

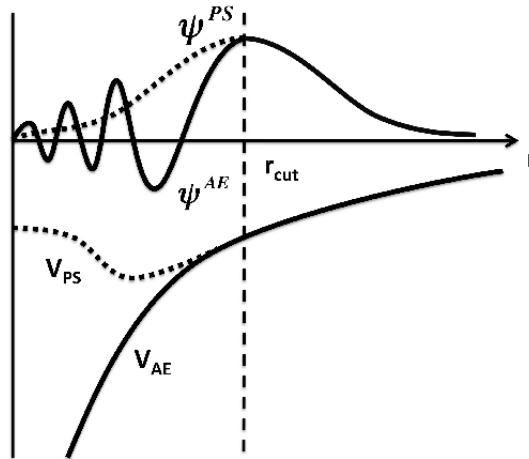


Fonte: [53]

O pseudopotencial é um potencial efetivo usado para substituir o potencial real gerado pelo conjunto de prótons e os elétrons próximos ao núcleo. Os estados eletrônicos de caroço são desconsiderados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudo função de onda. Dessa forma, o custo computacional é reduzido e os cálculos são simplificados, pois o forte potencial de Coulomb e as funções de onda na região nuclear tem forte custo computacional. Em resumo, o pseudopotencial visa otimizar o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais. Trocando o potencial de Coulomb e os elétrons de caroço por um potencial efetivo (mais suave), e as funções

de onda dos elétrons de valência por pseudo funções de onda de valência, que variam suavemente na região do caroço [54, 55], figura 17.

Figura 17 – Em linha contínua vemos a função de onda para todos os elétrons ψ^{AE} e o potencial para todos os elétrons V_{AE} . Em linha pontilhada temos ψ^{PS} e V_{PS} que correspondem a pseudo função de onda e ao pseudopotencial, respectivamente. r_{cut} representa o raio de corte que separa a região do caroço da de valência.



Fonte: [56]

Uma característica fundamental dos pseudopotenciais é que podem ser usados em diferentes ambientes químicos. Desse modo, o pseudopotencial deve representar bem o comportamento dos elétrons fora da região de caroço, figura 17. Logo, as seguintes condições devem ser respeitadas:

1. O hamiltoniano real e o pseudo hamiltoniano devem possuir os mesmos autovalores, ou seja, os autovalores reais e pseudo autovalores devem ser iguais, e as funções de onda reais e as pseudo funções de onda devem ser iguais para distâncias maiores que o raio de corte, r_c , figura 17.

2. A carga contida na esfera de raio r_c é igual para as duas funções de onda, conservação da norma, garantindo que o potencial eletrostático continue o mesmo fora do raio de corte, pois a carga possuída pela esfera de raio $r = r_c$ é igual, tanto para função real quanto para pseudo.

3. A derivada logarítmica das funções reais e suas derivadas em relação à energia devem entrar em concordância para $r > r_c$. Esse fato garante que as propriedades de espalhamento sejam respondidas também pelo pseudo potencial.

Pseudopotenciais que satisfazem essas condições são conhecidos como de norma conservada (Hamann, Schlüter e Chiang, 1979)[57]. O SIESTA faz uso desse tipo de pseudopotencial. Esses podem ser gerados via métodos empíricos ou por primeiros princípios com auxílio dos códigos ATOM ou oncvpsp [58, 59]. Também podem ser baixados via banco de dados [60].

3.11 Abordagem Microscópica para Função Dielétrica

A interação entre o campo eletromagnético externo e os elétrons de Bloch dentro de semicondutor é calculada semi-classicamente. Nesta aproximação o campo elétrico não é quantizado [61], enquanto, os elétrons são tratados conforme a mecânica quântica (elétrons de Bloch). Embora seja uma aproximação simples, os resultados gerados por ela estão em perfeito acordo com os tratamentos quânticos padrões, fornecendo bons resultados até para emissões espontâneas [61, 62].

O Hamiltoniano que descreve um elétron não perturbado é dado por:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}), \quad (3.83)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética de um elétron e o segundo, $V(\vec{r})$, é a energia potencial. Para considerar a interação entre o campo eletromagnético e a matéria usaremos o acoplamento mínimo, desse modo:

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - \frac{(-e\vec{A})}{c}, \quad (3.84)$$

onde $\vec{A}$ é o potencial vetor, c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga elementar e $\vec{p}$ é o momento do elétron. Substituindo a equação 3.84 em 3.83, obtemos:

$$H = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 + V(\vec{r}). \quad (3.85)$$

Desenvolvendo o termo entre parêntese, encontraremos a seguinte equação,

$$\left(\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c} \right)^2 = \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{c} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left(\frac{e}{c} \right)^2 \vec{A} \cdot \vec{A}. \quad (3.86)$$

Substituindo 3.86 na equação 3.85, obtemos:

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + \left(\frac{e^2}{2mc^2} \right) \vec{A} \cdot \vec{A} + V(\vec{r}). \quad (3.87)$$

Admitindo apenas propriedades óticas lineares, ou seja, pode-se desprezar o termo $\vec{A} \cdot \vec{A}$ [61], logo o quarto termo à direita da equação se anula. Desse modo,

$$H = \frac{1}{2m} \vec{p} \cdot \vec{p} + \frac{e}{2mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}). \quad (3.88)$$

Agora, devemos encontrar uma relação entre o segundo e terceiro termo da equação 3.88. Sabemos que o operador momento $\vec{p}$ é definido por:

$$\vec{p} = -i\hbar\nabla. \quad (3.89)$$

Atuando $\vec{p} \cdot \vec{A}$ em uma função genérica, temos:

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})f(\vec{r}) = -i\hbar(\nabla \cdot \vec{A})f(\vec{r}) = -i\hbar\vec{A} \cdot (\nabla f(\vec{r}) + [-i\hbar(\nabla \cdot \vec{A})f(\vec{r})]). \quad (3.90)$$

Aplicando o gauge de Coulomb, por simplicidade, $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ e $\phi = 0$, onde ϕ é o potencial elétrico. O último termo da equação 3.90 se anula. Deste modo, encontramos a seguinte condição:

$$(\vec{p} \cdot \vec{A})f(\vec{r}) = -i\hbar\vec{A} \cdot (\nabla f(\vec{r})), \quad (3.91)$$

ou seja,

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (3.92)$$

Substituindo a equação 3.92 em 3.88, temos:

$$H = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} + V(\vec{r}). \quad (3.93)$$

Definindo,

$$H_0 = \frac{\vec{p} \cdot \vec{p}}{2m} + V(\vec{r}), \quad (3.94)$$

temos:

$$H = H_0 + \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}, \quad (3.95)$$

onde, H_0 é o Hamiltoniano não perturbado, m é a massa do elétron e o termo extra descreve a interação da radiação (onda eletromagnética) com a matéria [61, 62]. O hamiltoniano de interação elétron-radiação é dado por:

$$H_{eR} = \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p}. \quad (3.96)$$

Da regra de ouro de Fermi, temos:

$$R = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{k_c, k_v} |\langle c|H_{eR}|v \rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega), \quad (3.97)$$

onde R é a probabilidade de transição por unidade de tempo, $|\langle c|H_{eR}|v \rangle|^2$ são os elementos da matriz de interação, δ é a função delta de Dirac e $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente no material. Conhecendo os elementos da matriz de interação podemos calcular a taxa de transição. Usaremos, a partir desse momento, a notação de Dirac utilizada na mecânica quântica [61, 32].

Da equação 3.96 temos que,

$$|\langle c|H_{eR}|v \rangle|^2 = \left| \left\langle c \left| \frac{e}{mc}\vec{A} \cdot \vec{p} \right| v \right\rangle \right|^2, \quad (3.98)$$

onde $|c\rangle$ é a função que descreve os elétrons na banda de condução e $|v\rangle$ na banda de valência. Substituindo $\vec{A} = A\hat{n}$ na equação 3.98, obtemos

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2c^2}|A|^2|\langle c|\hat{n} \cdot \vec{p}|v\rangle|^2, \quad (3.99)$$

onde $|\langle c|\hat{n} \cdot \vec{p}|v\rangle|^2$ são os elementos da matriz momento. Em muitos casos esses elementos são fracamente dependentes de $\vec{k}$, logo, podemos substituir $|\langle c|\hat{n} \cdot \vec{p}|v\rangle|^2$ por $|P_{vc}|^2$ que é uma constante [61]. Logo,

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2c^2}|A|^2|P_{vc}|^2. \quad (3.100)$$

A amplitude do potencial vetor $\vec{A}$ é definida a seguir,

$$A = -\frac{E}{2q} \left[e^{i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} + e^{-i(\vec{q}\cdot\vec{r}-\omega t)} \right], \quad (3.101)$$

onde ω é a frequência angular, E é a amplitude do campo elétrico da onda eletromagnética e $\vec{q}$ é o vetor de onda da onda eletromagnética. Assim, substituindo a equação 3.101 na equação 3.100, temos

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2c^2q^2} \left| \frac{E}{2} \right|^2. \quad (3.102)$$

Considerando que,

$$\omega^2 = q^2c^2, \quad (3.103)$$

temos

$$|\langle c|H_{eR}|v\rangle|^2 = \frac{e^2}{m^2\omega^2} \left| \frac{E}{2} \right|^2, \quad (3.104)$$

Substituindo a equação 3.104 na equação 3.97, obtemos

$$R' = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{m\omega} \right)^2 \left| \frac{E(\omega)}{2} \right|^2 \sum_k |P_{vc}|^2 \delta(E_c(\vec{k}_c) - E_v(\vec{k}_v) - \hbar\omega). \quad (3.105)$$

As transições eletrônicas que ocorrem para um mesmo vetor de onda $\vec{k}$ são conhecidas como transições verticais ou diretas. Entretanto, existe outro tipo de transição eletrônica chamada transição indireta, neste tipo de transição há o envolvimento direto do efeito da vibração da rede (fônons) intervindo no fenômeno. Desse modo, a transição ocorre em vetores de onda $\vec{k}$ diferentes.

Assim, a equação 3.105 não descreve transições indiretas, apenas transições diretas. As transições indiretas em comparações as diretas são algumas ordens de grandezas menores, desse modo, podemos utilizar a equação acima 3.105 para fazer boas estimativas para sistemas que contém transições indiretas [61, 62].

Se restringimos a soma em $\vec{k}$ apenas dentro da célula unitária, diminuiremos um somatório. Assim, R' nos fornecerá a taxa de transição de absorção por volume unitário. Então, temos por finalidade encontrar a parte imaginária e real da função dielétrica. Visto que grande parte das propriedades óticas dos sólidos e cristais podem ser investigadas a partir deles [61, 62, 63]. A potência do campo elétrico perdida P' devido à absorção em um volume unitário do meio é simplesmente a probabilidade de transição por volume unitário, multiplicado pela energia de cada fóton [61], desse modo

$$P' = R' \hbar \omega. \quad (3.106)$$

A potência perdida pode ser escrita em termos da constante de absorção α e da parte imaginária da função dielétrica do meio. Temos que a taxa de diminuição na energia do feixe incidente por unidade de volume é dado pela equação por,

$$-\frac{dI}{dt} = -\left(\frac{dI}{dx}\right) \left(\frac{dx}{dt}\right) = \frac{c}{n} \alpha I, \quad (3.107)$$

onde I é a densidade de energia e n é o índice de refração do meio. Se

$$\frac{\epsilon_i \omega I}{n^2} = \frac{dI}{dt}, \quad (3.108)$$

temos que

$$R' \hbar \omega = \frac{\epsilon_i \omega I}{n^2}, \quad (3.109)$$

e a densidade de energia I está relacionada ao campo por $I = \frac{n^2}{8\pi} |E(\omega)|^2$, logo

$$R' \hbar \omega = \frac{\epsilon_i \omega}{n^2} \left[\frac{n^2}{8\pi} |E(\omega)|^2 \right], \quad (3.110)$$

e portanto,

$$R' \hbar = \frac{\epsilon_i}{8\pi} |(E(\omega))|^2. \quad (3.111)$$

Substituindo a equação 3.111 na equação 3.105, encontraremos a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) = \frac{2}{V} \left(\frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 \sum_v \sum_c \sum_{\vec{k}} |P_{cv}|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \\ \times \left[f(E_v(\vec{k})) - f(E_c(\vec{k})) \right]. \end{aligned} \quad (3.112)$$

onde ω é a frequência angular, o fator dois é devido a degenerescência de spin, V é o volume da supercélula e $f(E_v(\vec{k}))$ é a função distribuição de Fermi-Dirac para a banda de valência, enquanto $f(E_c(\vec{k}))$ para a banda de condução. Os cálculos são realizados para $T=0K$, nesta

temperatura toda a banda de condução está desocupada, ou seja, $f(E_c(\vec{k})) = 0$, enquanto toda a banda de valência está ocupada $f(E_v(\vec{k})) = 1$.

A equação 3.112 descreve a parte imaginária da função dielétrica, dentro da aproximação do momento de dipolo. A maioria dos parâmetros estudados são escritos em função de ε_2 , por exemplo, o coeficiente de absorção ótico.

A função dielétrica ε é constituída por uma parte real ε_1 e uma parte imaginária ε_2 . Através das relações de Kramers-Kronig [61] podemos relacioná-las, assim

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2}, \quad (3.113)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.114)$$

onde P significa o valor principal da integral.

O coeficiente de aniquilação pode ser obtido através de seguinte equação:

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{1/2}. \quad (3.115)$$

O sólido ou cristal tem seu coeficiente de absorção α calculado através da equação 3.115,

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa \quad (3.116)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo. Nota-se que o coeficiente de absorção é diretamente proporcional ao coeficiente de aniquilação, já que ambos os coeficientes estão relacionados a atenuação da intensidade da luz dentro do material. Para o cálculo do índice de refração, utilizaremos a seguinte equação:

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right]^{1/2}. \quad (3.117)$$

O coeficiente de reflectância R é determinado por meio da equação

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (3.118)$$

que depende apenas dos coeficientes de aniquilação κ e da refração n . A condutividade ótica σ é calculada através da seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{4\pi} \omega \varepsilon_2(\omega) \quad (3.119)$$

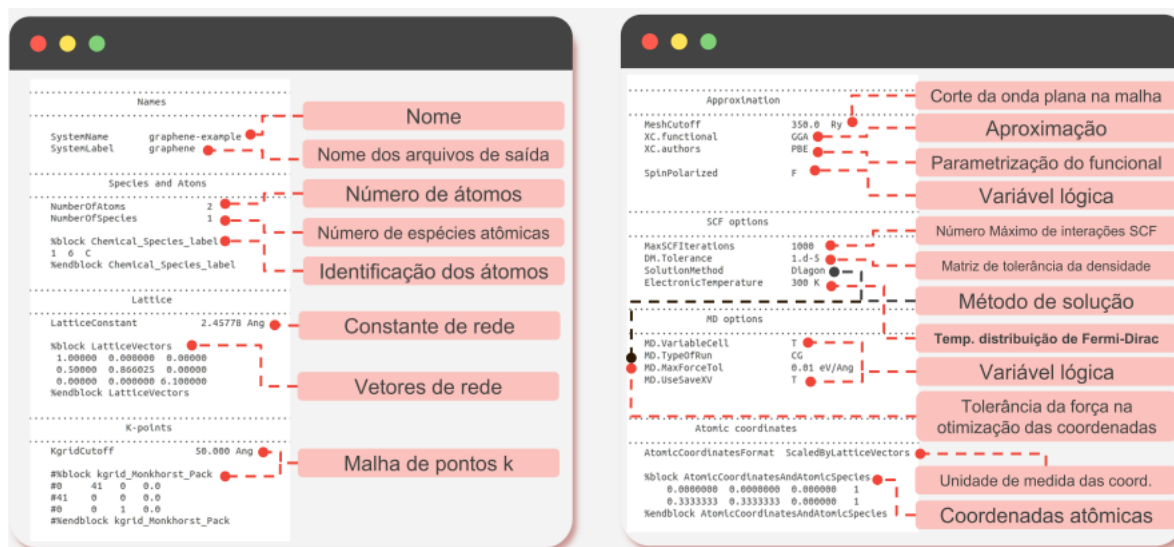
Observemos que a condutividade ótica depende da frequência da luz incidente ω no sólido e da parte imaginária da função dielétrica ε_2 [61, 64].

3.12 SIESTA

O programa usado para implementação de cálculos computacionais usando a teoria do funcional da densidade nesse trabalho será o SIESTA (*Spanish Initiative for Eletronic Simulation with Thousands Atoms*), o qual é um programa de simulação que realiza cálculos por primeiros princípios de estrutura eletrônica e dinâmica molecular de sólidos e moléculas [65, 66]. O SIESTA é escrito em Fortran e possui código aberto, sendo executado no sistema UNIX ou macOS. Está disponível para *download* na página oficial do SIESTA [66]. O SIESTA é um programa de simulação computacional por primeiros princípios, todo o seu formalismo é baseado na DFT, usando pseudopotencias de norma conservada e aproximações de troca e correlação LDA ou GGA. Além disso, utiliza condições periódicas de contorno e um conjunto de bases numéricas localizadas formadas por uma combinação linear de orbitais atômicos de alcance finito (LCAO)[65]. Essas bases permitem calcular elementos de matriz do hamiltoniano de Kohn-Sham com custo computacional que cresce linearmente com o tamanho do sistema, dessa forma reduzindo o custo computacional e o tempo de cálculo com uma precisão satisfatória.

Para iniciar os cálculos devemos criar um arquivo de entrada com formato de dados flexíveis, extensão ".fdf"(flexible data format), que deve conter informações básica a respeito do material a ser estudado. Os arquivos com extensão ".psf"contém informações do pseudopotencial de cada tipo de átomo. Na figura 18 vemos alguns parâmetros que devem ser inseridos no arquivo de entrada.

Figura 18 – Parâmetros necessários usados no arquivo de entrada para iniciar um cálculo no SIESTA.



Fonte: [67]

3.12.1 Funções de Base

As funções de bases mais utilizadas são ondas planas, orbitais atômicos numéricos (NAO) e orbitais do tipo gaussiano. As ondas planas são bastante utilizadas para sistemas cristalinos, ao reproduzirem as condições periódicas de contorno usadas para o cálculo desse tipo de estrutura. Entretanto, usar as ondas planas como funções de bases pode ser desvantajoso, tendo em vista a necessidade de inúmeras ondas planas para descrever os átomos, implicando em um grande custo computacional.

Já a função de base do tipo gaussiana são muito mais eficientes e aplicáveis a praticamente todos os elementos, além de serem flexíveis. E finalmente os orbitais atômicos numéricos que são ainda mais flexíveis que as funções de base do tipo gaussiana.

Resolver as equações de Kohn-Sham demanda a utilização de funções de base para descrever os orbitais Ψ_i . O código SIESTA utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (NAO) como função de base, por ser uma alternativa que descreve bem as distâncias e energias de ligação a troco de um baixo custo computacional. Pode-se determinar tais funções de base aplicando condições de contorno ou multiplicação dos orbitais do átomo livre por uma dada função de corte, ou seja, orbitais estritamente confinado, são zero para uma distância maior que o raio de corte [68].

A base é dada por um conjunto de funções matemáticas escolhidas por conveniência, de forma a descrever o termo radial da função de onda na equação de Schrödinger. Ao utilizarmos uma determinada base de orbitais reduzimos uma parte do custo computacional. Para moléculas, esses orbitais são chamados de orbitais moleculares (MO) e são necessários combinações lineares de funções de base de uma partícula para sua construção e viabilizar os cálculos para sistemas

onde existem muitos átomos.

Em um conjunto de base existem múltiplas funções que se referem a um determinado orbital atômico de valência. Essas são chamadas de dupla, tripla, quadrupla-zeta(ζ). Funções zeta são utilizadas para representar o expoente de uma função de base tipo STO (orbitais do tipo Slater) [69]. Cada orbital possui uma extensão radial diferente, quando combinadas proporciona a densidade eletrônica ajustar sua extensão radial para se adequar ao ambiente molecular específico do problema tratado. Contudo, conjuntos de base mínima não são capazes de se adaptar a diferentes sistemas moleculares, de outro modo, é interessante o uso do conjunto duplo- ζ , uma vez que esse possui flexibilidade para os sistemas tratados e tem um custo computacional razoável.

4 Estudo por Primeiros Princípios de Nanotubos $B_xC_yN_z$

Neste capítulo apresentaremos as estruturas propostas nesse estudo, os nanotubos $B_xN_yC_z$. Discutiremos os efeitos causados pela dopagem de nitreto de boro causa na estabilidade estrutural, nas propriedades eletrônicas e ópticas dos nanotubos de carbono.

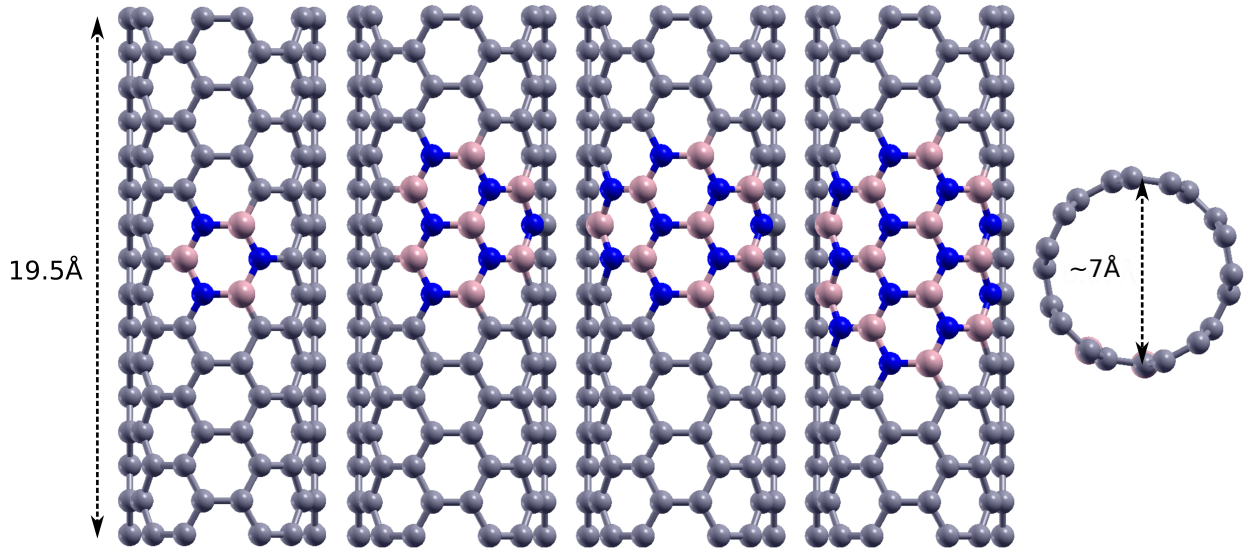
A construção dessas estruturas teve como base o artigo de Reinoza e Siervo [70], onde foi apresentado folhas de grafeno com diferentes nanoaglomerados de h-BN. Construímos então nanotubos de carbono com cinco tipos nanoaglomerados de h-BN ou ilhas de h-BN.

4.1 Métodos, Estruturas e Parâmetros

A construção dessas estruturas foram apresentadas na seção 2.5, porém teremos cada tubo com diferentes ilhas de h-BN inseridas. Os nanotubos tratados são nanotubos com bordas armchair e zigzag. Temos, então, dez estruturas com diferentes ilhas de h-BN, sendo cinco com bordas armchair e cinco com bordas zigzag, onde as estruturas com a ilha composta por um número ímpar de boro e nitrogênio terão ilhas com 7 boros e 6 nitrogênios e vice-versa, ou seja, para ilha composta por 13 átomos teremos o desdobramento em 2 ilhas.

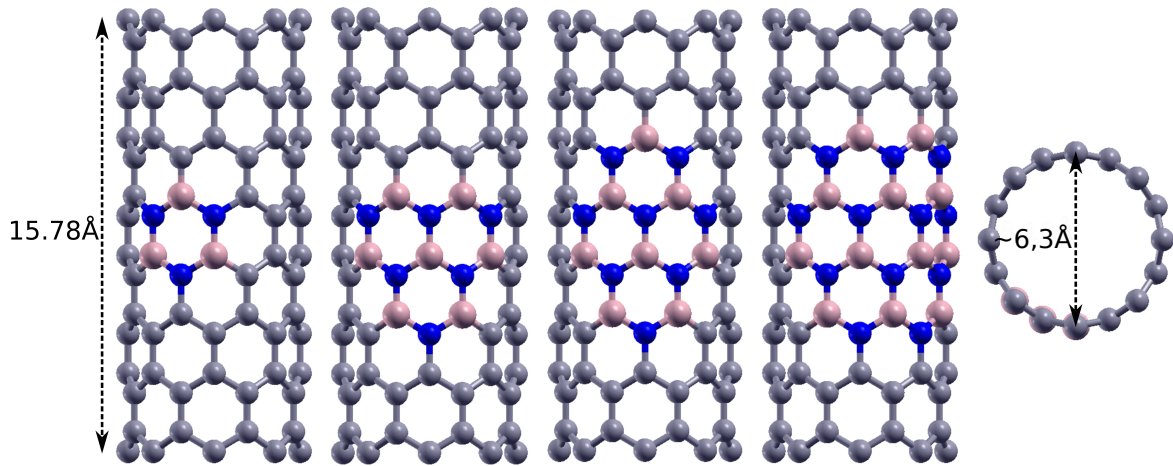
Os nanotubos foram escolhidos de forma que o diâmetro dos tubos de diferentes quiralidades, armchair e zigzag, fossem aproximados. Em virtude disso, seus índices (n, m) , seção 2.5, são $(5, 5)$ para os nanotubos armchair e $(8, 0)$ para os zigzag, desse modo, seus diâmetros são $\approx 7 \text{ \AA}$ para armchair e $\approx 6,3 \text{ \AA}$ para zigzag. Em suma, os nanotubos com borda armchair possuem 160 átomos, sendo nomeados nanotubo armchair: $B_3C_{154}N_3$, $B_7C_{147}N_6$, $B_6C_{147}N_7$, $B_8C_{144}N_8$ e $B_{12}C_{136}N_{12}$, já os nanotubos zigzag possuem 128 átomos, sendo nomeados nanotubo zigzag: $B_3C_{122}N_3$, $B_7C_{115}N_6$, $B_6C_{115}N_7$, $B_8C_{112}N_8$ e $B_{12}C_{104}N_{12}$. O comprimento das células unitárias para os tubos armchair e zigzag são $19,5 \text{ \AA}$ e $15,78 \text{ \AA}$, respectivamente. O comprimento dos nanotubos e suas células unitárias estão representados nas figuras 19, armchair, e 20, zigzag.

Figura 19 – Nanotubos de carbono armchair dopados com diferentes ilhas de h-BN, sendo da esquerda para direita $B_3C_{154}N_3$, $B_7C_{147}N_6$, $B_8C_{144}N_8$ e $B_{12}C_{136}N_{12}$, onde as esferas de cor cinza representam carbono, de cor rosa o boro e em azul o nitrogênio.



Fonte: Autoral.

Figura 20 – Nanotubos de carbono zigzag dopados com diferentes ilhas de h-BN, sendo da esquerda para direita $B_3C_{122}N_3$, $B_7C_{115}N_6$, $B_8C_{112}N_8$ e $B_{12}C_{104}N_{12}$, onde as esferas de cor cinza representam carbono, de cor rosa o boro e em azul o nitrogênio.



Fonte: Autoral.

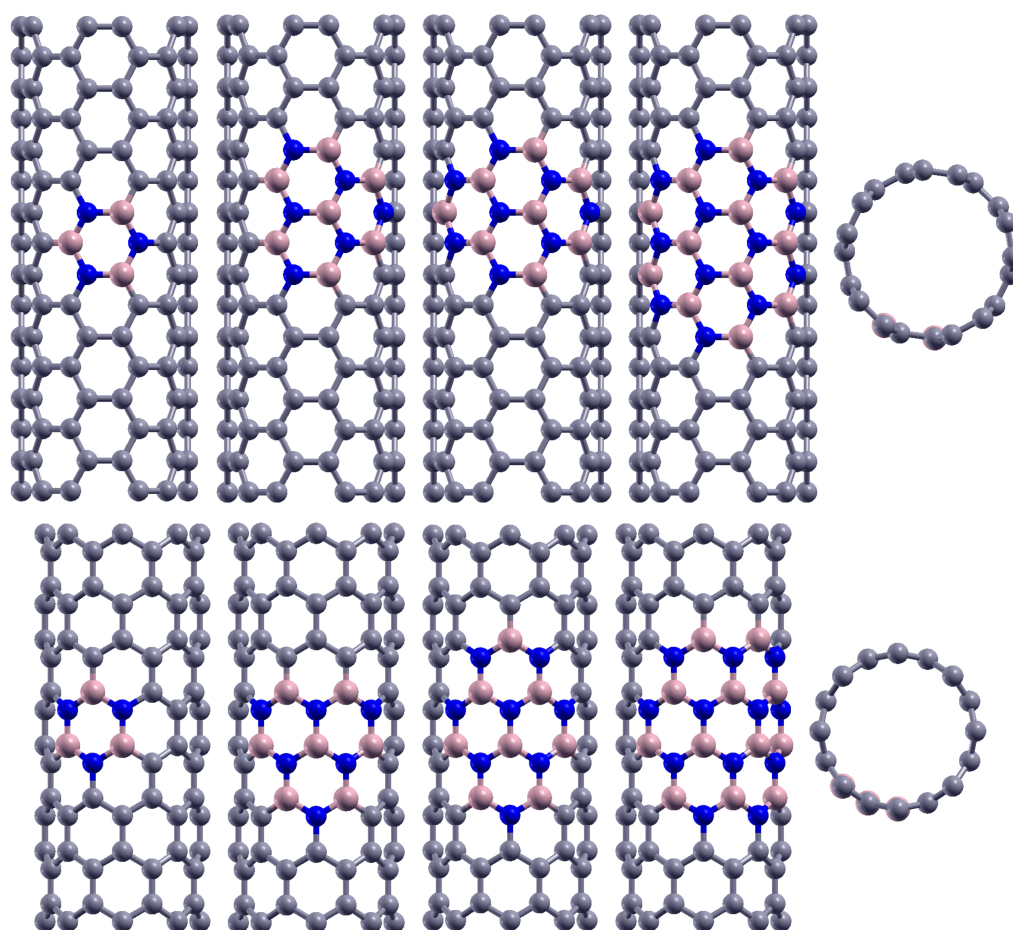
Para analisar as características estruturais, eletrônicas e ópticas das estruturas descritas nas figuras 19 e 20, realizamos cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) seção 3.6, conforme implementado no código SIESTA. Para o funcional de troca-correlação, empregamos a aproximação do gradiente generalizado (GGA) 3.9.2 parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [51]. Para otimizar os cálculos usamos pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [71], na forma fatorada de Kleinman-Bylander [72]. A energia de corte para a convergência foi de 400 Ry com amostragem de pontos K no espaço recíproco usando o parâmetro Monkhorst-Pack $2 \times 2 \times 14$. Para evitar

interação foi adicionado uma distância de $14 \text{ \AA}$ nas direções x e y. Durante a otimização das estruturas para ela está no estado de menor energia, tanto os vetores de rede quando as posições atômicas foram totalmente relaxados até que a força máxima sobre cada átomo fosse menor que $0,01 \text{ Ev/\AA}$. Após a otimização das estruturas calculamos as energias de formação, as propriedades eletrônicas e ópticas. Para estudar propriedades ópticas simulamos a incidência de luz não polarizada perpendicular a direção z, a faixa de energia que o espectro de frequência foi calculado foi de 0 a 15 eV.

4.2 Estabilidade Estrutural

Na figura 21 são mostradas as estruturas relaxadas para cada variação de nanotubo. Não houve restrição alguma no processo de relaxação das estruturas, ou seja, consideramos nos nossos cálculos o parâmetro variável da célula como verdadeiro, MD.VariableCell= T. A princípio, após as otimizações as estruturas não apresentaram nenhuma tensão estrutural, ou seja, não houve deformações superficiais nos nanotubos dopados.

Figura 21 – Representação das estruturas relaxadas após o processo de otimização, onde as esferas de cor cinza representam carbono, de cor rosa o boro e em azul o nitrogênio.



Fonte: Autoral.

A estabilidade energética das estruturas mostradas em 21 é avaliada através da energia de formação. Portanto, utilizamos a abordagem dos potenciais químicos apropriados para cada estrutura, onde μ_C , μ_B e μ_N são os potenciais químicos para o carbono, boro e nitrogênio, respectivamente. Nas situações onde o número de boro difere do número de nitrogênio $B_7C_{147}N_6$, $B_6C_{147}N_7$, $B_7C_{115}N_6$ e $B_6C_{115}N_7$ precisamos calcular a energia de formação para ambientes rico em boro ou rico em nitrogênio. Logo é usado a fase gasosa do nitrogênio N_2 para determinar o potencial químico do nitrogênio e o borofeno é usado como ambiente rico em boro. O borofeno é um alótropo de boro em forma de monocamada cristalina, foi teorizado no final do século XX [73] e sintetizado recentemente [74]. O potencial químico do grafeno foi obtido através do grafeno. Onde Todos os potenciais químicos foram encontrados a partir do cálculo das energias totais usando SIESTA.

Os potenciais químicos μ_B e μ_N estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N \quad (4.1)$$

onde μ_{BN} é o potencial químico obtido através do cálculo da energia de uma monocamada de h-BN infinita e tem valor $362,30 \text{ eV}$, tanto para o ambiente rico em boro como rico em nitrogênio. Por esse resultado é possível determinar o potencial químico do boro μ_B para um ambiente rico em nitrogênio, ou o potencial químico do nitrogênio μ_N para um ambiente rico em boro. O potencial químico do carbono μ_C é obtido de forma análoga para uma camada de grafeno. Desse modo, a energia de formação por átomo para os nanotubos com ilhas de h-BN pode ser escrita como:

$$E_f = \frac{E_t - n_C\mu_C - n_B\mu_B - n_N\mu_N}{n} \quad (4.2)$$

onde E_t é a energia total da estrutura obtida através do código SIESTA, n_C , n_B e n_N são o número de átomos de carbono, boro e nitrogênio, respectivamente. O termo n é o número total de átomos presente nos nanotubos, ou seja, 160 (armchair) e 128 (zigzag).

Na tabela 1 são mostrados os valores de energia de formação para as estruturas descritas na figura 21. Considerando que a análise da estabilidade estrutural é baseada nos valores da energia de formação, devemos notar que menores valores de E_f implicam em estruturas mais estáveis, ou seja, tem maior probabilidade de serem sintetizadas. Encontramos uma correlação entre o tamanho da ilha de h-BN e a energia de formação, desde que não consideremos as estruturas que apresentam um número diferente de boro e nitrogênio, estruturas com 3 ilhas de h-BN, $B_7C_{147}N_6$, $B_6C_{147}N_7$, $B_7C_{115}N_6$ e $B_6C_{115}N_7$, a energia de formação diminui conforme há um aumento das ilhas de h-BN sendo as estruturas de 7 ilhas, $B_{12}C_{136}N_{12}$ (armchair) e $B_{12}C_{104}N_{12}$ (zigzag), mais estáveis, onde obtemos uma energia de formação por átomo de $-0,63$ para o nanotubo de 7 ilhas armchair e $-0,96$ para o zigzag. Podemos afirmar que essas estruturas apresentam certa estabilidade do ponto de vista energético.

Tabela 1 – Energia de formação por átomo para estruturas armchair e zigzag, as estruturas estão nomeadas conforme a quantidade de ilhas de h-BN, ou seja, anéis de h-BN. Desse modo, as estruturas tem de 1 a 7 ilhas, CBN1, CBN3, CBN4 E CBN7, nos nanotubos com números diferentes de boro e nitrogênio, os com 3 ilhas, levam 7B ou 7N indicando que tem 7 boros ou 7 nitrogênio, CBN3-7B e CBN3-7N, respectivamente.

Estrutura	Energia formação por átomo (eV/átomo)			
	Armchair		Zigzag	
	Boro	Nitrogênio	Boro	Nitrogênio
CBN1	0,124	0,124	0,139	0,139
CBN3-7B	0,185	0,207	0,217	0,245
CBN3-7N	0,213	0,191	0,252	0,224
CBN4	0,022	0,022	0,011	0,011
CBN7	-0,063	-0,063	-0,096	-0,096

4.3 Propriedades Eletrônicas

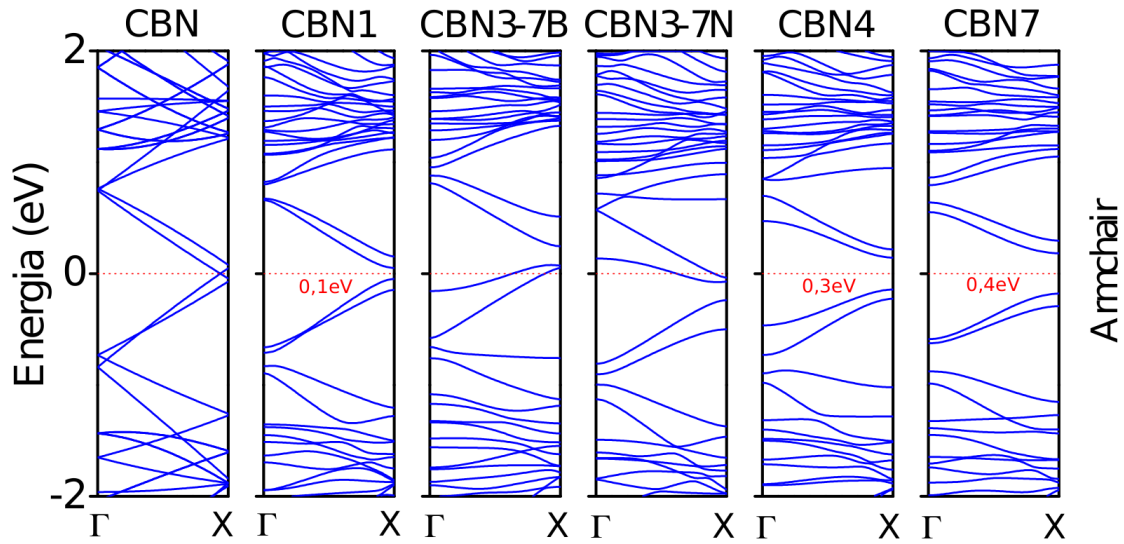
Investigaremos nesta seção as propriedades eletrônicas dos nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$. O cálculo para nanotubos puros serve como parâmetro para analisar o efeito da dopagem de ilhas. Analisaremos a estrutura de bandas para compreender a estrutura eletrônica dos novos nanotubos. As figuras 22 e 23 mostram todas as estruturas de bandas das estruturas mencionadas. As linhas horizontais vermelhas em pontilhado representam o nível de Fermi, que foi deslocado para o zero. Os pontos de alto simetria para descrever a primeira zona de Brillouin foram $\Gamma = (0; 0; 0)$ e $X = (0; 0; 0, 04940)$ para estruturas armchair e $\Gamma = (0; 0; 0)$ e $X = (0; 0; 0, 05813)$.

Vemos então na figura 22 que para as estruturas armchair há uma abertura de gap de energia para as estruturas dopadas, como se espera, com 1,4 e 7 ilhas de h-BN. Onde o valor do gap de energia aumenta conforme o tamanho da ilha de h-BN. Temos, então, que os nanotubos CBN1, CBN4 E CBN7 apresentam caráter semicondutor. Desse modo, considerando as ilhas com número simétrico de boro e nitrogênio, partimos de um material semimetal de gap nulo, o nanotubo puro de carbono armchair seção 2.5, para materiais semicondutores com gap proporcional ao tamanho da ilha, ou seja, quanto maior a ilha maior a largura do gap. As estruturas armchair com 3 ilhas apresentam caráter metálico, na estrutura $B_7C_{147}N_6$ temos um boro a mais, comparando com os átomos de carbono os átomos de boro tem um elétron a menos, logo essa estrutura se comporta como uma dopagem tipo p, pois a um elétron a menos na estrutura. O nanotubo $B_6C_{147}N_7$ tem um nitrogênio a mais, como o nitrogênio tem um elétron a mais do que o carbono, a estrutura se comporta como uma dopagem tipo n, há um elétron a mais na estrutura.

Para as estruturas zigzag, figura 23, onde a estrutura pura apresenta caráter semicondutor, o material preserva esse caráter para as estruturas de 1,3 e 7 ilhas, mantendo uma variação de gap de no máximo 0,1 eV entre eles. Assim como no caso armchair, os nanotubos zigzag com 3 ilhas, $B_7C_{115}N_6$ e $B_6C_{115}N_7$ tem caráter metálico. Nenhum dos nanotubos, armchair ou zigzag, apresentou polarização de spin, logo não foi necessário calcular a estrutura de bandas

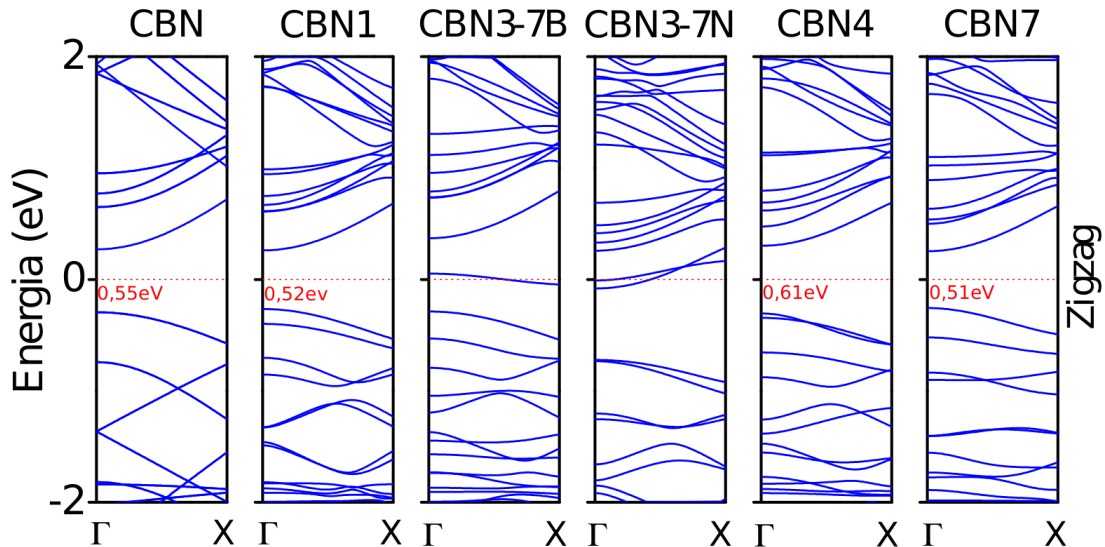
com polarização de spin.

Figura 22 – Estrutura de bandas das estruturas armchair, figura 19. A linha vermelha tracejada simboliza o nível de Fermi deslocado para o 0. Onde CBN1, CBN3, CBN4 e BN7 referenciam os nanotubos com 1, 3, 4 e 7 ilhas, respectivamente, além disso, o 7B e 7N significam a quantidade de boros e nitrogênios numa estrutura com número de díspar de átomos de boro e nitrogênio, 3 ilhas.



Fonte: Autoral.

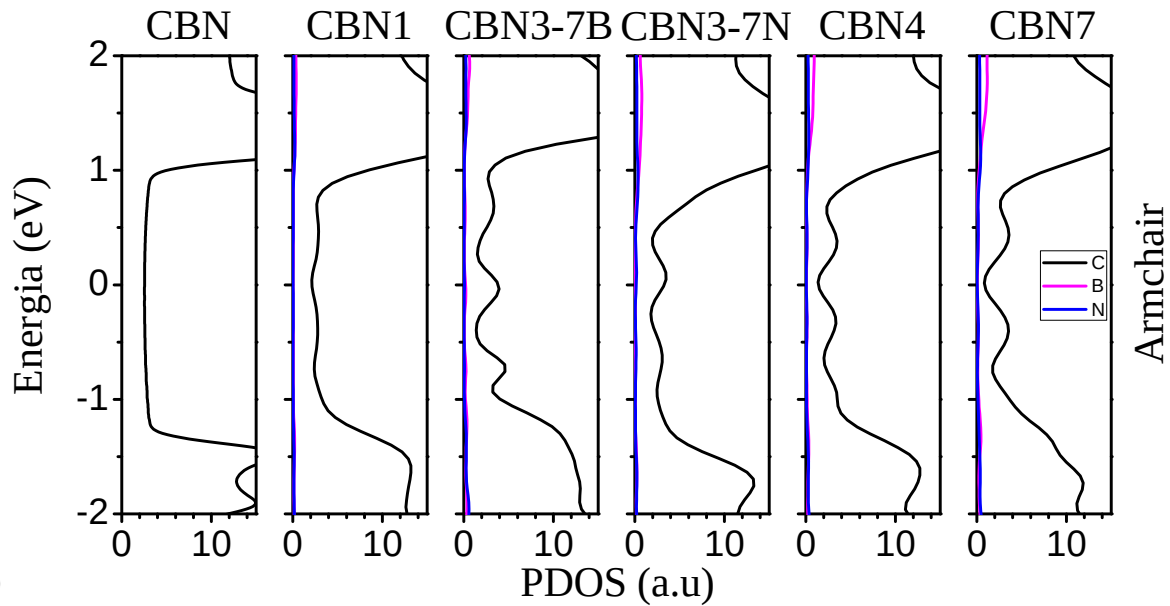
Figura 23 – Estrutura de bandas das estruturas zigzag, figura 20. A linha vermelha tracejada simboliza o nível de Fermi deslocado para o 0. Onde CBN1, CBN3, CBN4 e BN7 referenciam os nanotubos com 1, 3, 4 e 7 ilhas, respectivamente, além disso, o 7B e 7N significam a quantidade de boros e nitrogênios numa estrutura com número de díspar de átomos de boro e nitrogênio, 3 ilhas.



Fonte: Autoral.

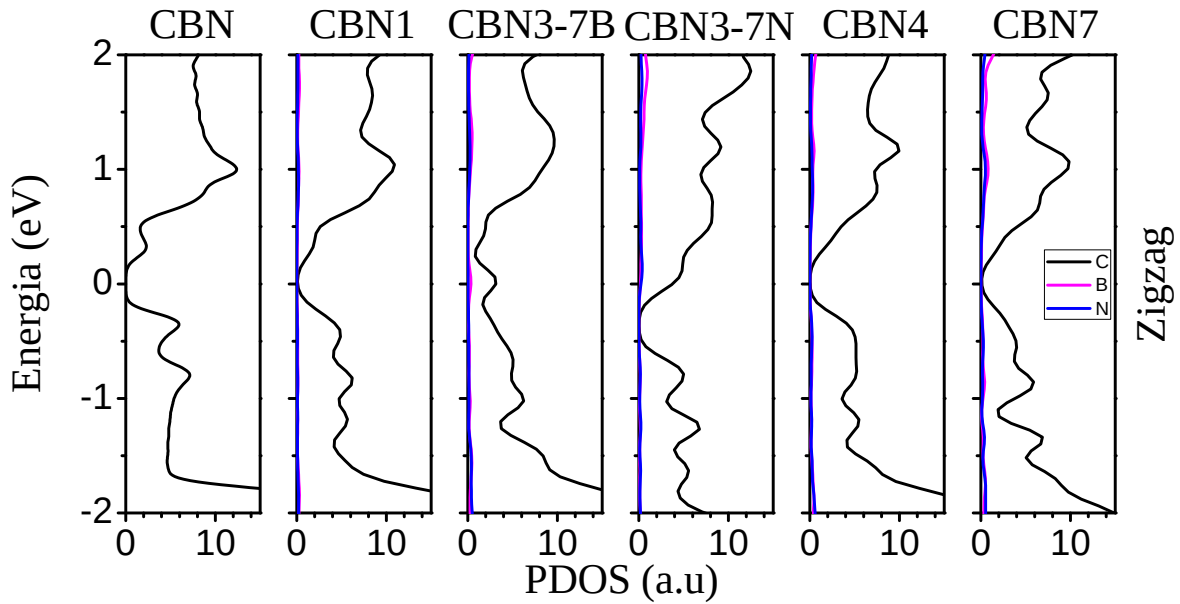
A contribuição de cada átomo para o comportamento eletrônico dos nanotubos híbridos descritos na figura 21 pode ser visualizadas a partir da densidade de estados projetada (PDOS), figuras 24 e 25. Para as estruturas armchair, figura 24, vemos o surgimento do gap de energia através da diminuição de estados próximos ao nível de Fermi para as estruturas com 1, 4 e 7 ilhas. Temos também um aumento da contribuição das ilhas conforme as aumentamos. Nas estruturas com 3 ilhas vemos picos suaves de estados oriundos do boro e do nitrogênio na composição do estado metálico, sendo uma maior contribuição do boro onde há mais boro do que nitrogênio e vice-versa. As estruturas zigzag, figura 25, com 1,4 e 7 ilhas têm um aumento da contribuição do boro e do nitrogênio na densidade de estados conforme aumentamos as ilhas. Para as zigzag com 3 ilhas, temos picos de estados do boro e do nitrogênio contribuindo para o estado metálico, sendo o boro responsável pela estrutura CBN-7B e o nitrogênio para CBN-7N, como esperado.

Figura 24 – Densidade de estados projetada para nanotubos híbridos armchair. O nível de Fermi deslocado foi para o zero. Os elementos estão representados na legenda da figura.



Fonte: Autoral.

Figura 25 – Densidade de estados projetada para nanotubos híbridos zigzag. O nível de Fermi foi deslocado para o zero. Os elementos estão representados na legenda da figura.



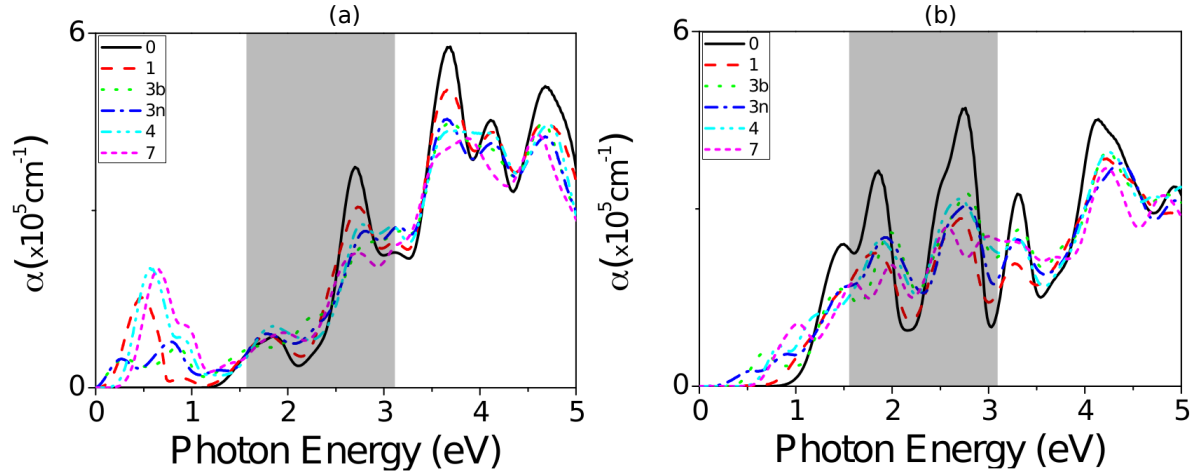
Fonte: Autoral.

4.4 Propriedades Ópticas

Nesta seção investigamos as propriedades ópticas dos nanotubos com as ilhas de h-BN, como coeficiente de absorção óptica, índice de refração e refletância. Esses cálculos foram analisados tanto para a inserção de luz não polarizada tanto direção x quanto para direção y, entretanto, devido à simetria, os resultados são análogos para as duas direções. As propriedades ópticas aqui estudadas por primeiros princípios é um estudo puramente teórico, visto que não podemos comparar a dados experimentais devido as dimensões das estruturas.

Na figura 26 (a) é mostrado o coeficiente de absorção em função da energia para diferentes ilhas de h-BN, o coeficiente de absorção é calculado visando determinar o espectro de energia que os nanotubos híbridos são capazes de absorver. Escolhemos uma faixa de 0 a 5 eV para analisar o espectro visível, energias de 1,6eV (700 nm) a 3,2eV (400 nm). No caso dos nanotubos armchair comparando com o nanotubo armchair puro vemos o surgimento de picos de absorção na região do infravermelho não presentes na estrutura pura, figura 26 (a) e uma digressão dos picos em relação ao nanotubo de carbono puro, onde as estruturas com 4 e 7 ilhas têm maiores picos seguidos por 1 ilha e por último as estruturas metálicas, 3 ilhas. Para estruturas zigzag, figura 26 (b) há um comportamento muito suave no coeficiente de absorção na região do infravermelho para as estruturas híbridas, e um deslocamento dos outros picos para direita com intensidade reduzida durante o espectro.

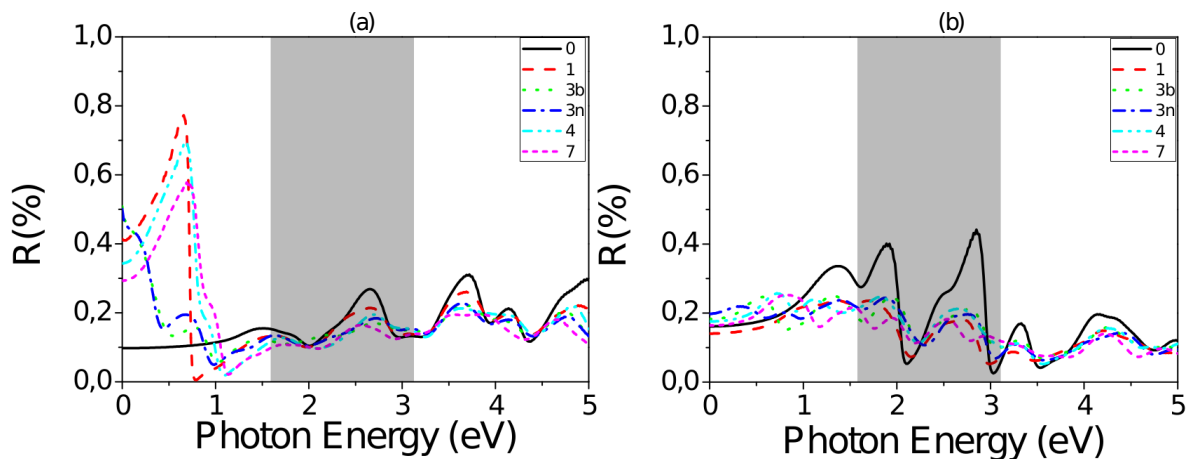
Figura 26 – (a) Coeficiente de absorção para nanotubos híbridos armchair. (b) Coeficiente de absorção para nanotubos híbridos zigzag. Na legenda o número indica a quantidade de ilhas de h-BN nos tubos. A linha preta (0) refere-se a estrutura pura, seguindo por 1,3b, 3n, 4 e 7. as letras b e n nas estruturas com 3 ilhas refere-se a quantidade maior de boro ou de nitrogênio, respectivamente.



Fonte: Autoral.

Na figura 27 (a), temos a reflectância para as estruturas híbridas armchair, onde há o surgimento de picos de reflectância no infravermelho após a inserção de ilhas de h-BN, sendo quanto menor a ilha maior a reflectância para as estruturas com simetria em boro e nitrogênio. Para energia próximo entre 0,7 a 1,2 eV observamos um abrupto decaimento na reflectância. Nas estruturas zigzag, figura 27 (b), temos as estruturas dopadas com reflectância em torno da estrutura pura, não variando significativamente. Há uma redução dos picos no restante do espectro.

Figura 27 – Reflectância em função da energia para nanotubos híbridos armchair. Na legenda o número indica a quantidade de ilhas de h-BN nos tubos. A linha preta (0) refere-se a estrutura pura, seguindo por 1,3b, 3n, 4 e 7. as letras b e n nas estruturas com 3 ilhas refere-se a quantidade maior de boro ou de nitrogênio, respectivamente.



Fonte: Autoral.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, realizamos cálculos de primeiro princípios via Teoria do Funcional da Densidade em nanotubos de híbridos $B_xC_yN_z$, baseado nos nanoaglomerados inseridos em uma folha de grafeno em [70]. Visando investigar a estabilidade estrutural, as propriedades eletrônicas e ópticas de tais estruturas.

Com respeito a estabilidade estrutural, tanto os nanotubos com borda armchair quanto zigzag apresentaram uma relação inversamente proporcional da energia de formação por átomo E_f com o tamanho da ilha de h-BN, exceto no caso dos nanotubos dopados com 3 ilhas, devido a falta de simetria por haver um átomo de boro a mais do que um de nitrogênio para estruturas CBN3-7B e um átomo de nitrogênio a mais que um de boro para estruturas CBN3-7N, sendo os nanotubos com 7 ilhas com menor energia de formação, entre eles o nanotubo zigzag possui a menor.

A partir dos cálculos eletrônicos obtemos uma abertura de gap de energia para os nanotubos híbridos de borda armchair com 1, 4 e 7 ilhas, uma vez que o nanotubo armchair puro tem caráter semimetálico, com intervalo de gap de energia diretamente proporcional tamanho da ilha de h-BN, quanto maior a ilha de h-BN maior o gap, sendo que para estrutura com 7 ilhas, CBN7, um gap de 0,4 eV. Ou seja, saímos de uma estrutura semimetálica para estruturas semicondutoras, onde podemos controlar o intervalo de gap com o tamanho da ilha. As estruturas zigzag com 1, 4 e 7 ilhas preservaram seu caráter semicondutor para com a dopagem, onde a estrutura de 4 ilhas apresentou maior intervalo de gap 0,61 eV e a com 7 ilhas o menor 0,51 eV. Para ambas as estruturas, quando dopadas com um nanoaglomerado de 3 ilhas de h-BN apresentaram um caráter metálico. A estrutura armchair CBN3-7B teve um comportamento energético como uma dopagem tipo p, devido a ter um átomo de boro a mais que um de nitrogênio. Já a estrutura armchair CBN3-7N apresentou um caráter de dopagem tipo n, devido a um átomo de nitrogênio a mais que um de boro.

Analisando os cálculos ópticos, obtemos que ao inserir ilhas de h-BN nas estruturas armchair surge um aumento do coeficiente de absorção na região do infravermelho, onde as estruturas com 4 e 7 ilhas apresentam maiores picos seguidos pela estrutura de 1 ilha. Nas estruturas zigzag há um leve aumento no coeficiente de absorção na região do infravermelho. Para o restante do espectro o coeficiente de absorção é geralmente menor que a estrutura pura, para ambos os tubos. As estruturas armchair apresentam grandes picos de reflectância na região do infravermelho, com o máximo em 0,6 eV, com a estrutura armchair CBN1 com reflectância próximo de 80%, decrescendo até próximo de zero em torno de 1 eV. As estruturas zigzag híbridas apresentam menor reflexão no visível que os nanotubos zigzag puros.

Referências

- 1 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.
- 2 DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Elsevier Science, 1996. ISBN 9780080540771. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=T8NLqyOMZ50C>>.
- 3 KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- 4 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- 5 SAITO, R. et al. Electronic structure of graphene tubules based on c 60. *Physical Review B*, APS, v. 46, n. 3, p. 1804, 1992.
- 6 MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubules metallic? *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 5, p. 631, 1992.
- 7 WILDER, J. W. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 391, n. 6662, p. 59–62, 1998.
- 8 PONTES, J. M. et al. *Propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais de monocamadas híbridas*. Tese (Doutorado), 2023.
- 9 METTEN, D. *Probing the opto-electronic and mechanical properties of suspended graphene membranes by Raman spectroscopy*. Tese (Doutorado), 01 2016.
- 10 NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- 11 ANDRADE, E. C. Modelos tight-binding e grafeno. Universidade de São Paulo, 2020. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5745782/mod_resource/content/3/grafeno.pdf>.
- 12 CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 1995.
- 13 GOLBERG, D. et al. Fine structure of boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 86, n. 4, p. 2364–2366, 1999.
- 14 OKU, T. et al. Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 7, p. 597–612, 2001. ISSN 1466-6049. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466604901001696>>.
- 15 GOLBERG, D. et al. Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters*, v. 73, n. 17, p. 2441–2443, 10 1998. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.122475>>.

- 16 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.
- 17 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.
- 18 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.
- 19 ANDRADE, E. C. Nanotubos de carbono. 2012. Disponível em: <<https://diogopaivaribeiro.wixsite.com/nanotubos-de-carbono/firm>>.
- 20 ODOM, T. W. et al. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 391, n. 6662, p. 62–64, 1998.
- 21 SHESHMANI, S.; ASHORI, A.; Arab Fashapoyeh, M. Wood plastic composite using graphene nanoplatelets. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 58, p. 1–6, 2013. ISSN 0141-8130. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813013001335>>.
- 22 SANGINARIO, A.; MICCOLI, B.; DEMARCHI, D. Carbon nanotubes as an effective opportunity for cancer diagnosis and treatment. *Biosensors*, MDPI, v. 7, n. 1, p. 9, 2017.
- 23 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998. ISBN 9781860940934. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=w5oHCWhA2EQC>>.
- 24 HAMADA, N.; SAWADA, S.-i.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules. *Physical review letters*, APS, v. 68, n. 10, p. 1579, 1992.
- 25 GONÇALVES, R. D. *Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas BxCyNz: um estudo por primeiros princípios*. Tese (Doutorado), 2013.
- 26 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- 27 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 28 SCHRÖDINGER, E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, WILEY-VCH Verlag Leipzig, v. 385, n. 13, p. 437–490, 1926.
- 29 EISBERG, R. *Fundamentos da física moderna*. Guanabara Dois, 1979. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=GoLDnQEACAAJ>>.
- 30 DIAS, R. F. Investigação por métodos de primeiros princípios do metanol. *Dissertação (Mestre em Física dos Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Curso de Pós-graduação em Física dos Materiais, Ouro Preto - MG*, v. 66 folhas, 2008.
- 31 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89–110.

- 32 SAKURAI, J.; NAPOLITANO, J.; DAHMEN, S. *Mecânica Quântica Moderna*. Bookman, 2013. ISBN 9788565837095. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=vcI4kgEACAAJ>>.
- 33 GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2018.
- 34 GOMES, A. S. P. *Avaliação do uso de metodos de integração numerica na discretização de transformadas integrais*. Tese (Doutorado) — [sn], 2001.
- 35 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. Métodos de química teórica e modelagem molecular. 2007.
- 36 KOHN W.; SHAM, L. J. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, vol. 140, p. 1133–1138, 1965.
- 37 ATOMS., D. functional theory of 3d-transition element. Harris, j.; jones, r. o. *J. Chem. Phys.*, vol. 68, p. 2785–2789, 1981.
- 38 MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- 39 PERDEW, J. P.; NORMAN, M. R. Electron removal energies in kohn-sham density-functional theory. *Physical Review B*, APS, v. 26, n. 10, p. 5445, 1982.
- 40 PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, APS, v. 51, n. 20, p. 1884, 1983.
- 41 SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the energy gap. *Physical review letters*, APS, v. 51, n. 20, p. 1888, 1983.
- 42 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.
- 43 VIANNA, D.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de sólidos e moléculas. *Livraria da Física*, p. 19, 2004.
- 44 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.
- 45 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- 46 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.
- 47 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.
- 48 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. v. systematic optimization of exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 107, n. 20, p. 8554–8560, 1997.

- 49 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- 50 BECKE, A. D. Exploring the limits of gradient corrections in density functional theory. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 20, n. 1, p. 63–69, 1999.
- 51 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 52 BURKE, K.; PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M. Why semilocal functionals work: Accuracy of the on-top pair density and importance of system averaging. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 109, n. 10, p. 3760–3771, 1998.
- 53 AMORIM, R. G. Cálculos de primeiros princípios para baO. Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- 54 PHILLIPS, J. C. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, APS, v. 112, n. 3, p. 685, 1958.
- 55 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.
- 56 LANZA, T. A. *Theoretical characterization in the functionalization and design of low dimensional systems: carbon transition metal nanostructures and phosphorene isoelectronic compounds*. Tese (Doutorado) — University of Basque Country, 2017.
- 57 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical review letters*, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 58 HAMANN, D. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, APS, v. 88, n. 8, p. 085117, 2013.
- 59 *Código atom hospedado no site do projeto siesta. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/Pseudopotentials/index.html>. Acesso em: 10 janeiro 2023, 2023.*
- 60 SETTEN, M. J. V. et al. The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 226, p. 39–54, 2018.
- 61 YU P. Y.; CARDONA, M. Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties. Alemanha: Springer-Verlag, 1996.
- 62 FOX, M. Optical properties of solids. reino unido. Oxford University Press, 2001.
- 63 PANKOVE, J. *Optical Processes in Semiconductors*. Prentice-Hall, 1971. (Dover books on physics). ISBN 9780136380238. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=zK7vAAAAMAAJ>.
- 64 WOOTEN, F. *Optical properties of solids*. Academic Press, 1972. ISBN 9780127634500. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=A_dHNRXFq28C.
- 65 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.

- 66 *Página oficial do siesta. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>. Acesso em: 04 janeiro 2023, 2023.*
- 67 PINTO, A. K. M. Compostos diamondol tipo bcn: estabilidade e propriedades eletrônicas. 2023.
- 68 SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Physical Review B*, APS, v. 40, n. 6, p. 3979, 1989.
- 69 DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 86, n. 4, p. 681–696, 1986.
- 70 HERRERA-REINOZA, N. et al. Atomically precise bottom-up synthesis of h-bnc: Graphene doped with h-bn nanoclusters. *Chemistry of Materials*, v. 33, n. 8, p. 2871–2882, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00081>.
- 71 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- 72 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 48, p. 1425–1428, May 1982. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.48.1425>.
- 73 BOUSTANI, I. New quasi-planar surfaces of bare boron. *Surface Science*, v. 370, n. 2, p. 355–363, 1997. ISSN 0039-6028. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602896009697>.
- 74 MANNIX, A. J. et al. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 350, n. 6267, p. 1513–1516, 2015.