



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Estudo das Propriedades Eletrônicas, Magnética e Óptica do
Penta-BN

Marcus Antonio de Lima Dantas

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

9 de maio de 2019

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Marcus Antonio de Lima Dantas

**Estudo das Propriedades Eletrônicas, Magnética e Óptica do
Penta-BN**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Dr. Jonas Romero Fonseca de Lima

Coorientador: Dr. Nilton Ferreira Frazão

**Recife - PE
9 de maio de 2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Estudo das Propriedades Eletrônicas, Magnética e Óptica do Penta-BN

Marcus Antonio de Lima Dantas

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 21/02/2019 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Jonas Romero Fonseca de Lima
CEGEN - UFRPE

Coorientador:

Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão
CES/UAFM - UFCG

Banca Examinadora:

Dr. Sergio André Fontes Azevedo
CCEN - UFPB

Dr. Anderson Luiz da Rocha e Barbosa
CEGEN - UFRPE

A minha família, por sua capacidade de acreditar e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em algum momento, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinho nessa caminhada.

"É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.."

(Theodore Roosevelt)

Agradecimentos

Agradeço a todos que contribuíram para a conclusão deste trabalho, em especial: A Deus, por ter me guiando ao longo desse trabalho, permitindo a realização de mais um sonho.

À toda minha família, principalmente ao meu pai Francisco e a minha mãe Juraci. Por nunca terem medidos esforços para que eu conseguisse alcançar meus objetivos. Não tenho palavras que descrevam todo orgulho, gratidão e amor que sinto por vocês.

À minhas irmãs Fabiana e Mislene, por todo apoio, carinho e conselhos, e também, a minha sobrinha Maria Eduarda, por transmitir tanto amor e carinho. Amo vocês.

A minha namorada Camylla, por todo companheirismo, amor e paciência durante o tempo que estive ausente na produção deste trabalho. Você tem se tornado meu porto seguro, te amo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jonas Romero Fonseca de Lima a quem quero expressar toda minha admiração e gratidão pelo conhecimento valioso a mim repassado durante o tempo em que estivemos juntos, pelo compromisso e disponibilidade que nunca faltaram.

Ao meu Coorientador, Prof. Dr. Nilton Ferreira Frazão pelos conhecimentos valiosos, paciência e dedicação. Sou grato por cada palavra de incentivo e por todos os momentos de descontração. (meus amigooooos)

Ao Prof. Dr. David Azevedo por ter disponibilizado o programa para a realização desta

dissertação.

Aos membros da Banca Examinadora, por terem aceitado fazer parte dessa monografia. Tenho certeza que suas considerações serão de grande valor para este trabalho.

Ao meu ex-professor e amigo Fábio Ferreira, por todo apoio, conselhos e companheirismo. Por ter me adotado como irmão e por todo carinho a mim depositado.

Aos meus irmãos, Alan Muniz, Jair Andrade e Jessé Medeiros, por todo companheirismo amizade e descontração ao longo dessa caminhada. Por se tornarem peças fundamentais nesta conquista.

Aos meus amigos da pós-graduação, Júlio, Eugênio, Felipe (pipinho), Euder (cachorrão), Miguel, Ayron, Galileu, Selton, Filipe e Alexandre, por todos debates e discussões, sem esquecer das brincadeiras.

À todos os professores do departamento de Física, por terem contribuído para minha formação acadêmica e profissional.

À Universidade Federal Rural do Pernambuco, pela oportunidade de concretizar a pós-graduação em Física.

À CAPES, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Enfim agradeço a todos que contribuíram de maneira direta e indiretamente para a realização desse sonho. Obrigado!

Resumo

Desde a síntese do grafeno, os nanomateriais bidimensionais (2D) ganharam força no número de pesquisas realizadas. As já conhecidas propriedades do grafeno e do nitreto de boro (h-BN) levaram a recentes pesquisas sobre heteroestruturas laterais compostas pelos dois materiais, onde se analisaram as diferentes configurações de interfaces e os efeitos por elas provocadas. Outras pesquisas inspiradas no Pentagrafeno levaram a um trabalho teórico envolvendo um estudo com nanofitas de Pentagrafeno, na qual realizaram diferentes combinações de bordas e analisaram os efeitos que causariam no material. Nesta dissertação, utilizamos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) e o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), utilizados nas otimizações e nas descrições de propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. A presente dissertação é composta pelo estudo de dois materiais. O primeiro trabalho trata de um estudo realizado com nanofitas de Penta-BN com terminações hidrogenadas e comprimento infinito. Com o objetivo de calcular os efeitos provocados pelas diferentes combinações de bordas, investigamos as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas das nanofitas. Dentre os resultados obtidos, destacamos as propriedades magnéticas calculadas para as nanofitas de Penta-BN, por apresentarem estados eletrônicos polarizados por spin. Devido à natureza magnética intrínseca do material, essas nanofitas se tornam valiosas para desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos. Para o segundo trabalho realizamos um estudo dos efeitos de interface provocados na heteroestruturas laterais composta por Penta-BN/Penta-Graphane. Através de nossos cálculos, consideramos sistematicamente possíveis configurações de interface, por causarem impacto significativo nas propriedades eletrônicas dessas estruturas híbridas. Para um melhor entendimento, mostramos resultados gráficos da estrutura de bandas, densidade de estados e das propriedades ópticas para as heteroestruturas trabalhadas.

Palavras-chave: Nanofitas de Penta-BN, heteroestruturas laterais, estrutura eletrônica, densidade de spin.

Abstract

Since the synthesis of graphene, two-dimensional nanomaterials (2D), gain strength in the number of researches conducted. We know that the properties of graphene and boron nitrate (h-BN) led to a process of investigation of lateral heterostructures composed of two materials, where the different configurations of interfaces and the effects caused by them were analyzed. Other research inspired by Pentagrafene led to a theoretical work involving a study of Pentagrafeno nanoribbons, in which they performed different combinations of edges and analyzed the effects they would cause in the material. In this dissertation, we use calculations of first principles, based on the Density Functional Theory (DFT), using the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof functional (PBE), used in optimizations and descriptions of structural, electronic and optical properties. The present dissertation is composed by the study of two materials. The first work deals with a study with Penta-BN nanoribbons with hydrogenated endings and infinite length. In order to calculate the effects caused by the different combinations of edges, we investigated the structural, electronic and optical properties of the nanoribbons. Among the obtained results, we highlight the magnetic properties calculated for the nanoribbons of Penta-BN, because they present electronic states polarized by spin. Due to the intrinsic magnetic nature of the material, these nanoribbons become valuable for the development of new technological devices. In the second work, we performed a study of the effects of interface provoked in the lateral heterostructures composed by Penta-BN/Penta-Graphane. Through our calculations, we systematically consider possible interface configurations, since they have a significant impact on the electronic properties of these hybrid structures. For a better understanding, we show graphical results of the band structure, state density and optical properties for the worked heterostructures.

Keywords: Nanoribbons of Penta-BN, lateral heterostructures, electronic structure, spin density.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Nanotecnologia e Nanomateriais	1
1.2	Nitreto de Boro	4
1.2.1	Penta-BN	6
1.3	Carbono e suas Formas Alotrópicas	7
1.3.1	Pentagrafeno	9
1.4	Motivação e Descrição do trabalho	11
2	Fundamentação Teórica	14
2.1	Teoria do Funcional da Densidade	14
2.1.1	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	16
2.1.2	Métodos de Kohn-Shan	21
2.1.3	Funcionais de Troca e Correlação	25
2.1.4	A Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation - LDA)	26
2.1.5	Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA	28
2.2	Pseudopotenciais	30
2.3	Funções de Bases Atômicas	33
3	Estudo das Estruturas Eletrônicas e ópticas de Nanofitas de Penta-BN	36
3.1	Introdução	36

3.2	Metodologia	36
3.3	Resultados	38
3.3.1	Gerando e Otimizando as Nanofitas de Penta-BN	38
3.3.2	Energia de Ligação	40
3.3.3	Estrutura de Banda e Densidade de Estados (DOS)	41
3.3.4	Densidade de Spin	44
3.3.5	Propriedades Ópticas	46
4	Propriedades Eletrônicas e Ópticas das Heteroestruturas Laterais de Penta-BN/Penta-Graphane	49
4.1	Introdução	49
4.2	Metodologia	50
4.3	Resultados	51
4.3.1	Gerando e Otimizando as Heteroestruturas Laterais de Penta-BN/Penta-Graphane	51
4.3.2	Estrutura de Banda (BS) e Densidade de Estados Total (DOS)	53
4.3.3	Propriedades Ópticas	56
5	Conclusões	59
	Referências Bibliográficas	70

Lista de Figuras

1.1	Escala nanométrica com representação do tamanho de alguns objetos, abrangendo tamanhos entre o nano e o macro.	2
1.2	Total mundial de artigos científicos publicados num intervalo de 15 anos contemplando o termo " <i>nano*</i> ". Fonte: Base de dados <i>Web of Science (ISI Web of Knowledge)</i>	3
1.3	Estrutura composta de BN com hibridização sp^2 : (a)h-BN, (b)r-BN, possuindo hibridização sp^3 temos:(c)w-BN e (d)c-BN.	5
1.4	Representação da estrutura do Penta-BN. Em destaque no retângulo preto esta a célula unitária e a esquerda a estrutura vista de lado apresentando sua rugosidade.	6
1.5	Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: (a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno; (d) grafeno; (e) nano tubo de carbono.	8
1.6	(a) Cristal do diamante e sua respectiva Rede de Bravais (FCC), (b) Amostra do grafite e suas estrutura espacial, formada por camadas hexagonais de grafeno.	9
1.7	Esquema da estrutura cristalina do Pentagrafeno: (a) Vista superior e lateral da configuração eletrônica do Pentagrafeno. A região marcada por linhas tracejadas vermelhas denotam uma célula unitária. (b) Os pontos pretos representam átomos de carbono com hibridização sp^2 (C_2) e os pontos vermelhos representam átomos de carbono com hibridização sp^3 (C_1). Os vetores a_1 e a_2 representam os vetores unitários da rede. (c) Primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria para uma rede bidimensional tetragonal.	11

2.1	Representação do ciclo de auto-consistência para solução da equação de Kohn-Sham. [29]	25
3.1	Apresenta as nanofitas de Penta-BN em suas diferentes combinações de bordas: (a) estrutura cristalina de Penta-BN e seus respectivas bordas, representadas pelos segmentos vermelhos que os delimitam. (b) largura das nanofitas w é determinada, como o número de cadeias de BN na direção da largura. O resultado de quatro nanofitas típicas, com configurações de borda diferentes, são indicadas como (c) AA, (d) ZA, (e) ZZ e (f) SS. Os quadros pretos retangulares, representam as células unitárias usada em cada nanofita.	39
3.2	Energia de ligação plotada em função da largura das nanofitas, para as diferentes nanofitas de penta-BN.	40
3.3	Bloco retangular representa a Zona de Brillouin, e as linhas rosas indicam o caminho escolhido entre os pontos de autosimetria dos sistemas.	43
3.4	Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados, em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. Para a realização dos cálculos foram utilizado o funcional de troca-correlação GGA-PBE.	44
3.5	Esquema das quatro configurações magnéticas das nanofitas de Penta-BN. As cores vermelho e amarelo denotam os componentes α e β , respectivamente. O momento magnético nas nanofitas é distribuído principalmente nos átomos de N.	45
3.6	(ε_1) representa a parte real e (ε_2) representa a parte imaginária da função dielétrica das nanofitas de Penta-BN. As curvas são mostradas para luz polarizada incidida numa amostra policristalina. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-PBE.	46
3.7	Absorção óptica para as nanofitas de Penta-BN proximas do gap de energia principal, quando a luz incidente é polarizada ao longo dos planos de cristal e para uma amostra policristalina usando o funcional de troca e correlação GGA. A absorção óptica ocorre no ultravioleta.	47

4.1	Apresenta as heteroestruturas laterais Penta-BN/Penta-Graphane em suas diferentes combinações de interfaces, representadas pelos segmentos vermelhos que os delimitam. As estruturas que estão indicadas (a) até (f) são chamadas de NRot, enquanto as estruturas de (g) a (l) são chamadas de Rot, após terem sofrido uma rotação de 45° graus em sua geometria. Para uma análise completa do material, utilizou-se de duas configurações diferentes, sendo uma primeira C-BN-C e uma segunda BN-C-BN. A zona de Brillouin para todas as heteroestruturas de Penta-BN/Penta-Graphane, é descrita pelo retângulo horizontal que une todos os K-pontos de alta simetria.	52
4.2	Bloco retangular representa a Zona de Brillouin gerada para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, e as linhas rosas definem o caminho escolhido entre os pontos de autosimetria dos sistemas.	53
4.3	Estrutura de banda eletrônica de Kohn-Sham, para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane. Calculados no formalismo DFT, utilizando o programa CASTEP com o funcional GGA.	54
4.4	Densidade de estados (DOS) para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, descreve o número de estados por faixa de energia em cada nível de energia disponível a ser ocupado. Os cálculos foram realizados usando funcional de troca-correlação GGA-PBE.	55
4.5	(ϵ_1) são as partes reais e (ϵ_2) corresponde as partes imaginárias da função dielétrica das heteroestruturas de Penta-BN/Penta-Graphane. As curvas são mostradas para luz incidente polarizada ao longo dos planos cristalinos e também para um incidente de luz em uma amostra policristalina (POLY). O cálculo foi feito a partir do funcional GGA-PBE	57
4.6	Mostra a absorção óptica das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane próximas da energia de gap, quando a luz incidente é polarizada ao longo dos planos do cristal e para uma amostra policristalina (Poly) usando a função de troca-correlação GGA. A absorção máxima ocorre no ultravioleta.	58

Capítulo 1

Introdução

1.1 Nanotecnologia e Nanomateriais

Antes de nascer o conceito de nanotecnologia e nanociência, já começavam as especulações sobre manipulação atômica. Em 1959, uma palestra realizada na *American Physical Society* (Pasadena, EUA), pelo físico Richard Feynman, cujo título "Há mais espaços lá embaixo", sugeria a possibilidade de armazenar todas as informações contida numa enciclopédia, na cabeça de um simples alfinete e que essa diminuição de tamanho deveria ser feita de forma prática[6]. Esse posicionamento de Feynman, levantou vários questionamentos na época. A solução era simples, mas dependia de métodos avançados de microscopia eletrônica. Esses métodos seriam capazes de manipular moléculas e átomos, de forma que se pudesse obter arranjos nanométricos [7]. Após alguns anos, o conceito de “nano” aplicado a tecnologia, foi introduzido por Norio Taniguchi ao confeccionar materiais em níveis nanométricos [8]. Mais tarde nos anos de 1989, com o avanço dos microscópios de sonda, dois engenheiros da IBM, conseguiram escrever a logo da empresa em que trabalhavam manipulando 35 átomos de xenônio. A partir desse momento, começaram a desenvolver trabalhos com manipulações de sistemas em escalas nanométricas, acarretando o desenvolvimento dos nanomateriais, que são a base da nanociência e da nanotecnologia.

A palavra nano vem do grego e seu significado representa um bilionésimo de alguma coisa, ou seja, ela descreve uma ordem de grandeza. Portanto, a escala nanométrica corres-

ponde a um bilionésimo de metro, 10^{-9} m. Os resultados tecnológicos obtidos da nanociência, são chamados de nanotecnologia, que tem como objetivos criar design de materiais e dispositivos em níveis atômicos ou molecular, com as mais variadas aplicações tecnológicas, como: nanoestruturas, eletrônicos, dispositivos ópticos, fármacos e etc. Os fenômenos aqui encontrados muitas das vezes não ocorrem em outros lugares ou para escalas maiores. Para termos uma compreensão do quão pequeno é a ordem de grandeza da qual estamos nos referindo, a Fig.1.1 apresenta uma escala de tamanhos que varia do nano até o macro.

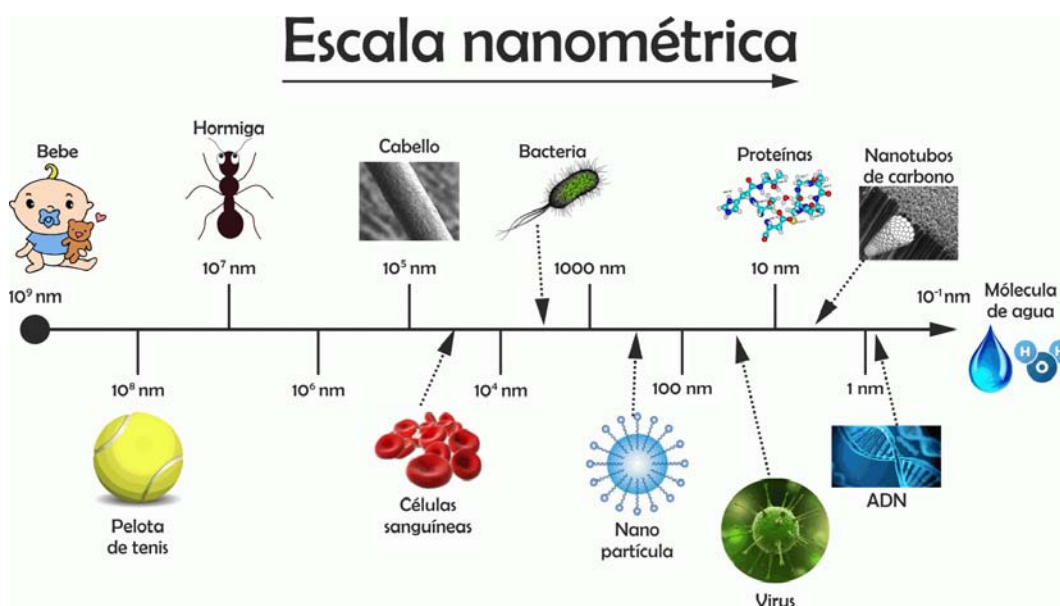


Figura 1.1: Escala nanométrica com representação do tamanho de alguns objetos, abrangendo tamanhos entre o nano e o macro.

A criação dos microscópios de varredura por tunelamento e os de transmissão de elétrons, permitiram que estruturas atômicas e moleculares pudessem ser observadas e manuseadas para as mais diversas aplicações [8, 9, 10]. Ao analisarem alguns materiais que possuíam um certo comportamento em tamanho macro, perceberam que em escalas nano, eles apresentavam outro tipo de comportamento. Isso se deve as dimensões reduzidas do material, pois agora os defeitos de superfície, os efeitos de forma e os de confinamentos quânticos passam a ter mais influência no material devido as dimensões. As propriedades apresentadas pelas nanoestruturas podem ser induzidas pelo arranjo geométrico, defeitos e substituições na superfície, natureza quantizada da matéria e de sua forma. Um exemplo, é os nanomateriais

compostos de Carbono, que apresentam propriedades que mudam, dependendo do número de átomos que o constitui e da conformação atômica apresentada por seus átomos. As simulações computacionais tem ajudado na investigação de novos problemas de interesse em Física, Química, Engenharia, Farmácia e Medicina.

As simulações computacionais são compostas por um conjunto de algoritmo numérico, podendo ser escrito em diversas linguagens computacionais, que auxiliam na implementação de teorias quânticas ou clássicas necessárias para o estudo de sistemas moleculares ou cristalinos [8]. Dentre as vantagens de se usar simulações, enfatizamos o excelente custo benefício se comparado com os métodos experimentais. Através das simulações podemos gerar novas estruturas que ainda não foram criadas em laboratório e estudar suas propriedades físicas e químicas, sem falar na diminuição do tempo de espera para se conseguir resultados confiáveis.

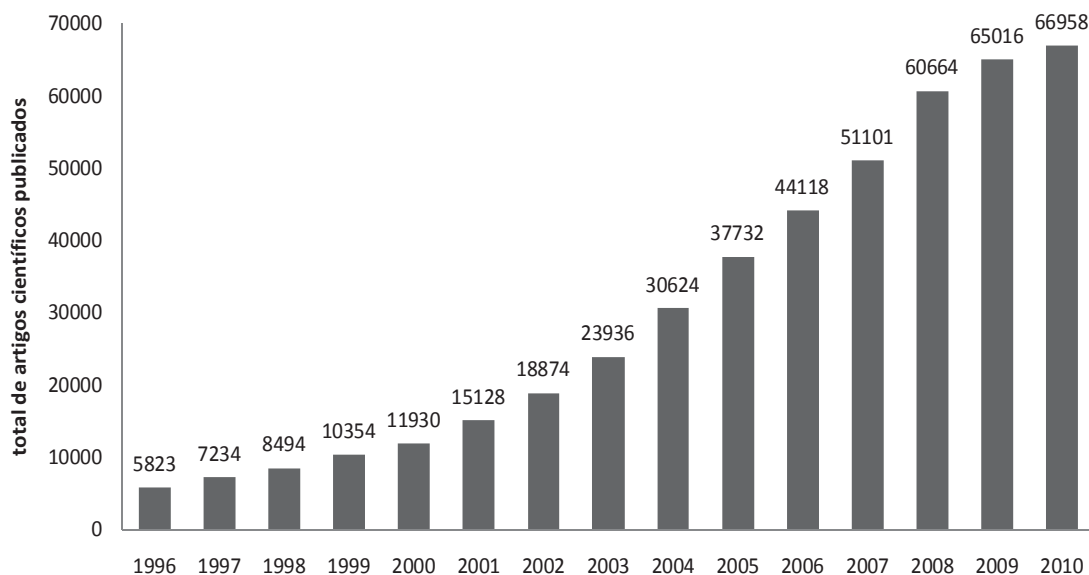


Figura 1.2: Total mundial de artigos científicos publicados num intervalo de 15 anos contemplando o termo "nano*". Fonte: Base de dados *Web of Science (ISI Web of Knowledge)*

Ao analisarmos o gráfico da Fig.1.2, percebemos claramente a explosão de artigos em curto intervalo de tempo. Esse crescimento exponencial se deve a utilização de ferramentas (simulações computacionais) que agilizam o desenvolvimento do trabalho. Das áreas de maior interesse, temos a ciência dos materiais (52%), revistas com foco em nanotecnologia

(18%), ciências aplicadas (11%), periódicos com focos em Carbono representam (8%), a menor porcentagem ficou por conta dos periódicos em biomateriais e ciência e tecnologia ambiental com (3%) cada uma delas. Os artigos de revisão em química contribuem com (2%) e revistas de maior impacto científico, bem como *Nature* e *Science* (3%).

Para a realização deste trabalho, utilizamos um pacote computacional CASTEP, que utiliza a teoria do funcional de densidade com um conjunto de bases de ondas planas para calcular as propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos, líquidos, moléculas e materiais amorfos. Através deste software, conseguimos criar as estruturas cristalinas utilizadas neste trabalho, onde analisamos as propriedades eletrônicas e ópticas das nanofitas de Penta-BN e das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane. A seguir abordaremos sobre os materiais que compõem essas estruturas, para que possamos compreender seus comportamento.

1.2 Nitreto de Boro

O nitreto de boro (BN) é um composto químico binário, constituído por dois tipos de átomos. Sendo eles, o Boro (B) pertencente à família 3A da tabela periódica e configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^1$, dado que o segundo elemento é o Nitrogênio (N) que faz parte da família 5A e possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^3$. Tendo em vista, que o BN não é um material que esteja presente na natureza, podendo ser produzido apenas sinteticamente. O produto inicial se trata de um pó amorfo, que após sofrer um tratamento térmico em fluxo de nitrogênio, é transformado no cristal de BN.

Um dos elementos que compõe este composto químico, possui 3 elétrons na última camada, garantindo-lhe a capacidade de doar elétrons. Já o outro elemento, por conter 5 elétrons na camada de valência, possui a capacidade de receber elétrons. Essa flexibilidade possibilita a existência de inúmeras formas estruturais, assim como, propriedades bem intrigantes [11]. Outro fato interessante a respeito do BN, é que este composto apresenta somente ligações covalentes, além de possui propriedade semelhantes ao encontrado nos compostos de carbonos. Este fenômeno ocorre por dois motivos: o primeiro porque a ligação B-N é isoeletrônica com a ligação C-C, pois apresentam ligações química equivalentes; o segundo

se dá ao fato dos átomos de carbonos possuírem eletronegatividade e tamanhos próximos do encontrado no Boro e no Nitrogênio [12].

Na literatura as principais estruturas cristalinas formadas por BN (ver figura 1.3), são: hexagonal (h-BN), romboédrico (r-BN), wurtzita (w-BN), tetragonal (cbr-BN) e cúbico (c-BN). Tendo em vista que se tratam de estruturas diferentes, elas apresentam propriedades e características bem particulares [13, 14]. As primeiras duas fases estruturais apresentam hibridização sp^2 e as demais, hibridização sp^3 . Existem outras duas fases estruturais, que seria a amorfa (a-BN) e uma forma distorcida da (h-BN) chamada turboestática (t-BN) [15].

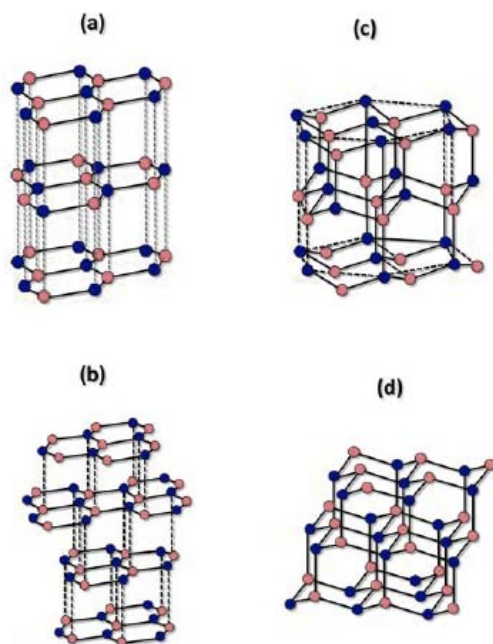


Figura 1.3: Estrutura composta de BN com hibridização sp^2 : (a)h-BN, (b)r-BN, possuindo hibridização sp^3 temos:(c)w-BN e (d)c-BN.

De todas estruturas cristalina formadas por BN, a que mais se destaca é o c-BN, por apresentar propriedades surpreendentes devido sua dureza, alto ponto de fusão e inércia química. Este material é o segundo mais duro, perdendo apenas para o diamante. É mais resistente à oxidação do que os compostos de carbono, possui baixa constante dielétrica e alta condutividade térmica. Com um gap de 6,4 eV, esse material se caracteriza como material isolante [11, 8].

Com as recentes descobertas a respeito das propriedades que envolve estruturas de BN,

fez com que outras áreas despertassem interesse em trabalhar com esse material, um exemplo disso é a área biomédica, uma vez que as nanoestruturas de nitreto de boro apresentam propriedades físico-químicas que atuam em algumas interações celulares, conduzido a vastas possibilidades de bioaplicação [16].

1.2.1 Penta-BN

Em 2015, um grupo de cientistas criaram uma nova variante do Carbono 2D com átomos dispostos de forma pentagonal, batizadas por eles de Pentagrafeno [20]. Inspirados nessa estrutura, novas matérias foram criados seguindo o mesmo padrão. Entre essas matérias iremos destacar o Penta-BN que se trata de um material bidimensional composto por átomos de Boro e Nitrogênio, cuja geometria é semelhante aos azulejos pentagonais de Cairo formado totalmente por pentágonos (ver figura 1.4). A célula unitária do Penta-BN é composta por dois átomos de Boro e três de Nitrogênio, que são definidas pelos vetores de rede a_1 e a_2 .

$$a_1 = a(\sqrt{3}, \sqrt{3}) \quad \text{e} \quad a_2 = a(\sqrt{3}, -\sqrt{3}).$$

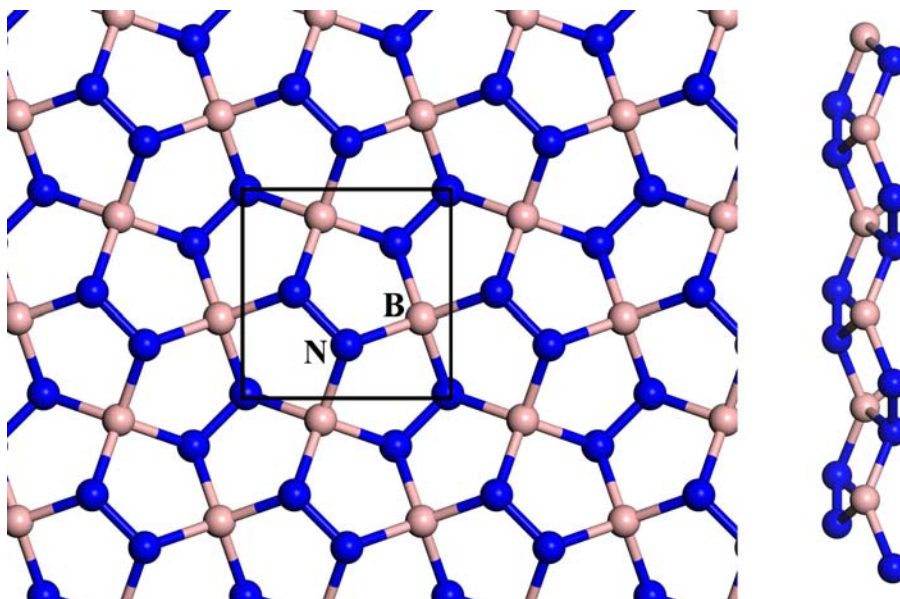


Figura 1.4: Representação da estrutura do Penta-BN. Em destaque no retângulo preto esta a célula unitária e a esquerda a estrutura vista de lado apresentando sua rugosidade.

A estrutura do Penta-BN forma uma folha bidimensional com espessura de $1,26\text{\AA}$ (visão

lateral). Quando vista de cima, mostra todo plano formado por pentágonos irregulares de BN. A partir da vista lateral, observa-se que o Penta-BN não é idealmente planar mais apresenta rugosidade em sua estrutura, apresentando três planos horizontais diferentes. Nesses planos os átomos de Boro formam o plano central, enquanto os planos superiores e inferiores são compostos por átomos de Nitrogênio. Este arranjo de BN apresenta uma estrutura de ligação com hibridização sp^2 e sp^3 . Cujos os átomos de Boro apresentam hibridização sp^3 , e os átomos de Nitrogênio hibridização sp^2 . Nesta dissertação utilizamos a estrutura do Penta-BN para produzirmos as nanofitas e as heteroestruturas estudadas neste trabalho.

1.3 Carbono e suas Formas Alotrópicas

Considerando a diversidade de materiais encontrados na natureza, o carbono se destaca pelas mais variadas aplicações e por apresentar propriedades intrigantes, pertencendo ao grupo 4 da tabela periódica. Este elemento é responsável por diversos compostos de origem inorgânica e orgânica [17]. O nome carbono foi dado por Lavoisier em 1789, que em latim significa "carbo" (carvão). Sendo o sexto elemento da tabela periódica, representado pela letra C, possui massa atômica igual a $12,0107 \pm 0,0008u$ e número atômico 6. Dentre os seis átomos existentes, quatro deles estão na camada de valência, cuja configuração eletrônica é do tipo $1s^2 2s^2 2p^2$, que geralmente resulta em quatro ligações, sendo duas ligações covalentes com dois orbitais $2p$ semi-preenchidos. Quando o estado for excitado, um elétron irá ocupar o orbital $2s$ enquanto três ocuparão o orbital $2p(p_x p_y p_z)$ com configuração $2s^1 2p^3$.

O carbono é um dos elementos mais versáteis na tabela periódica e forma um grande número de formas alotrópicas que vão desde o grafite, diamante, C_{60} fulereno, nanotubo e grafeno (Figura 1.5). Muitas das propriedades dos alótropos de carbono estão profundamente relacionados com os diferentes arranjos atômicos. Existe duas formas alotrópicas do carbono encontradas na natureza (ver figura 1.6), sendo elas o diamante e o grafite. As outras estruturas que conhecemos são criadas experimentalmente a partir da sintetização das formas naturais. Os inúmeros arranjos moleculares entre carbonos se dão pelas propriedades físicas e químicas apresentadas por este elemento, tendo em vista que o carbono pode se apresentar com distintos tipos de hibridização (sp, sp^2, sp^3) uma vez que as propriedades e a geometria

desses alótropos são determinadas pelo número e a natureza das ligações entre os átomos de carbono.

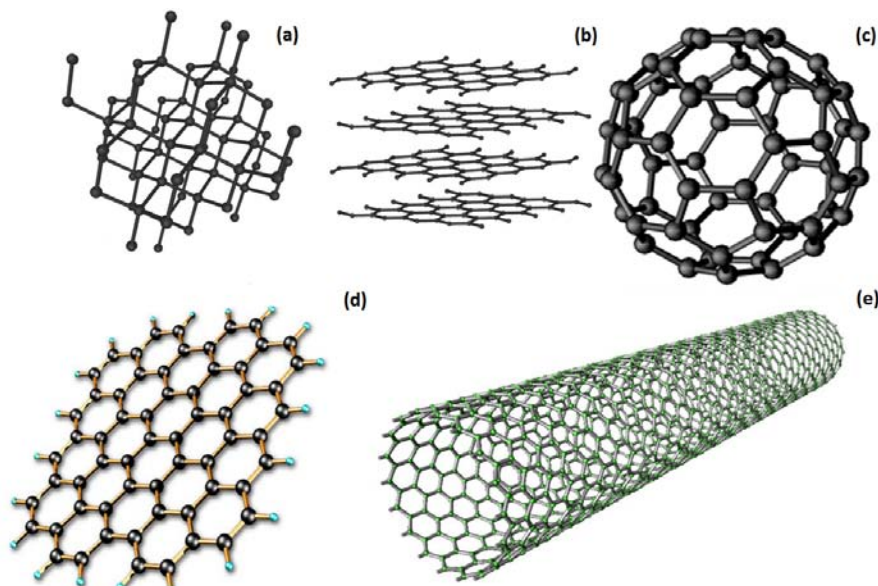


Figura 1.5: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: (a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno; (d) grafeno; (e) nano tubo de carbono.

Os átomos de carbono conseguem se combinar em diferentes formas entre si e com outros átomos, formando diferentes tipos de moléculas graças a capacidade que o carbono possui de formar orbitais híbridos, tendo em vista que a hibridização acontece quando os orbitais subatômicos se ajustam para criação de novos orbitais com menor energia total. Em outras palavras, um orbital é definido como uma região espacial em que um elétron que possui um determinado valor de energia tem uma maior probabilidade de ser encontrado. Assim como no diamante e no grafite, as diversas formas alotrópicas do carbono já produzidas, embora compostas pelo mesmo elemento químico, apresentam características bem particulares.

O diamante é composto inteiramente por átomos de carbono. As ligações existentes no diamante são do tipo covalente, onde cada átomo está ligado a quatro átomos mais próximos (vizinhos), sendo que os quatro elétrons de valência existentes se organizam para fornecer uma hibridização sp^3 . Com essa hibridização, o diamante possui ligações do tipo sigma. Esse tipo de ligação é conhecido por ser muito resistente, o que torna o diamante um material estável e rígido, ou seja, é o mineral mais duro encontrado na natureza, possuindo um alto

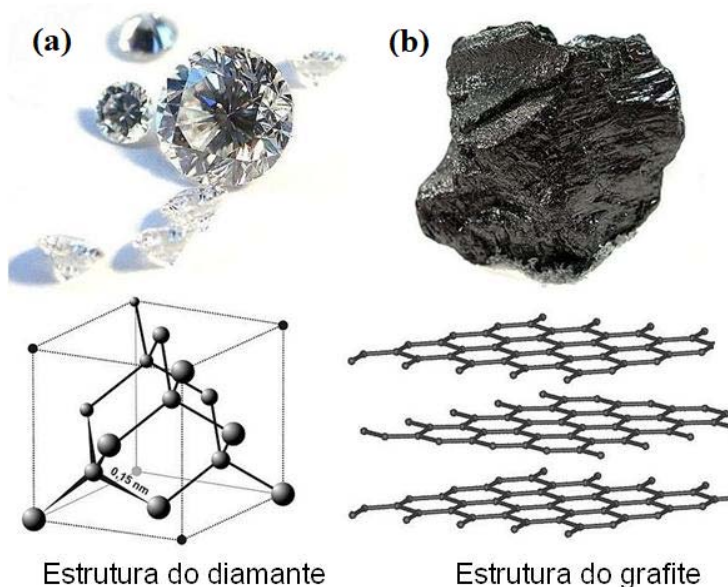


Figura 1.6: (a) Cristal do diamante e sua respectiva Rede de Bravais (FCC), (b) Amostra do grafite e suas estrutura espacial, formada por camadas hexagonais de grafeno.

valor comercial devido seu brilho e transparência. Já o grafite, apresenta uma estrutura mais fraca, devido aos átomos de carbono que estão posicionados nos vértice de uma estrutura hexagonal, que muito se parece com a estrutura dos favos de mel das colmeias de abelhas. Essas estruturas podem ser descritas como o empilhamento de diversas folhas de grafeno umas sobre as outras. Essas folhas são unidas por ligações fracas, também conhecidas como força de Van der Waals. Esse tipo de estrutura molecular apresenta algumas características distintas e com grandes aplicações, entre elas estão o lápis de escrever, lubrificantes, ligas metálicas e etc. Esse empilhamento é formado por folhas (planos) de grafeno, que nada mais é que um alótropo sintético do carbono que apresenta uma estrutura bidimensional (2D) [18, 19].

1.3.1 Pentagrafeno

O Pentagrafeno é um alótropo de carbono 2D com estrutura inteiramente composta por pentágonos, essa estrutura foi proposta em 2015, por um grupo internacional de pesquisadores [20]. Os átomos do Pentagrafeno estão arranjados em uma rede de bravais tetraédrica, com simetria $P - 42_1m$ (grupo espacial número 113) e célula unitária com seis átomos de

carbono (ver figura 1.7). Essa estrutura se assemelha a um padrão pentagonal de azulejos encontrado nas ruas de Cairo, cujo os parâmetros de rede utilizados são $a = b = 3,6$.

Como apresentado anteriormente, o Pentagrafeno possui um rede tetragonal. Os pontos de alta simetria Γ , M e K representados na Figura 1.7 são descrito na tabela 1.1.

Tabela 1.1: Coordenadas dos pontos Γ , K e M da zona de Brillouin.

Pontos	Coordenada
Γ	$(0, 0, 0) \quad \frac{2\pi}{a}$
K	$(0, \frac{1}{2}, 0) \quad \frac{2\pi}{a}$
M	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \quad \frac{2\pi}{a}$

A estrutura de Pentagrafeno possui uma folha bidimensional com espessura de $1,2\text{\AA}$. Vista de cima, mostra que todo o plano é formado inteiramente por pentágonos de carbono. A partir da vista lateral, nota-se que o Pentagrafeno não é idealmente planar, mas oscila fora do plano de uma forma regular e ondulada com uma encurvadura ($0,6\text{\AA}$). Os átomos de carbono com hibridização sp^3 é chamado de C_1 e os com hibridização sp^2 chamados de C_2 (Figura 1.7). Dessa maneira, os átomos estão arranjados em três planos horizontais diferentes, onde os átomos C_1 formam o plano central e dois dos quatro átomos do tipo C_2 formam o plano superior e o plano inferior, produzindo uma distância projetada entre os átomos C1-C2 de $1,55$ e entre os átomos C2-C2 de $1,34$. O ângulo de ligação θ entre C2-C1-C2 é de $134,2^\circ$.

Os estudos realizados com o Pentagrafeno, revelam que esta estrutura se comporta como um semicondutor e apresenta propriedades térmicas estável até cerca de 1.000°C . Recentemente, na ref.[21], os autores mostraram que o Pentagrafeno não pode ser feito experimentalmente e se reestrutura rapidamente em direção ao grafeno. Uma forma de corrigir esse problema seria hidrogenando essa estrutura nos átomos que possuíssem hibridização sp^2 . Gerando uma nova estrutura que foi chamada de Penta-Graphane [22, 23]. Esse novo material faz parte da composição das heteroestruturas presentes neste trabalho.

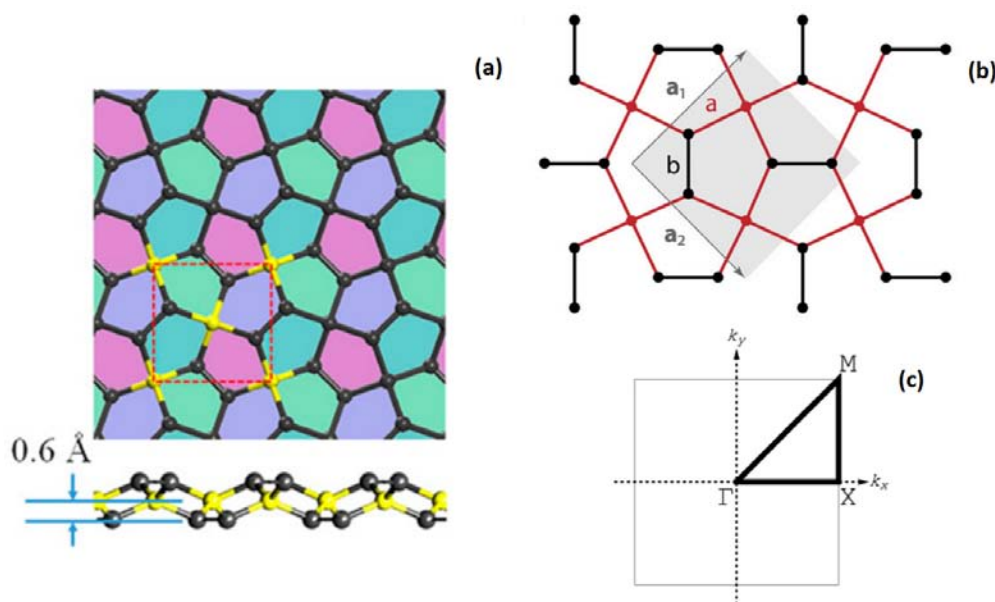


Figura 1.7: Esquema da estrutura cristalina do Pentagrafeno: (a) Vista superior e lateral da configuração eletrônica do Pentagrafeno. A região marcada por linhas tracejadas vermelhas denotam uma célula unitária. (b) Os pontos pretos representam átomos de carbono com hibridização sp^2 (C_2) e os pontos vermelhos representam átomos de carbono com hibridização sp^3 (C_1). Os vetores a_1 e a_2 representam os vetores unitários da rede. (c) Primeira zona de Brillouin e os pontos de alta simetria para uma rede bidimensional tetragonal.

1.4 Motivação e Descrição do trabalho

Tendo em vista, que o Nitreto de Boro apresentar estruturas covalentes similares aos materiais compostos por átomos de Carbono [7]. Essa paridade conduziu pesquisadores e cientistas, investigarem as propriedades e as aplicações que o BN apresentaria [25, 26]. Os estudos mostram que as nanoestruturas compostas por BN apresentam estabilidade química e térmica superiores as nanoestruturas compostas por carbono. Contudo, a principal diferença entre esses dois materiais, diz respeito as propriedades eletrônicas que são bem distintas uma da outra[27].

Nos últimos anos o interesse por materiais compostos por BN, tem aumentado devido grande numero de aplicações que esses materiais podem realizar, principalmente no desenvolvimento de novas nanotecnologias[28]. Diante deste fato, a simulação computacional abre

novas possibilidades no estudo dessas nanoestruturas. Uma vez que, permite uma descrição completa de sistemas que envolvem uma grande quantidade de átomos [29]. Trabalhos recentes realizados com nanofitas de Pentagrafeno, revelaram que diferentes mudanças provocadas nas bordas destas estruturas, lhe garantiram propriedades eletrônicas e magnéticas exclusivas [72]. Inspirado nestes resultados, realizamos uma investigação através de cálculos teóricos sobre as nanofitas de Penta-BN, buscando compreender os efeitos que as diferentes combinações de bordas provocam nessas estruturas.

Estudos envolvendo estruturas híbridas têm se tornado cada vez mais comuns, principalmente trabalhos envolvendo heteroestruturas compostas por Carbono e BN. Um recente estudo realizado com heteroestruturas laterais de nitreto de boro e grafeno/ hexagonal revelam que as interfaces apresentam impactos significativos em suas propriedades eletrônicas [24]. Diante deste resultado, realizamos uma investigação a respeito das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, considerando possíveis configurações de interfaces entre os dois materiais. Os resultados obtidos utilizando cálculos teóricos nos ajudaram a compreender os efeitos que as interfaces provocam no material. Assim, poderemos escolher baseados nos resultados a melhor combinação de interface a ser utilizada na produção de dispositivos.

Para a realização deste trabalho foi necessário entendermos alguns temas, tais como: Teoria do Funcional da Densidade (DFT), aproximações para o potencial de troca-correlação e entendermos os compostos formados por Nitreto de Boro. Pensando nisto, organizamos essa dissertação da seguinte maneira:

No segundo capítulo, apresentamos a fundamentação teórica e os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, realizando uma descrição da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para fundamentar os cálculos aqui realizados. Essa descrição se faz necessária, por termos interesse de executar simulações computacionais para as nanofitas de Penta-BN e para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, utilizando os cálculos de primeiros princípios, realizados com DFT. Em seguida, abordaremos sobre as aproximações para o funcional de troca e correlação, visto que, Kohn e Sham consideraram que sistema de partículas interagentes deveriam ser substituído por outro sistema de partículas não-interagentes. Assim a interação eletrônica é introduzida através do funcional de

troca e correlação. As aproximações que podem ser realizadas através da Aproximação da Densidade Local (LDA) ou pela Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

O capítulo terceiro contém os resultados dos cálculos teóricos realizado para as nanofita de Penta-BN com bordas hidrogenadas, contendo a apresentação da otimização de geometria, energia de ligação, estrutura de banda e densidade de estado para o spin-up (down), densidade de spin para as nanofitas e as propriedades ópticas (função dielétrica e absorção). Para a realização dos cálculos, consideramos um conjunto de bases de ondas planas numa metodologia pseudopotencial para se obter um arranjo atômico de menor energia. Os resultados apontam para dois comportamentos eletrônico diferentes: metálico e semicondutor, dependendo da borda utilizada na construção da fita, além de apontar comportamentos magnéticos no material.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados dos cálculos de primeiros princípios para um conjunto de doze diferentes heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane. Descrevendo a metodologia utilizada para a realização deste trabalho, que apresenta como resultados a estrutura de banda e densidade eletrônica de estados para o spin-up (down), a função dielétrica e as propriedades de absorção óptica. Os resultados mostram que os materiais apresentam características semelhantes a materiais isolantes e condutores, além de apontar comportamento magnético em suas estruturas.

Finalmente, o ultimo capítulo, apresenta as conclusões dos trabalhos realizados nesta dissertação e as perspectivas futuras para novos trabalhos.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

O desenvolvimento da Mecânica Quântica iniciou-se a partir da equação proposta por Schrödinger em 1926. Esta equação é responsável por descrever toda a dinâmica dos sistemas quânticos, seja ela uma molécula, átomo ou um sólido. Entretanto, ao se trabalhar com sistemas mais complexos que envolvem muitos corpos, não conseguimos obter soluções analíticas, tendo que recorrer a soluções numéricas aproximadas, que para alguns casos podem ser computacionalmente inviáveis.

Os sistemas que envolvem muitos corpos, são comuns na descrição de sólidos cristalinos formados por n elétrons e N núcleos. Para solucionar esse tipo de problema é necessário fazer algumas simplificações, entre elas a aproximação de Born-Oppenheimer (adiabática), que realiza o desacoplamento do movimento eletrônico dos núcleos e dos elétrons. Essa aproximação se baseia na diferença entre as massas eletrônicas e nucleares, tendo em vista que quase toda a massa do átomo se concentra em seu núcleo. Dessa maneira, o elétron consegue se movimentar em alta velocidade em comparação com o núcleo, devido sua massa ser bem inferior [30]. Ao considerarmos um sistema de referencial inercial fixo, cujo o núcleo se encontra estático, dizemos que, o operador energia cinética é zero e a energia potencial entre os núcleos (repulsiva) se torna uma constante.

Esse fato possibilita a separação da função de onda em dois termos, um que esta re-

lacionado ao movimento nuclear e o outro ao movimento eletrônico do sistema. Podemos escrever a função de onda total como um produto dessas funções:

$$\psi(\hat{R}, \hat{r}) = \psi_e(\hat{R}, \hat{r})\psi_n(\hat{R}). \quad (2.1)$$

Utilizando a aproximação de Bohr-Oppenheimer nos cálculos da estrutura eletrônica, poderemos desconsiderar os termos cruzados que surgirem, ocasionando o desacoplamento entre os sistemas (eletrônico e nuclear). Sendo assim, os termos do hamiltoniano total serão divididos em um hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e e um hamiltoniano nuclear \hat{H}_n .

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn}, \quad (2.2)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.3)$$

no qual, a interação elétron-núcleo é chamada de potencial externo (V_{EXT}).

Logo, podemos escrever as auto-energias para cada sistema separadamente:

$$\hat{H}_e \Psi_e(\hat{R}, \hat{r}) = E_e \Psi_e(\hat{R}, \hat{r}) \quad \hat{H}_n \Psi_n(\hat{R}) = E_n \Psi_n(\hat{R}) \quad (2.4)$$

No entanto, para obtermos a solução da equação eletrônica de Schrödinger é necessário adotar métodos aproximados, que consiga resolver os termos acoplados correspondente as interações elétron-elétron. Entre os diversos métodos existentes, o método de Hartree-Fock é capaz de fornecer uma boa solução para problemas multieletrônicos [31], partindo da aproximação de partículas independentes, com o intuito de reduzir o problema para um caso monoelétrônico, ficando submetido ao campo médio produzido pelos demais elétrons [32].

Outro método utilizado para estudo de estruturas eletrônicas em sólidos, é a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que teve como precursor a aproximação proposta por Thomas-Fermi (TF), em 1927, se tornando o primeiro modelo capaz de calcular a energia cinética total de um sistema de elétrons através do funcional da densidade [33], fazendo uso de considerações estatísticas capazes de determinar a distribuição eletrônica nos átomos. Com isso, observou-se algumas limitações na aproximação de TF, por ser aplicado apenas em sistemas eletrônicos homogêneos.

O formalismo utilizado no DFT foi determinado por dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn. Esses teoremas serão descritos a seguir.

2.1.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em um artigo publicado em 1964 [34], Hohenberg e Kohn (HK) lançaram a base da moderna teoria do funcional da densidade, apoiada em dois teoremas fundamentais que estabelecem que, para as moléculas que possuem estados fundamentais não degenerados, a função de onda, a energia do estado fundamental e as demais propriedades são determinadas pela densidade eletrônica. Ainda nesta seção, é realizada uma discussão sobre o método de Thomas-Fermi e suas limitações.

Tais teoremas podem ser utilizado para alguns sistemas multieletrônicos com núcleos fixos, submetidos a um potenciais $V_{EXT}(r)$, no qual representa um hamiltoniano do seguinte tipo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{EXT}(r) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.5)$$

Contudo, ao se utilizar um sistema de núcleos fixos, fazemos com que as coordenadas nucleares deixem de ser observáveis, e a energia potencial $V_{EXT}(r)$ passar a depender exclusivamente das coordenadas eletrônicas do sistema. Uma vez estabelecido o potencial externo e o número de elétrons do sistema, conseguimos determinar a função de onda e a energia da molécula ao solucionarmos a equação de Schrödinger.

De forma conjunta, Hohenberg e Kohn mostraram que a densidade de probabilidade eletrônica poderia ser utilizada no lugar do potencial como uma variável fundamental [35], permitindo que o potencial externo seja determinado univocamente pela densidade eletrônica. Desta maneira, uma vez que se conhece a densidade, é possível obter todas as propriedades eletrônicas do sistema, assim como, a energia do estado fundamental para qualquer sistema molecular. Deste modo, podemos dizer que a densidade eletrônica carrega todas as informações que possam descrever o sistema.

A densidade eletrônica é definida pela seguinte expressão:

$$\rho^e(r) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_2 dr_3 \dots dr_N, \quad (2.6)$$

sendo $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ o termo que representa a solução do estado fundamental do operador hamiltoniano. Uma condição essencial para a densidade eletrônica é que a integral realizada em todo o espaço deva fornecer o número de elétrons no sistema.

Portanto, a energia do estado fundamental E_0 é representada por:

$$E_0 = \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.7)$$

Separando o potencial externo em um funcional da densidade eletrônica, a energia do estado fundamental é definida da seguinte forma:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \int \rho^e(r) V_{EXT}(r) dr, \quad (2.8)$$

onde, ψ é a função de onda, \hat{T} o operador energia cinética, \hat{V} o operador energia potencial, $\rho^e(r)$ a densidade eletrônica e $V_{EXT}(r)$ o potencia externo.

Desse modo, o numero total de elétrons do sistema (N), e o potencial externo no qual os elétrons se movem, definem o sistema multieletrônico [36].

O primeiro teorema, enunciado por Hohenberg e Kohn, é:

Teorema 01. *O potencia externo $V_{EXT}(r)$ que age sobre um sistema de partículas interagentes é determinado univocamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho^e(r)$, (a menos de uma contante).*

Para provarmos o primeiro teorema, consideremos dois potenciais externos distintos V_{EXT} e V'_{EXT} , que difiram entre sí por um fator que não é constante, mas que possuem a mesma densidade eletrônica $\rho^e(r)$, ligada ao estado fundamental não-degenerado para N elétrons, nos fornecendo duas funções de onda distintas Ψ e Ψ' e dois hamiltonianos \hat{H} e \hat{H}' que divergem unicamente no potencial externo.

Tomando o operador hamiltoniano \hat{H} atuando na função de onda Ψ' , e usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz [37], temos:

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \\ E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle. \end{aligned}$$

Assim, temos:

$$\begin{aligned}
E_0 &< E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + V_{EXT} - \hat{T}_e - \hat{V}_{ee} - V'_{EXT} | \Psi' \rangle = \\
&= E'_0 + \langle \Psi' | V_{EXT} - V'_{EXT} | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho^e(r) \{V_{EXT} - V'_{EXT}\} dr. \\
E_0 &< E'_0 + \int \rho^e(r) \{V_{EXT} - V'_{EXT}\} dr
\end{aligned} \tag{2.9}$$

Fazendo uma permutação, e realizando os mesmos procedimentos acima, obtemos que:

$$E'_0 < E_0 + \int \rho^e(r) \{V'_{EXT} - V_{EXT}\} dr \tag{2.10}$$

Efetuando a soma entre a equação (2.8) e (2.9), temos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \tag{2.11}$$

A equação 2.10 é inconsistente, isto se deve ao fato de considerarmos dois potenciais distintos, mas submetidos a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental. Fazendo uma relação entre o potencial e a densidade, é possível escrever a energia em função de um único funcional da densidade eletrônica [35]:

$$E_0 = E_v[\rho^e(r)]. \tag{2.12}$$

De acordo com o teorema, agora é possível definir a energia total no estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica, ou seja;

$$E[\rho^e(r)] = T[\rho^e(r)] + V_{ne}[\rho^e(r)] + V_{ee}[\rho^e(r)]. \tag{2.13}$$

Aplicando o operador energia potencial \hat{V}_{ne} a densidade eletrônica, teremos que;

$$V_{ne}[\rho^e(r)] = \int \rho^e(r) V_{EXT}(r) dr. \tag{2.14}$$

Logo

$$\begin{aligned}
E[\rho^e(r)] &= T[\rho^e(r)] + V_{ee}[\rho^e(r)] + \int \rho^e(r) V_{EXT}(r) dr = \\
&= F_{HK}[\rho^e(r)] + \int \rho^e(r) V_{EXT}(r) dr,
\end{aligned} \tag{2.15}$$

sendo $E[\rho^e(r)]$ a energia total do sistema, $T[\rho^e(r)]$ a energia cinética e $V[\rho^e(r)]$ a energia potencia de interação elétron-elétron. Já no funcional $F_{HK}[\rho^e(r)]$ (conhecido como funcional de Hohenberg e Kohn), está contido todas as energias internas, potenciais e cinéticas das interações eletrônicas.

Deve-se perceber que a densidade do estado fundamental determina unicamente o operador Hamiltoniano, que descreve todos os estados do sistema, seja o fundamental ou excitados. Desse modo, todas as propriedades de todos os estados são determinadas explicitamente pela densidade do estado fundamental. A seguir, veremos que o motivo pela qual a teoria do funcional da densidade é usualmente chamada de teoria do estado fundamental é uma consequência do segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Em contrapartida, só a densidade eletrônica do estado fundamental possui informações sobre as posições nucleares e suas cargas, possibilitando o detalhamento da densidade para o potencial externo.

Teorema 02. *Pode ser definido um funcional universal para a energia $E(\rho^e)$, em termos da densidade eletrônica $\rho^e(r)$ e, para um dado potencial externo $V_{EXT}(r)$, esse funcional tem um mínimo global na densidade exata do estado fundamental $\rho_0^e(r)$.*

De acordo com o segundo teorema, a energia do estado fundamental equivale ao mínimo do funcional de energia. Portanto, se existir densidades diferentes $\rho'^e(r) \neq \rho^e(r)$ acarretará a uma energia maior do que a energia encontrada no estado fundamental:

$$E[\rho^e(r)] \leq E[\rho'^e(r)]. \quad (2.16)$$

O chamado funcional universal, é composto a partir do valor esperado da soma da energia cinética \hat{T} e o operador repulsão elétron-elétron \hat{V}_{ee} com a função de onda do estado fundamental Ψ relacionada com a densidade $\rho'^e(r)$. Usando o princípio variacional para a função de onda, prova-se que a densidade que deve ser usada é aquela que minimiza o funcional da energia;

$$F_{HK}[\rho^e(r)] = T_e[\rho^e(r)] + V_{ee}[\rho^e(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (2.17)$$

Essa equação é conhecida como Funcional de Hohenberg-Kohn. Uma vez que este funcional fosse conhecido, seria capaz de solucionar a equação de Schrödinger. Ou seja, servirá para solucionar problemas mais simples, que envolvesse poucos átomos, ou sistemas extremamente complicados com números de átomos imensos[35]. Apesar disso, até o momento

não foi encontrada a forma exata deste funcional [29]. Apesar disso, podemos extrair o termo de Coulomb clássico $J[\rho^e(r)]$ da energia potencial resultante [43, 3],

$$V_{ee}[\rho^e(r)] = \underbrace{\frac{1}{2} \int \frac{\rho^e(r)\rho^e(r')}{|r-r'|} dx dx'}_{J[\rho^e(r)]} + E_{NC}[\rho^e(r)] = J[\rho^e(r)] + E_{NC}[\rho^e(r)]. \quad (2.18)$$

no qual, $E_{NC}[\rho^e(r)]$ é a contribuição não-clássica da interação eletrônica, que compreende todos os efeitos de correção da auto-interação, correlações de troca e correlações de Coulomb (eletrônicas). Uma que, o grande desafio do DFT é estabelecer $E_{NC}[\rho^e(r)]$ juntamente com $T_e[\rho^e(r)]$.

Considerando um sistema com a densidade no estado fundamental $\rho^e(r)$ equivalendo ao potencial externo V_{EXT} . O funcional de energia de Hohenberg-Kohn é idêntico ao valor esperado do hamiltoniano para um dado estado fundamental, cuja função de onda é Ψ

$$E_0 = E_{HK}[\rho^e(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.19)$$

Para o caso de uma densidade diferente, $\rho'^e(r)$, também teríamos sua função de onda correspondente Ψ' . Neste caso, a energia E'_0 seria maior que E_0 , logo

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E'_0. \quad (2.20)$$

isso mostra que, em qualquer tentativa de densidade $\rho'^e(r)$, desde que a mesma possa ser considerada uma densidade válida, a energia total retirado do funcional (equação 2.14) deverá ser sempre maior que a energia do estado fundamental.

Realizando uma análise do que foi discutido até o momento, percebemos que os teoremas de Hohenberg-Kohn podem ser utilizados para diversos tipos de partículas, apesar de ser um método que apresenta limitações, referente a energia do estado fundamental, uma vez, que as propriedades que nos fornece a menor energia do sistema é explicitamente utilizada. Dessa maneira, é inviável utilizarmos esse método nos problemas em que precisamos determinar energias e propriedades dos estados eletronicamente excitados. Por este motivo que o DFT é uma teoria exata apenas no que diz respeito ao estado fundamental.

2.1.2 Métodos de Kohn-Shan

O método desenvolvido por W. Kohn e seu aluno L. J. Sham lhes redederam a publicação de um importante artigo [5], dando continuidade aos estudos de Hohenberg e Kohn. Em seu trabalho, Kohn e Sham apresentaram um conjunto de equações que ficou conhecido posteriormente como equações de Kohn-Sham. Eles consideraram que um sistema de partículas interagentes seja substituído por outro sistema de partículas não-interagentes, composto por N_e elétrons, sujeitas a um eventual potencial que produz as condições de um sistema interagente [33]. Contudo, boa parte da energia cinética poderia ser calculada com boa aproximação.

As aproximações realizadas com base nas equações de Kohn-Sham, tem se mostrado bastante eficazes para a maioria dos cálculos de primeiro princípios (Ab initio), de sistemas moleculares complexos e das propriedades física da matéria. Neste caso, o funcional de troca-correlação pode-se produzir através de duas aproximações básicas, que são

- LDA - Aproximação da Densidade Local;
- GGA - Aproximação do Gradiente Generalizado.

Contudo, essas aproximações apresentam problemas para alguns casos em que o sistema aponta elétrons fortemente correlacionados. Apesar da relevância em se construir um funcional mais eficaz que solucione tais problemas, essas aproximações permitem o cálculo de propriedades de estruturas eletrônicas para tipos de sistemas, com uma certa precisão, evocando que todos os métodos utilizados nos cálculos de propriedades eletrônicas enfrentam problemas na hora de resolver sistemas multi-eletrônicos fortemente correlacionados [29].

Para compreendermos com mais clareza as ideias de Kohn e Sham, será necessário revisar o determinante de Slater tratado no método de Hartree-Fock (HF). Sendo ϕ_i os orbitais de HF, o determinante de Slater se apresenta como uma função de onda de N elétrons. E para o caso fictício de N elétrons não-interagentes, o determinante atua como uma função de onda exata desse sistema.

Para se construir um suposto determinante para um sistema de partículas não-interagentes, que ficam sujeitas a um potencial efetivo V_{HF} , cada elétron será representado

por uma função, onde a energia cinética é expressa da seguinte forma:

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (2.21)$$

Tendo em vista, que as funções de onda para o sistema de férmios não-interagentes são determinadas pelo determinante de Slater, iremos definir através do hamiltoniano o sistema de referencial não-interagente, ou seja, que não ocorre interação do tipo elétron-elétron. Podemos escrever o potencial efetivo $V(r)$ da seguinte forma:

$$\hat{H}_s = \frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_S(r_i) \quad (2.22)$$

A equação (2.21) é válida para o caso em que o hamiltoniano não depende de nenhuma interação do tipo elétron-elétron, visto que a densidade eletrônica do estado fundamental é precisamente igual a $\rho^e(r)$. Logo a função de onda exata do estado fundamental é representada pelo determinante de Slater:

$$\Phi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_n) & \phi_2(\vec{x}_n) & \cdots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix}, \quad (2.23)$$

onde os ϕ_i são os N orbitais, determinados por

$$f^{\hat{K}S} \phi_i = \epsilon_i \phi_i, \quad (2.24)$$

onde o operador de Kohn-Sham $f^{\hat{H}S}$ é dado por

$$f^{\hat{K}S} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_S(r_i). \quad (2.25)$$

A equação (2.24) é conhecida por orbitais de KS, que trata da relação de um sistema real com o fictício, determinado pela escolha do potencial efetivo $V_s(\vec{r})$; de maneira que a densidade resultante do somatório do módulo quadrado das funções dos orbitais ϕ_i deva ser igual a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema real de elétrons interagentes [38], ou seja.

$$\rho_S^e(r) = \sum_{i=1}^N \sum_s |\phi_i(r, S)|^2 = \rho_0^e(r) \quad (2.26)$$

Com a finalidade de encontrar uma maneira de representar a energia cinética que melhor descreva o sistema referencial não-interagente, Kohn e Sham calcularam a energia de forma aproximada, com o intuito de alcançar um valor mais próximo possível do valor exato. A expressão sugerida para calcular a energia cinética exata para um sistema referencial não-interagente, mantendo-se a mesma densidade usada no sistema real, é

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle. \quad (2.27)$$

De modo geral, a energia cinética de um sistemas referencial não-interagente é diferente da energia cinética real do sistema interagente, até mesmo quando os sistemas possuem a mesma densidade eletrônica, ou seja $T_s \neq T$. Por essa razão Kohn e Sham apresentaram a seguinte separação do funcional $F_{HK}(\rho^e)$, como:

$$F_{HK}[\rho^e(r)] = T_S[\rho^e(r)] + J[\rho^e(r)] + E_{XC}[\rho^e(r)], \quad (2.28)$$

onde E_{XC} é chamada de Energia de Troca e correlação, que será representada da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{XC}[\rho^e(r)] &= (T[\rho^e] - T_S[\rho^e]) + (E_{ee}[\rho^e] - J[\rho^e]) \\ &= T_C[\rho^e] + E_{ncl}[\rho^e]. \end{aligned} \quad (2.29)$$

Nesta equação (2.28), esta presente todos os termos desconhecidos que não podem ser calculados exatamente. Analisando essa equação é possível notar que a parte residual da energia cinética esta incluída em $T_C[\rho^e]$ e adicionada as contribuições eletrostáticas não-clássica para produzir o termo de troca e correlação, tendo em vista, que E_{XC} se trata do funcional que possui todos os termos desconhecidos, ou seja, toda a parte que não é possível expressar explicitamente como funcional exato. Além do mais, é observável que $T_S[\rho^e]$ é um funcional que não depende explicitamente da densidade, e sim dos orbitais de Kohn-Sham.

É necessário definir o potencial V_S de maneira que descreva a mesma densidade do sistema real. Para isto, é preciso que V_S proporcione um determinante de Slater. Esse problema será resolvido ao descrever a expressão da energia cinética do sistema interagente

em termos da equação 2.27, que fornece

$$\begin{aligned} E[\rho^e(r)] &= F_{HK}[\rho^e(r)] + V_{ext}[\rho^e(r)] \\ &= T_S[\rho^e(r)] + J[\rho^e(r)] + E_{XC}[\rho^e(r)] + V_{ext}[\rho^e(r)]. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Evidenciando os termos e utilizando a equação 2.25, temos que;

$$\begin{aligned} E[\rho^e(r)] &= T_S[\rho^e(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho^e(r)\rho^e(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho^e(r)] + \int \rho^e(r)V dr \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\phi_i(r)|^2 |\phi_j(r')|^2}{|r-r'|} dr dr' + \\ &+ E_{XC}[\rho^e(r)] - \sum_i^N \int \sum_A^Z \frac{Z_A}{|r_i - R_A|} |\phi(r)|^2 dr. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Para encontrar os orbitais ϕ_i que possuam a menor energia com o vínculo $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$, utilizaremos o princípio variacional, obtemos que

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r_i) - \sum_A^Z \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \right) \right] \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (2.32)$$

Simplificando;

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad , i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.33)$$

O resultado obtido nesta última expressão é parecido com os alcançados para sistemas não-interagentes. Observa-se a semelhança entre ambas expressões. No caso em que o potencial efetivo $V_{ef}(r)$ foi idêntico ao potencial de Kohn-Sham $V_S(r)$ teremos;

$$V_S(r) = V_{eff}(r) = \int \frac{\rho^e(r')}{|r-r'|} dr' + V_{XC}(r) - \sum_A^Z \frac{Z_A}{|r_1 - R_A|} \quad (2.34)$$

ou

$$V_S(r) = V_{eff}(r) = V_{Hartree}(r') + V_{XC}(r) - V_{ext}, \quad (2.35)$$

onde V_{XC} é o termo de troca e correlação, derivado da energia de troca e correlação. $V_{Hartree}$ é um funcional de densidade eletrônica referente ao campo médio sentido pelos elétrons.

Portanto

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n}, \quad (2.36)$$

no qual, V_{ext} é o potencial de atração entre o núcleo e o elétron.

Uma vez que se conhecesse a forma exata de E_{XC} e V_{XC} , a energia exata do sistema pode ser determinada [38]. Portanto, as equações de KS são resolvidas de maneira auto-consistente, uma vez que o potencial V_G depende da densidade eletrônica (ver figura 2.1). No processo auto-consistente, assumimos inicialmente uma densidade eletrônica e calculamos o potencial efetivo para em seguida resolver a equação 2.32 e obter uma nova densidade. Uma vez iniciado esse ciclo auto-consistente, o programa irá repeti-lo inúmeras vezes até atingir o critério de convergência estabelecido pelo usuário [39].

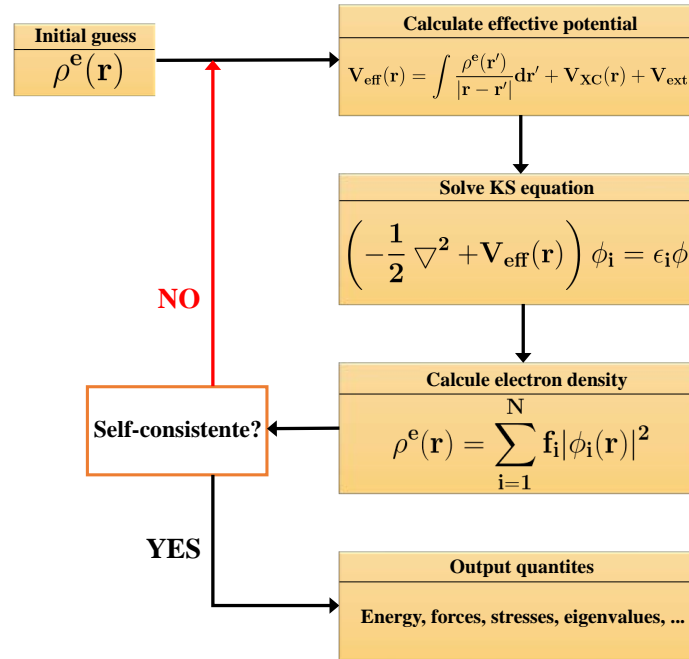


Figura 2.1: Representação do ciclo de auto-consistência para solução da equação de Kohn-Sham. [29]

2.1.3 Funcionais de Troca e Correlação

Um dos grandes desafios descoberto no método de Kohn-Sham, é encontrar um funcional que estabeleça os termos de troca e correlação, uma vez que o mesmo é desconhecido. No intuito de encontrar uma solução para esse problema, algumas aproximações foram sugeridas na literatura [40]. A energia de troca e correlação $\varepsilon_{EX}(\rho^e)$ contém as seguintes componentes:

- Energia cinética de correlação - Diferença entre a energia cinética real e a do sistema de referência;
- Energia de troca - Surge da antissimetria do sistema;
- Energia de correlação coulombiana - Esta ligada a repulsão entre os elétrons;
- Energia de correção de auto-interação - Relaciona-se ao fato, da expressão clássica para a energia de repulsão de uma nuvem eletrônica, considerar a interação de um elétron com a distribuição de carga criado por ele próprio.

2.1.4 A Aproximação da Densidade Local (Local Density Approximation - LDA)

Com a publicação de seu artigo, Kohn e Sham [5] sugeriram a ideia, de que, para cada pequeno volume de um sistema eletrônico, a densidade de carga deverá ser constante em seu interior. Dessa forma, dizemos que esses volumes contribuem com energia de troca e correlação idêntica a de um gás de elétrons uniforme que possuam o mesmo volume e densidade.

Considerando que a aproximação da densidade local (LDA) é a forma mais simples de aproximação para o funcional de troca e correlação, e que esta aproximação é válida para sistema em que ρ^e é extremamente lento, a energia $E_{EX}[\rho^e]$ é representada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho^e(r)] = \int \rho^e(r) \varepsilon_{XC}(\rho^e(r)) dr. \quad (2.37)$$

sendo ε_{XC}^{LDA} a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo, com densidade ρ^e . Na aproximação LDA essa energia contém dois termos, sendo o primeiro referente ao termo de troca $\varepsilon_X(\rho^e(r))$ e o segundo de correlação $\varepsilon_C(\rho^e(r))$ [40].

Vários autores buscaram encontrar uma parametrização para tais funcionais, que fossem capazes de moldar os problemas para que se obtivesse resultados mais próximos dos experimentais. Até que Perdew e Zunger [41] conseguiram parametrizar resultados numéricos feitos por simulação de Monte Carlo para um gás de elétrons homogêneo, que haviam sido publicado por Ceperley e Alderb [42]. Os resultados encontrados foram representados

por uma fórmula analítica bastante simples:

$$\varepsilon_{XC}(\rho^e(r)) = \varepsilon_X(\rho^e(r)) + \varepsilon_C(\rho^e(r)), \quad (2.38)$$

onde

$$\varepsilon_X(\rho^e(r)) = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2\rho^e(r))^{1/3}. \quad (2.39)$$

Para a parte de correlação $\varepsilon_C(\rho^e(r))$, temos

$$\varepsilon_C(\rho^e(r)) = \begin{cases} -1432/(1 + 1.9529r_s^{1/2} + 0.3334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311 \ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020R_s \ln r_s & r_s < 1. \end{cases} \quad (2.40)$$

Como r_s se trata do raio de Wigner-Seitz, o mesmo foi inserido na aproximação usada no termo de correlação por meio das parametrizações já citadas, sendo utilizada com o intuito de diminuir o custo computacional, uma vez que r_s é compreendida como sendo a distância média de duas partículas (elétrons) no sistema auxiliar [29]. Assim,

$$\rho^e(r) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.41)$$

Contudo, essa aproximação não é adequada para se descrever sistemas reais, uma vez que nesse tipo de sistema a densidade eletrônica não é uniforme, ou seja, pode variar ligeiramente. Por outro lado, quando a utilizamos na obtenção de algum resultados, como a estrutura de banda e as energias totais em metais e isolantes, conseguimos resultados satisfatórios se comparados com dados experimentais.

Outra aproximação bem conhecida por sua semelhança ao LDA, apesar de ser considerada superior por apresentar resultados mais confiáveis, se chama Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA)[39]. Essa aproximação é capaz de considerar a polarização de spin, permitindo a probabilidade de diferentes orbitais espaciais para elétrons que possuam spins diferentes [43]. Uma vez inserida nos métodos computacionais, possibilitamos a execução de diferentes spins em sistemas que contenham camadas abertas (correspondente ao método UHF) [40].

A energia de correlação na aproximação LSDA é dada pela soma das densidades de spins(contribuições) α e β . Já a energia de troca $E_X(\rho^e(r))$ é produzida a partir das contribuições dos elétrons que possuem o mesmo spin. Logo,

$$E_X(\rho^e(r)) = E_X^\alpha[\rho_\alpha^e(r)] + E_X^\beta[\rho_\beta^e(r)]. \quad (2.42)$$

Assim,

$$E_C(\rho^e(r)) = E_C^{\alpha\alpha}[\rho_\alpha^e(r)] + E_C^{\beta\beta}[\rho_\beta^e(r)] + E_C^{\alpha\beta}[\rho_\alpha^e(r)\rho_\beta^e(r)]. \quad (2.43)$$

Sabendo que a simultaneidade entre os elétrons que se encontram com os spins paralelos é diferente da simultaneidade dos elétrons de spin anti-paralelo, os termos de trocas para sistemas que contenham camadas fechadas e densidades iguais para os dois tipos de spins são representados por

$$E_X^{LDA}(\rho^e(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho^e(r)]^{4/3} dr. \quad (2.44)$$

Logo

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho^e(r)) \equiv \varepsilon_X(\rho^e(r)) = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 \rho^e(r))^{1/3}. \quad (2.45)$$

Quando temos um caso que envolve elétrons de mesmo spin, utilizaremos a aproximação LDA ao invés de usarmos LSDA. Isso acontece porque estamos trabalhando com elétrons que possuem a mesma densidade de spin, devendo ser tratado como um gás homogêneo. Anteriormente tratamos do caso em que as camadas atômicas se encontravam fechadas. Agora iremos considerar o caso oposto, onde as camadas se encontram abertas[44], ocasionando resultados mais confiáveis ao utilizarmos a aproximação LSDA. Desse modo, podemos escrever a energia de troca e correlação da seguinte maneira

$$E_X^{LSDA}(\rho^e(r)) = 2^{1/3} \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho_\alpha^e(r)]^{4/3} [\rho_\beta^e(r)]^{4/3} dr \right] \quad (2.46)$$

e

$$\varepsilon_X^{LSDA}(\rho^e(r)) = 2^{1/3} \left[-\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho_\alpha^e + \rho_\beta^e]^{1/3} \right]. \quad (2.47)$$

Nota-se que, assim como a energia, o funcional também apresentará dependência dos dois spins ρ_α^e e ρ_β^e .

2.1.5 Aproximação do Gradiente Generalizado - GGA

Mudanças significativas aconteceram no início dos anos oitenta, quando sucedidas extensões para aproximação puramente local acabaram sendo desenvolvidas, resultando em melhores abordagens na aproximação LDA e LSDA. Os primeiros passos dados nesta direção, foram dados quando adotaram a ideia de não utilizar apenas as informações a respeito

da densidade $\rho^e(r)$ em um dado ponto, mas acrescentar informações sobre o gradiente da densidade eletrônica ($\nabla\rho^e(r)$), com o intuito de explicar a não homogeneidade da densidade real dos elétrons [45]. Quando adicionamos $\nabla\rho^e(r)$ no integrando da equação da energia E_{EX} , ela deixa de ser constante, e sua variação passa a ser descrita pelo gradiente presente na função característica de troca e correlação[43]. Esse passos são realizados no que chamamos de aproximação do gradiente generalizado (GGA), de modo que

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r)] = \int f(\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r), \nabla\rho_\alpha^e(r), \nabla\rho_\beta^e(r)) dr, \quad (2.48)$$

sendo f uma função das densidades de spin e seus respectivos gradientes.

Algumas vezes os funcionais corrigidos pelo gradiente recebem o nome de “não-locais”, apesar de não parecer muito apropriado para o caso. Na prática, a energia de troca e correlação E_{XC}^{GGA} é geralmente dividida e tratada separadamente a parte de troca e correlação;

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.49)$$

Para o desenvolvimento dos funcionais de troca e correlação GGA, são utilizados considerações teóricas, baseadas no comportamento do qual se espera em funcionais existentes (apesar de desconhecidos) E_x e E_C em várias condições limite, simultaneamente com uso de algumas considerações empírica [43].

Os funcionais mais utilizados no GGA, são:

- Funcional de Perdew e Wang (1986), denominado por PW86 ou PWx86 [46];
- Funcional de Becke (1986), designado por B88, Bx88m Becke88 ou B [47];
- Funcional de Perdew e Wang (1991), denotado por PWx91[48, 49, 50];
- Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), chamado por PBE [48, 51];
- Funcional de Lee, Young e Parr (1988,1993), recebem o nome de LYP [52, 53].

No funcional PBE, tratamos de uma função numérica semilocal não-empírica, logo

$$f_x(s) \equiv f_x^{PBE}(s),$$

assim,

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \mu s^2/k}, \quad (2.50)$$

sendo $\mu = 0,21951$, e $k = 0,804$ e s é representado por $s = |\nabla \rho^e(r)|/2K_F\rho^e(r)$. Contudo a energia do termo de correlação E_C^{PBE} é determinada da seguinte maneira:

$$E_C^{PBE}[\rho_\alpha^e(r), \rho_\beta^e(r)] = \int \rho^e \{ \varepsilon_c(r_s, \varsigma) + H^{PBE}(r_s, \varsigma, t) \} dr, \quad (2.51)$$

tal que

$$r_s = (3/4\pi\rho^e(r))^{1/3}, \quad (2.52)$$

$$\varsigma = (\rho_\alpha^e - \rho_\beta^e) / \rho^e, \quad (2.53)$$

$$t = |\nabla \rho^e(r)|/2K_s\phi\rho^e, \quad (2.54)$$

$$k_s = (4k_f/\pi)^{1/2}, \quad (2.55)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[(1 + \varsigma)^{2/3} + (1 - \varsigma)^{2/3} \right] \quad (2.56)$$

e

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\}, \quad (2.57)$$

tal que

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \{ -\varepsilon_C/\gamma\phi^3 \} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.58)$$

tendo em vista que H^{PBE} se trata de uma função de correção do gradiente na correlação do funcional LSDA. Dessa maneira, temos que $\gamma = 0,031091$ e $\beta = 0,066725$, e os termos r e s se tratam do gradiente responsável por medir a taxa de variação da densidade eletrônica na escala do comprimento de onda de Fermi $2\pi/k_F$ e do comprimento de blindagem local adotado por Thomas-Fermi $1/k_s$.

2.2 Pseudopotenciais

Do ponto de vista computacional, o método de pseudopotencial se tornou uma notável ferramenta nos estudos de átomos e moléculas, tendo como fundamentação física a divisão

dos estados eletrônicos em dois tipos: os átomos de caroço e os de valência. Nesse caso, os elétrons de valência serão tratado de forma explícita, ao considerarmos que a maior parte das propriedades físicas e químicas de materiais e moléculas são definidas pelos elétrons presentes na camada de valência. Já os elétrons que se encontram nas camadas mais internas, irão atuar como campo médio para os elétrons de valência, sem importar os diferentes ambientes químicos que possam se encontrar. Dessa maneira, elétrons de caroço podem ser substituído por pseudopotenciais, ou seja, podem ser eliminados dos cálculos de estruturas eletrônicas [54].

Os pseudopotenciais apresentam certas particularidades interessantes, entre as mais importante está a propriedade de transferibilidade, ou seja, uma vez que o pseudopotencial foi calculado para um dado átomo, este resultado deve reproduzir os potenciais independente do sistema que o átomo se encontre. Em razão disso, o pseudopotencial consegue representar adequadamente o comportamento dos elétrons que estão fora da região de caroço [55, 56], ou seja:

- Os pseudos e os autovalores de valência reais terão de ser iguais, assim como, as pseudo funções de onda e as funções de onda reais devem ser equivalentes para distâncias superiores ao raio de corte r_{core} indicado. Logo

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real}. \quad (2.59)$$

portanto,

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r), \quad (2.60)$$

para o caso em que $r > r_{core}$. Dispomos que as derivadas Ψ_l^{ps} e Ψ_l^{real} devam ser idênticas no ponto em que $r = r_{core}$.

- A condição dada anteriormente, nos fornece que

$$\int_0^{r^2} |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^{r^2} |\Psi^{real}(r)|^2 dr. \quad r > r_{core} \quad (2.61)$$

ou seja, a carga presente na esfera de raio r_{core} , é idêntica para as duas função de onda (conservação da norma). Essa propriedade é garantida pelo teorema de Gauss, que nos diz que o potencial eletrostático gerado fora do raio de corte tem que ser o mesmo para a distribuição de carga real e pseudo.

- A derivada logarítmica das funções real e pseudo e suas respectivas derivadas em relação a energia devem estar de acordo para o caso em que r é maior que o raio de corte. Garantindo-lhe, que o pseudo potencial reproduza as propriedades de espalhamento, uma vez que a diferença entre a função de onda espalhada e a incidente está associada a derivada logarítmica da função de onda [57]. Essa identidade pode ser descrita como:

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln \Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr. \quad (2.62)$$

É necessário escolher uma configuração atômica que sirva de parâmetro para a realização do cálculo atômico ab-initio. Pressupondo uma blindagem eletrônica que possua simetria esférica, partiremos da resolução da equação radial de Kohn-Sham, para que o cálculo seja realizado de maneira auto-consistente,

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l, \quad (2.63)$$

onde $V(r)$, é dado pela soma do potencial iônico, de Hartree e o potencial de troca-correlação utilizados na aproximação LDA ou GGA. Assim,

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + V_{Hartree} + V_{XC}. \quad (2.64)$$

Em seguida, algumas abordagens são realizadas em V e nas funções de onda, para conseguir pseudo funções de onda atômicas sem oscilações ou nós [58, 59, 60], obedecendo as condições já descritas. Uma vez que se conhece as pseudo funções de onda, é possível obter o pseudo potencial através da inversão realizada na equação de Kohn-Sham (2.62).

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}], \quad (2.65)$$

É necessário retirar a blindagem dos elétrons de valência para que o pseudo potencial possa ser aplicado em diversos ambientes químicos. Ressaltando que, essa blindagem depende do ambiente químico na qual o pseudo potencia está contido. Essa separação é feita ao subtrairmos da equação (2.64), o potencial de Hartree e o de troca-correlação, criando o que chamamos de potencial iônico:

$$V_{ion,l} = V_l(r) - V_{Hartree}(r) - V_{XC}(r). \quad (2.66)$$

O pseudo potencial iônico (2.65) será dividido em duas partes:

- Local - possui o potencial coulombiano de longo alcance e independe de l ;
- Semi-local - potencial de curto alcance e dependência com l .

Podemos escrever o pseudo potencial iônico na forma de operador, tal que

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \quad (2.67)$$

ou

$$\hat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|. \quad (2.68)$$

Para o caso em que $r > r_{core}$, a parte local $V_{ion,local}^{ps} \rightarrow -Z_{valencia}/r$ para $r \rightarrow \infty$. O termo correspondente a parte semi-local $V_{sl}(r) = \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|$, terá que ser truncada para um certo valor de l , que garanta a reprodução do espalhamento atômico. Utilizando os métodos apresentados por Kleinman-Bylander [58, 59], podemos transformar o potencial semi-local em um não-local,

$$V_{nao-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle \langle \Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)|}{\langle \Psi_l^{ps}(r)|V_{sl}(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle} \quad (2.69)$$

A pseudo função de onda de referência $\Psi_l^{ps}(r)$, possui o momento angular no qual o pseudo potencial havia sido resolvido. Já o termo correspondente ao semi-local na equação acima, garante menos tempo e custo computacional na realização de seus cálculos.

2.3 Funções de Bases Atômicas

Quando trabalhamos com sistemas de muitos átomos, realizando cálculos de energias e outras propriedades dos sistema, é adequado a escolha de um conjunto de base, que apresente melhor custo-benefício computacional e que consiga representar com mais eficiência e precisão os orbitais do sistema. Em geral, as funções de base mais empregadas são funções de Slater:

$$\xi_{\mu}^{FS}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}}, \zeta) = N_{\mu} P_{\mu}(x - X_I, y - Y_I, z - Z_I) \exp[-\zeta|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}}|] \quad (2.70)$$

e do tipo Gaussianas:

$$\xi_{\mu}^{FG}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}}, \alpha) = N_{\mu} P_{\mu}(x - X_I, y - Y_I, z - Z_I) \exp[\alpha|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mathbf{I}}|^2], \quad (2.71)$$

onde a função P_μ representa um polinômio que determina o caráter da função de base (s , p , d , f , etc.), que por sua vez são centradas no núcleo com as coordenadas R_I . No entanto, o "tamanho" das funções estará relacionado com os expoentes ζ e α .

Fazendo uma observação minuciosa, percebe-se que r é responsável pela diferença entre as duas bases, enquanto que a função de Slater apresenta uma tendência para o infinito quando $r \rightarrow 0$, já a função gaussiana revela uma inclinação nula para o mesmo caso. Ao analisarmos o comportamento das funções de base para $r \rightarrow \infty$, vemos que a função gaussiana decai bem mais rápido do que a função de Slater [43, 38].

Ao se trabalhar com funções de onda eletrônica, a base do tipo Slater se mostra mais adequada por descrever com rigor as características qualitativas dos orbitais moleculares. Assim sendo, necessita de menos funções de base Slater para se conseguir uma expansão apropriada. Apesar disso, a base gaussiana facilita a resolução das integrais relevantes ao cálculo de Hartree-Fock, acarretando um significativo upgrade no desempenho computacional [61].

Considerando que a função gaussiana demonstra incompatibilidade com as características dos orbitais moleculares, devemos utilizar combinações lineares dessas funções para contornar tais problemas. Contudo, essas combinações lineares recebem o nome de contrações:

$$\xi_v^{FGC}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) = \sum_{i=1}^L d_{iv} \xi_i^{FG}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I, \alpha_{iv}), \quad (2.72)$$

tal que, L corresponde ao comprimento, d_{iv} é o coeficiente e α_{iv} são os expoentes da contração. Fazendo boas escolhas destes parâmetros, é possível aproximar adequadamente os orbitais atômicos e moleculares de HF.

Contamos com uma infinidade de conjuntos de bases produzidos dos orbitais gaussianos. Os menores entre eles são chamados de conjuntos de bases mínimos, por conter o menor número de funções de base necessário para a descrição de cada átomo. As funções de polarização são habitualmente incorporadas ao conjunto de bases mínimas, ocasionando maior assimetria do orbital em relação ao núcleo [4]. Este fato, se torna relevante ao considerar uma representação precisa da ligação entre átomos, de modo que, a ligação entre os átomos transformam o ambiente energético em assimétrico para os elétrons [62].

As ligações existentes numa molécula são formadas predominantemente pelo elétrons de valência presente nos átomos que a constitui. Por esse fato, é normal representar orbitais atômicos de valência por algumas funções de bases, onde cada uma dessas funções de valência pode ser formada a partir de uma combinação linear fixa de funções gaussianas primitivas. Quando utilizamos apenas uma única função ou contração na representação dos orbitais de valência, a base é chamada single zeta. Para o caso de duas funções ou contração serem utilizadas, representamos por duplo zeta (DZ) e para o caso de três funções chamamos triplo zeta e assim por diante [63]. Para a realização deste tipo de cálculo, o número de bases que vai ser utilizadas na representação da valência dos átomos, irá fornecer a interpretação da função de onda molecular. Desta forma, quanto maior o numero de base utilizada, mas bem representada a função de onda molecular será [63].

Capítulo 3

Estudo das Estruturas Eletrônicas e Ópticas de Nanofitas de Penta-BN

3.1 Introdução

Neste capítulo abordaremos diversas propriedades eletrônicas, estruturais, magnética e ópticas das nanofitas de Penta-BN, utilizando cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) para a aproximação GGA-PBE. Os resultados obtidos forneceram informações importantes a respeito da estabilidade das estruturas, através da energia de ligação. Além das estruturas de bandas e das densidades de estado total, que possibilita o entendimento do comportamento eletrônico das nanofitas. Para obter as propriedades ópticas (função dielétrica e absorção óptica), consideramos uma luz polarizada incidida numa amostra policristalina. A descrição da metodologia e dos parâmetros utilizados, poderão ser vistos ao longo deste capítulo.

3.2 Metodologia

Neste trabalho iremos apresentar um estudo realizado com nanofitas de nitreto de boro, disposta num arranjo repetitivo de pentágonos [64], com diferentes combinações de bordas e comprimento infinito. Para isso, utilizamos cálculos de primeiros princípios (auto-

consistente), baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [34, 5, 65], inserido no código computacional CASTEP.

Para representar os elétrons de caroço, utilizamos um conjunto de bases de ondas planas e uma metodologia pseudopotencial, considerando a Aproximação de Gradiente Generalizada (GGA) e o funcional de troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [48, 66, 67, 68]. Para a otimização da geometria da célula unitária, é usado o pseudopotencial norma-conservada produzido pelo código OPIUM [69].

A integração realizada acima da zona de Brillouin, foi efetuada por meio de uma amostragem de k-pontos, usando um grid 7x7x7 do pacote Monkhorst em cada uma das direções de rede [70], garantindo que a estrutura eletrônica seja bem convergida. Para alcançar a otimização das posições atômicas internas, os parâmetros de rede possuem liberdade para variar, afim de obter a minimização total de energia para as células unitárias das nanofitas de Penta-BN.

Os parâmetros de convergência para todas as otimizações de geometria foram: variação total de energia menor que $2,0 \times 10^{-5}$ eV, força máxima menor que $0,05$ eV/Å, componente máximo de tensão menor que $0,1$ GPA, e deslocamento máximo menor que $2,0 \times 10^{-2}$ Å. A tolerância utilizada para a convergência foi de 3 steps, e o método de otimização utilizado foi o minimizador BFGS [71], que tenta encontrar o mínimo de energia no lugar do ponto zero de tensão, uma vez que o primeiro é mais significativo em tais circunstâncias. A qualidade do conjunto base é mantida fixa, enquanto o volume da célula unitária sofre alterações. A tolerância usada para cada etapa do campo auto-consistente foi $1,0 \times 10^{-5}$ para a variação total de energia e $0,2174 \times 10^{-6}$ eV para as auto-energias eletrônicas.

O principal objetivo deste trabalho, é estudar em diferentes configurações os efeitos de bordas presente nas nanofitas de Penta-BN [72]. Para evitar interações externas e garantir que todas as ligações atômicas estivessem estáveis, utilizamos terminações hidrogenadas em todas as nanofitas. Após as células unitárias estarem otimizadas, calculamos as estruturas de bandas e as densidade total de estado, em seguida, a absorção óptica e a função dielétrica complexa para cada estrutura, considerando uma luz polarizada emitida em uma amostra policristalina [25, 73].

3.3 Resultados

3.3.1 Gerando e Otimizando as Nanofitas de Penta-BN

Para estudarmos as propriedades das nanofitas de penta-BN, analisamos as possibilidades de bordas produzida pelo arranjo pentagonal dos átomos. Em seguida, utilizamos o pacote computacional CASTEP, para produzirmos as nanoestruturas de interesse, e suas possíveis combinações de bordas, conforme mostra a figura 3.1.

Para obter as nanofitas de BN, consideramos duas orientações típicas de adaptação cristalográfica, sendo dois cortes, Z e A realizados na horizontal e outro em S fazendo 45° graus. Os cortes realizados na horizontal, produzem duas classes de estruturas, uma zigue-zague para o corte em Z e armchair para o corte em A. Essas duas bordas fornecem três tipos possíveis de nanofitas, sendo elas indicadas como AA, ZA e ZZ dependendo do tipo de borda que esta sendo combinada, Fig.3.1 (c)-(e). O corte realizado na direção S, gera um tipo de borda que se assemelha a um dente de serra (*sawtooth*). As nanofitas geradas por esse corte é denotada como SS, mostrado na Fig.3.1 (e).

A largura W de cada nanofita, é estabelecida como o número de cadeias de BN na direção da largura, sendo igual ao número total de cadeias em zigue-zague e armchair para as fitas AA, ZA e ZZ, ou o número total de cadeias *sawtooth* para a fita SS. Na otimização das fitas, para evitar distorções na região da borda, as fitas são hidrogenadas com a finalidade de transformar a configuração de ligação dos átomos da borda, similar à dos átomos internos mantendo a hibridização sp^2 e sp^3 . As distâncias de ligação entre os átomos de B-N e N-N variam ao longo da fita, por se tratar de pentágonos irregulares, tal que, a maior distância entre dois átomos de nitrogênio é de 1,41Å, e a menor de 1,35Å. Para a distância entre os átomos de Boro e Nitrogênio, temos que a maior delas é de 1,55Å e a menor de 1,48Å.

A estrutura de Penta-BN é composto inteiramente de pentágonos de BN com os átomos arranjados em uma rede de bravais tetraédrica, com simetria $P - 42_1m$ (grupo espacial número 113). As caixas retangulares pretas, denotam as células unitárias, ou seja, é a menor unidade de repetição de cada estrutura periódica ao longo da direção correspondente ao comprimento da fita, sendo elas definidas pelos vetores de rede a e b. As nanofitas de Penta-

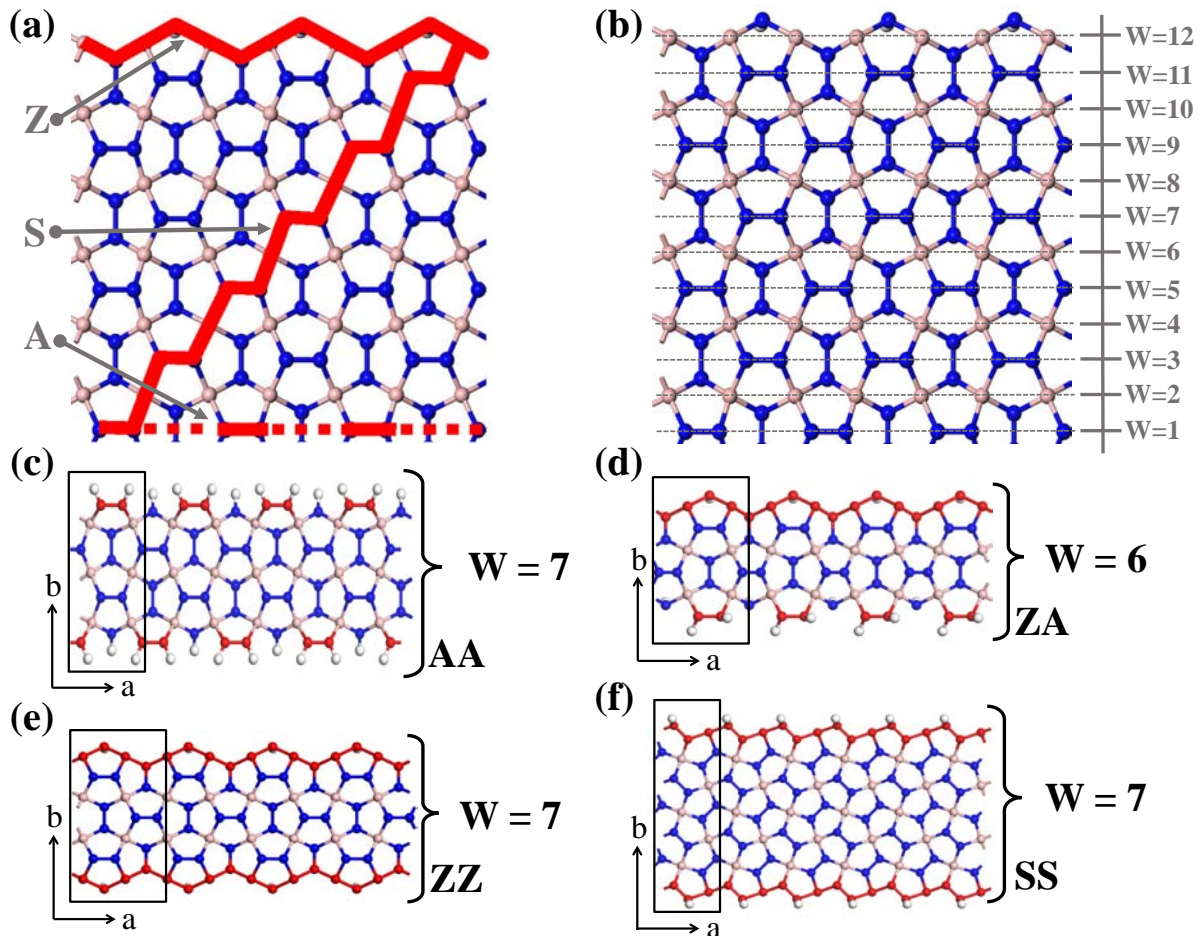


Figura 3.1: Apresenta as nanofitas de Penta-BN em suas diferentes combinações de bordas: (a) estrutura cristalina de Penta-BN e seus respectivas bordas, representadas pelos segmentos vermelhos que os delimitam. (b) largura das nanofitas w é determinada, como o número de cadeias de BN na direção da largura. O resultado de quatro nanofitas típicas, com configurações de borda diferentes, são indicadas como (c) AA, (d) ZA, (e) ZZ e (f) SS. Os quadros pretos retangulares, representam as células unitárias usada em cada nanofita.

BN, possuem folhas bidimensionais (2D), que vista de cima, mostra que todo o plano é formado por pentágonos com 3 Nitrogênios e 2 Boros. A partir da vista lateral, nota-se que a fita não é idealmente planar, mas oscila fora do plano de forma regular e ondulada, com uma espessura de $1,22 \text{ \AA}$. Após a otimização das nanofitas de Penta-BN, podemos iniciar o estudo de algumas propriedades deste material, que será descrito a seguir.

3.3.2 Energia de Ligação

Sabemos que a estabilidade atômica aumenta quando os átomos realizam ligações. Assim, quanto maior a estabilidade de um arranjo atômico, menor será o conteúdo energético [29]. Inicialmente, avaliamos a estabilidade de todas as nanofitas de Penta-BN, calculando sua energia de ligação E_B , definida como $E_B = (E_{NF} - n_N E_N - n_B E_B - n_H E_H) / (n_N + n_B + n_H)$, onde E_{NF} representa a energia total da super-célula, $E_N(E_B)(E_H)$ corresponde a energia de um átomo de N(B)(H) e $n_N(n_B)(n_H)$ é o número de cada átomo contido na super-célula. Os resultados obtidos para as nanofitas com diferentes larguras é apresentado na Fig.3.2.

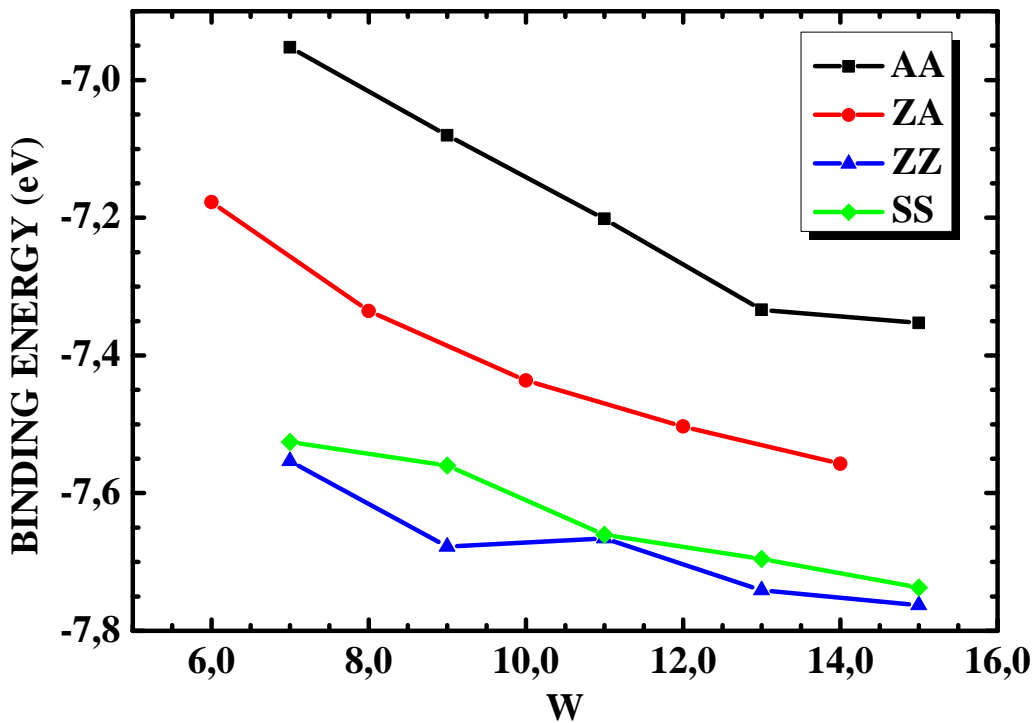


Figura 3.2: Energia de ligação plotada em função da largura das nanofitas, para as diferentes nanofitas de penta-BN.

De acordo com os dados apresentados no gráfico, observamos que as energias de ligação decaem claramente entre -7,1 e -7,8 eV numa região, em que, as larguras das fitas estão entre 8 e 26,5Å. Este resultado pode ser comparado com um artigo de nanofitas de Penta-Grafeno [72], cujo a energia de ligação para fitas de larguras semelhantes as utilizadas neste

trabalho foram de -7,9 e -8,5 eV. Contudo, as energias de ligação para as fitas de Penta-BN são maiores do que as indicadas no trabalho citado, porém os valores negativos encontrados nas nanofitas de BN revelam excelente estabilidade.

A variação da energia de ligação em função da largura apresenta comportamentos semelhantes para as diferentes nanofitas de Penta-BN. Através dos dados obtidos, observamos que com o aumento do número de átomos (aumento da largura) a energia de ligação decresce. Esse fato indica, que as nanofitas de Penta-BN se tornam mais estáveis com o aumento da largura. As nanofitas que possuem bordas Z (S), apresentam maior estabilidade devido a predominância de hibridização sp^3 nessas bordas.

3.3.3 Estrutura de Banda e Densidade de Estados (DOS)

Ao se analisar um átomo separadamente, é possível representar as energias permitidas dos elétrons por níveis discretos. No caso em que tratamos um conjunto de átomos, aumentamos a possibilidade das energias de ocupação para os elétrons, formando as conhecidas bandas de energia que carregam consigo informações a respeito do comportamento elétrico do material. A maneira como as energias disponíveis nos elétrons preenchem as bandas, é explicado através do Princípio de exclusão de Pauli, onde as bandas poderão estar preenchidas totalmente, parcialmente ou podem estar vazias. Através das propriedades de condução do sólido cristalino, podemos determinar as bandas que possui elevado nível de energia ocupada pelos elétrons de valência, juntamente com a banda que não está ocupada por esses elétrons [74].

Para a estrutura de banda é importante que se observe a separação existente entre a banda de valência e a de condução. Essa distância entre as bandas é o que vai determinar se o material é um condutor, semicondutor ou isolante. Quando o material é um condutor, dizemos que existe uma sobreposição da banda de valência e de condução, possuindo o que chamamos de gap nulo. Para os materiais isolantes, a banda de valência se encontra cheia de elétrons enquanto a banda de condução está vazia. Essas duas bandas estão separadas por uma banda proibida, nesse caso, o grande intervalo de energias não permitidos para os elétrons existentes entre as bandas de condução e a de valência, dificultando a passagem de

elétrons entre as duas bandas. Já os semicondutores possuem um gap pequeno na ordem de 1 eV, tornando-se um intermédio entre um material condutor e um isolante.

Outro conceito não menos importante na análise de estruturas eletrônicas de sistemas periódicos é a chamada densidade de estados (DOS), que corresponde ao número de estados (orbitais) por intervalo de energia. Desta maneira, é possível observar a degenerescência para cada estado do sistema, possibilitando a obtenção de informações particulares do material, tais como, a capacidade que o mesmo possui de conduzir eletricidade. Para os resultados que serão apresentados a seguir, utilizamos o funcional de troca-correlação GGA-PBE.

A estrutura eletrônica de Kohn-Sham produz uma representação das auto-energias eletrônicas E , que são funções periódicas do vetor de onda \vec{k} . Desta forma, podemos descrever todos os autovalores com índice \vec{k} restrito a primeira zona de Brillouin (BZ). Para a obtenção dos resultados, o caminho utilizado na BZ para as nanofitas de Penta-BN, foram escolhidos usando segmentos retos que ligam um conjunto de pontos de alta simetria (ver Figura 3.3), como descrito: $\Gamma(0.000, 0.000, 0.000)$, $S(0.500, 0.000, 0.000)$, $Q(0.500, 0.500, 0.000)$, $T(0.000, 0.500, 0.000)$, $\Gamma(0.000, 0.000, 0.000)$, $Z(0.000, 0.000, 0.500)$, $P(0.500, 0.000, 0.500)$, $\Gamma(0.000, 0.000, 0.000)$, $C(0.500, -0.500, -0.500)$, $H(0.500, -0.500, 0.000)$ e $\Gamma(0.000, 0.000, 0.000)$.

As estruturas de banda e a DOS, são resolvidas para o spin-up (spin-down) representados nas linhas sólidas (pontilhadas), onde considerou-se estados eletrônicos de baixa energia na ausência de qualquer campo elétrico externo. O nível de Fermi representado por linha continua na horizontal (ver figura 3.4), indica o nível mais alto de energia ocupado pelos elétrons do sistema em seu estado fundamental e foi medido como zero em todas as parcelas a $0K$.

A estrutura de banda (BS) e a densidade total de estados (DOS) para as nanofitas AA, ZA, ZZ e SS são apresentadas na Fig.3.4(a)-(d), respectivamente. Os gráficos da BS estão dispostos numa faixa de -1.5 eV até 1.5 eV, com um conjunto de 8 bandas de valência entre -1.5 eV a 0 eV e outro conjunto que corresponde a 7(6)(5) bandas de condução para a fita AA(ZA,ZZ)(SS) na faixa de 0 eV até 1.5 eV. Analisando os resultados, observamos os efeitos causados pela diferença de bordas presentes nas nanofitas, uma vez que as mesmas apresentam diferentes características eletrônicas.

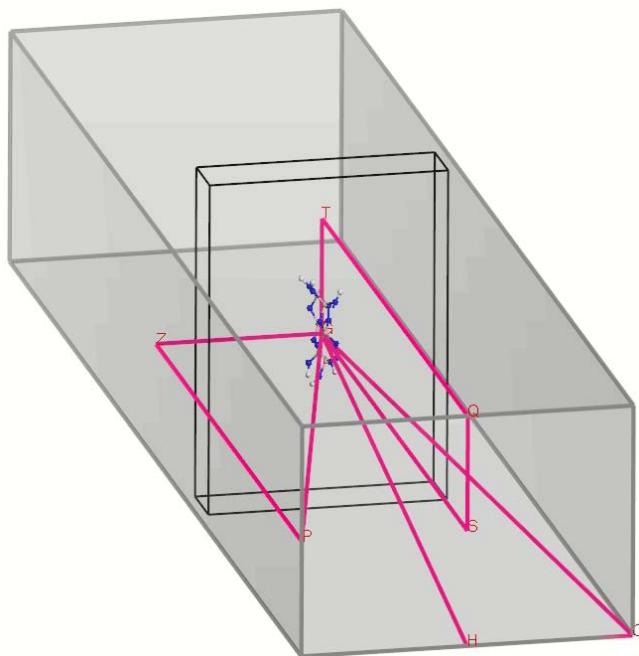


Figura 3.3: Bloco retangular representa a Zona de Brillouin, e as linhas rosas indicam o caminho escolhido entre os pontos de autossimetria dos sistemas.

Analisando a estrutura de banda das Fig.3.4, percebemos que as fitas AA e SS apresentam características similares aos materiais semicondutores, diferentemente do comportamento metálico apresentado na fita ZA. Entretanto, a fita ZZ apresenta dois resultados diferentes, onde a banda com linha tracejada exibe característica de um metal, enquanto a banda continua se apresenta como um material semicondutor. A diferença entre as bandas causadas pela densidade de spin, permite o surgimento de diferentes condutividades elétricas para o spin-up (down) numa mesma estrutura.

Os gráficos das DOS, estão dispostos na mesma faixa de energia utilizadas nas BS. As curvas possuem densidades próximas, e apresentam diferença na densidade de estado para cada tipo de spin. Essa diferença aparece visivelmente nas fitas ZA e ZZ, quando se analisa as bandas correspondente ao spin-up (linhas sólidas) e spin-down (linha tracejada). Este fato, indica que as diferentes combinações de bordas utilizadas nas fitas provocam variações na polarização dos spins. Assim, com os resultados que foram apresentados até momento, podemos afirmar que o material apresenta propriedades magnéticas, para isso, faremos uma análise a respeito da densidade de spin para confirmar os resultados.

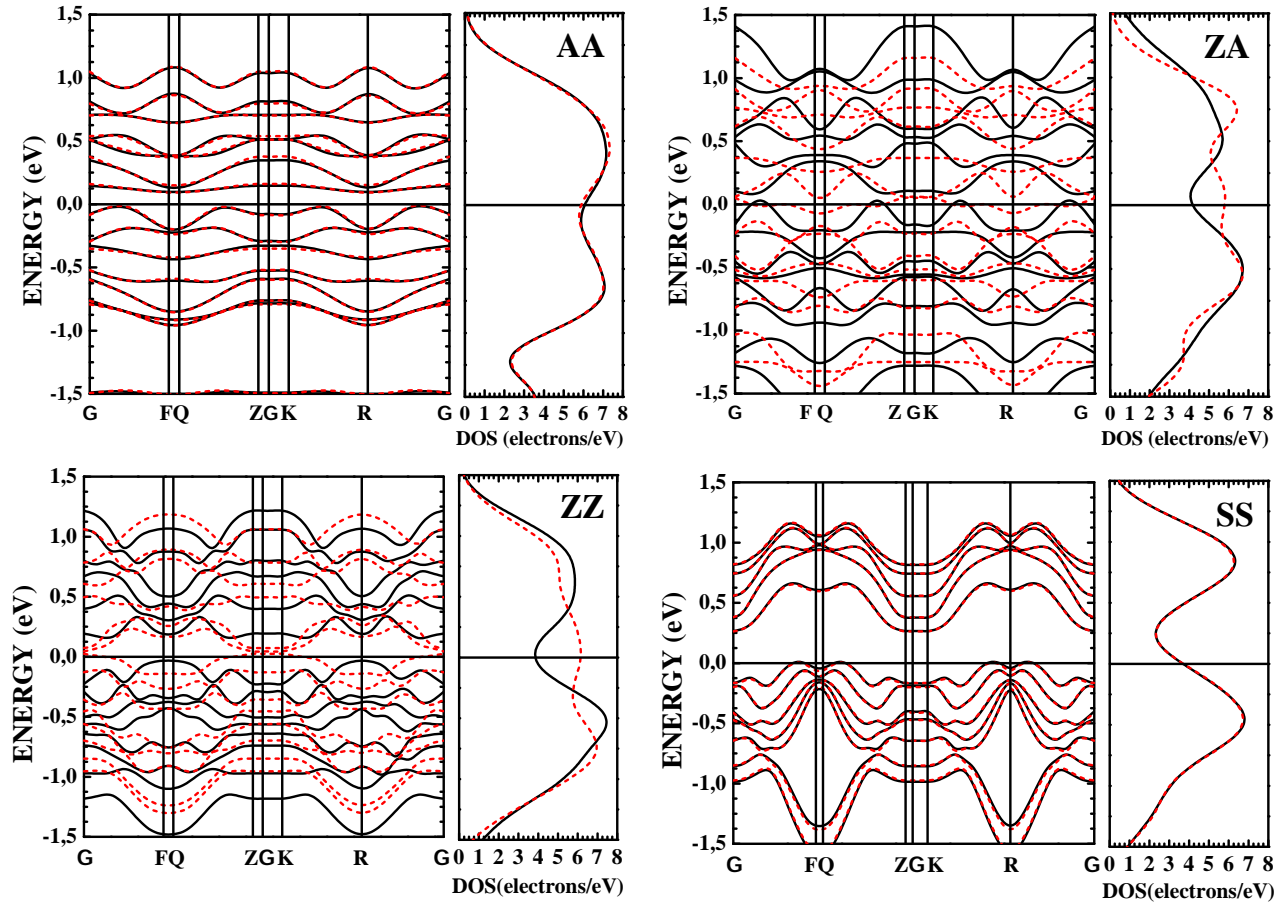


Figura 3.4: Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados, em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. Para a realização dos cálculos foram utilizado o funcional de troca-correlação GGA-PBE.

3.3.4 Densidade de Spin

Para confirmar os resultados obtidos na estrutura de banda e na DOS, resolvemos explorar a distribuição magnética das nanofitas de Penta-BN. Uma vez que a densidade de spin é definida como sendo a densidade eletrônica total para um spin menos a densidade total de elétrons para o outro spin, obtemos a distribuição espacial da diferença de carga nas nanofitas, para estados de spin-up e spin-down.

A Fig.3.5 descreve as distribuições da densidade de carga de spin para as nanofitas AA, ZA, ZZ, e SS, evidenciando qual polarização de spin (alinhamento de spin) cada nanofita

apresentou, analisando no sentido indicado pela seta. Os cálculos mostram que depois de otimizadas as nanofitas de penta-BN, seus estados magnéticos mantêm-se inequivocamente, indicando que as nanofitas já citadas, possuem magnetismo intrínseco na sua estrutura. As Fig.3.5(a)-(b), apresentam a mesma configuração magnética $(\alpha, \beta, \alpha, \beta)$, sendo que na imagem (a), seus momentos estão localizados principalmente na região central da fita, já para a imagem (b), percebemos que os momentos estão localizados na parte inferior da fita. Para a Fig.3.5(c), temos uma configuração magnética (β, α, β) diferente das nanofitas já mencionadas, e seus momentos se concentram na parte central da fita, deixando suas bordas vazias. Por último a imagem (d) possui a configuração eletrônica $(\beta, \alpha, \beta, \alpha, \beta, \alpha)$, essa configuração é a que mais varia ao longo da fita, e seus momentos estão localizados por toda a fita com exceção de suas bordas.

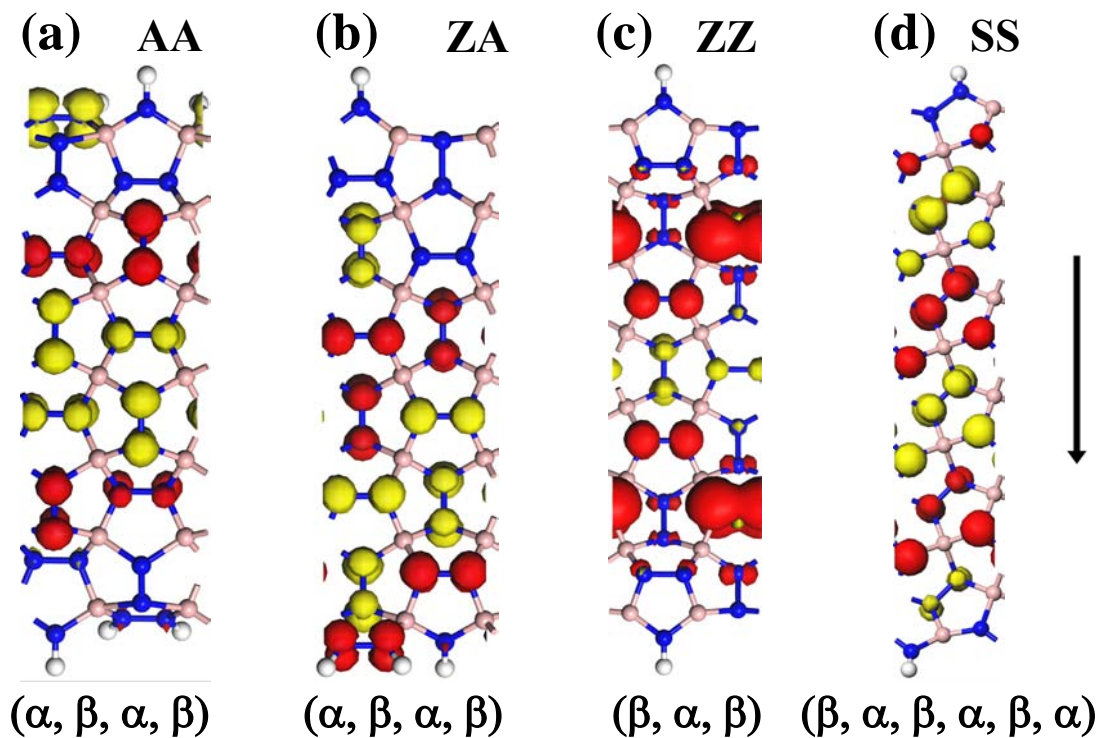


Figura 3.5: Esquema das quatro configurações magnéticas das nanofitas de Penta-BN. As cores vermelho e amarelo denotam os componentes α e β , respectivamente. O momento magnético nas nanofitas é distribuído principalmente nos átomos de N.

É fácil observar que a densidade de carga de spin para todas as nanofitas está inteiramente concentradas nos átomos de Nitrogênio. Outra observação, é que as bordas Z e S

não apresentam densidade de spin, isso fica claro quando analisamos as imagens (c) e (d). Os resultados obtidos mostram que todas as nanofitas de Penta-BN apresentam natureza magnética, com ordenação características de um material ferrimagnético, que por sua vez está associado com o alinhamento antiparalelo dos momentos de spin local.

3.3.5 Propriedades Ópticas

Para a realização dos cálculos das propriedades ópticas adotamos uma energia de corte de 700 eV, além disso consideramos uma luz polarizada incidida numa amostra policristalina (POLY), utilizando o funcional GGA-PBE. A função dielétrica complexa é descrita por $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, onde a parte real é representada por $\varepsilon_1(\omega) = n^2(\omega)$, sendo $n(\omega)$ o índice de refração, e $\varepsilon_2(\omega)$ representa a parte imaginária da função dielétrica. A Fig.2.7, apresenta o comportamento de tais funções para as nanofitas de Penta-BN.

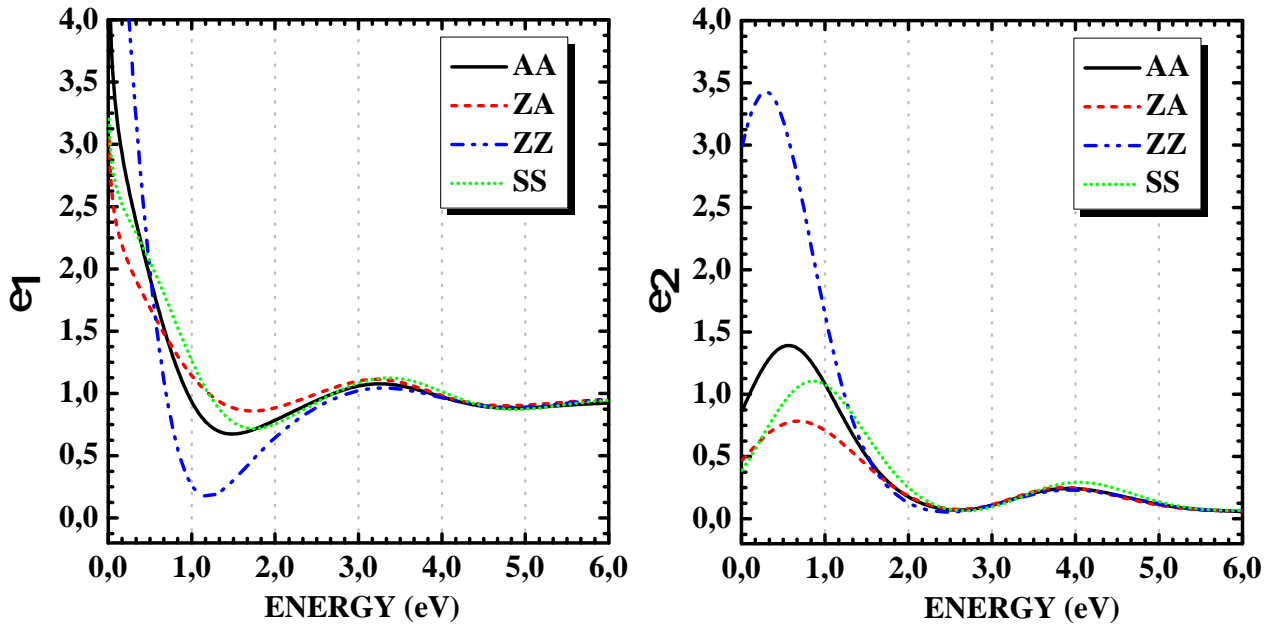


Figura 3.6: (ε_1) representa a parte real e (ε_2) representa a parte imaginária da função dielétrica das nanofitas de Penta-BN. As curvas são mostradas para luz polarizada incidida numa amostra policristalina. Os cálculos foram realizados com o funcional GGA-PBE.

De acordo com a fig.3.6, notamos que a constante dielétrica estática eletrônica ε_0 , depende diretamente da forma polimórfica do material. Em nosso cálculo, medimos o ε_0 para

todas as nanofitas de Penta-BN, e percebemos que os valores mais intensos acontecem na fita ZZ com $\varepsilon_0 = 10,43$, e na fita AA com $\varepsilon_0 = 4.51$. Os menores valores, ficaram por conta da fita SS com $\varepsilon_0 = 3,20$ e $\varepsilon_0 = 3,03$ para a fita ZA.

Comparando os resultados obtidos para as nanofitas de Penta-BN, notamos que $\varepsilon_1(\omega)$ assume valores mais elevados nas fitas que mantêm bordas idênticas, o que representa uma maior capacidade de polarização do material. Já a parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ está associada às transições eletrônicas reais existentes entre os estados ocupados e não ocupados. Estando diretamente relacionado a absorção óptica das nanofitas (ver figura 3.7). Para a obtenção dos resultados de absorção em todo o espectro, utilizamos os métodos de cálculos citados anteriormente e consideramos um comprimento de onda que varia de 0 até 1600(nm).

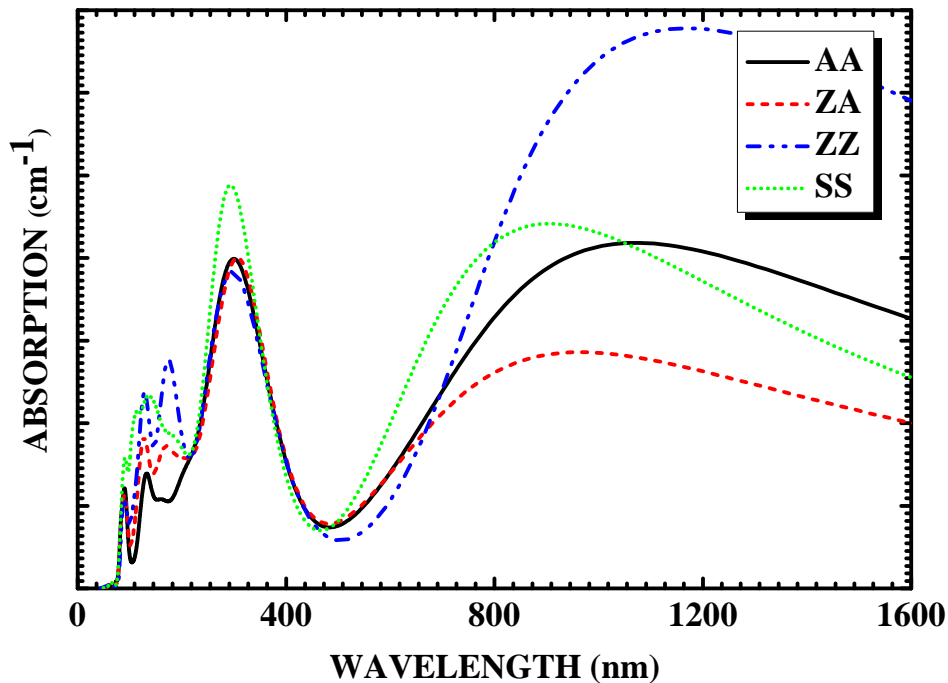


Figura 3.7: Absorção óptica para as nanofitas de Penta-BN proximas do gap de energia principal, quando a luz incidente é polarizada ao longo dos planos de cristal e para uma amostra policristalina usando o funcional de troca e correlação GGA. A absorção óptica ocorre no ultravioleta.

Ao analisarmos a Fig.3.7, notamos que os picos de absorção ópticas são mais intensos para a nanofita SS, localizado numa faixa que correspondente a 293,41 nm. As demais

nanofitas apresentam picos menores, mas se encontram dentro da mesma faixa citada antes, assim, temos que a absorção óptica das nanofitas de Penta-BN não sofrem influência das diferentes bordas utilizadas, uma vez que observamos comportamento semelhante entre as fitas. Os picos de absorção óptica mais elevados se encontram entre 340 a 380 nm, ou seja, esse material absorve radiação ultravioleta do tipo UVA. Esse tipo de radiação apresenta maior incidência na superfície da terra, uma vez que não são absorvidas pela camada de ozônio. Dessa maneira, as nanofitas de Penta-BN podem ser utilizadas na produção de equipamento que garantam proteção e esse tipo de radiação solar.

Capítulo 4

Propriedades Eletrônicas e Ópticas das Heteroestruturas Laterais de Penta-BN/Penta-Graphane

4.1 Introdução

No presente capítulo serão apresentadas diversas propriedades eletrônicas e ópticas das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, utilizando o formalismo da teoria do funcional da densidade (DFT) para a aproximação GGA. Os cálculos teóricos utilizados neste trabalho foram realizados com software CASTEP, que se trata de um pacote computacional inserido no programa de química quântica Materials Studio. Os resultados forneceram informações importantes da estrutura de banda e a densidade de estado, permitindo uma compreensão do comportamento eletrônico das heteroestruturas. Para obter as propriedades de absorção ópticas e da função dielétrica, consideramos uma luz polarizada incidida numa amostra policristalina. Os detalhes dos procedimentos e dos parâmetros utilizados, poderão ser conferidos ao longo deste capítulo.

4.2 Metodologia

Nosso trabalho consiste no estudo das propriedades eletrônicas e ópticas das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, analisando os efeitos da interface que liga os dois materiais. Para isso, utilizamos cálculos de primeiros princípios, baseado no formalismo da Teoria do Funcional Densidade (DFT), contido no pacote computacional CASTEP. A metodologia adotada neste capítulo é a mesma utilizada no capítulo anterior para as nanofitas de Penta-BN, mudando apenas alguns parâmetros.

A representação dos elétrons de caroço é realizada através de um conjunto de bases de ondas planas e pseudopotenciais, levando em consideração a Aproximação de Gradiente Generalizada (GGA) e o funcional de troca-correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), considerando o pseudopotencial de norma conservada produzida pelo código OPIUM, para realizar a otimização das geometrias. No topo da primeira zona de Brillouin foi efetuada a integração por meio de uma amostragem de k-pontos usando um grid 3x3x3 Monkhorst-Pack, para garantir a qualidade de convergência da estrutura eletrônica. Para atingir a otimização das posições atômicas internas, deixamos que os parâmetros de rede pudessem variar de posição, para que se obtivesse a minimização total de energia para as células unitárias das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane.

Para a realização desses cálculos, as otimizações de geometria utilizaram os seguintes parâmetros: variação total de energia menor que $2,0 \times 10^{-5}$ eV, força máxima menor que $0,05$ eV/Å, componente máximo de tensão menor que $0,1$ GPA e deslocamento máximo menor que $0,2 \times 10^{-2}$ Å, utilizando uma tolerância de convergência de 3 steps, mais o minimizador BFGS como método de otimização. Temos que a qualidade do conjunto de base é mantida fixa, enquanto o volume da célula unitária sofre mudanças. Para esses resultados, a tolerância admitida para cada etapa de campo auto-consistente foi $2,0 \times 10^{-6}$ para variação total de energia e $0,6225 \times 10^{-6}$ eV para as auto-energias eletrônicas. Com a obtenção da célula unitária e das posições atômicas para as diferentes combinações de interfaces, as estruturas de bandas e as densidades de estado total foram obtidas para as células unitárias otimizadas. A absorção óptica e a função dielétrica complexa de cada estrutura, foram estimadas, considerando uma luz polarizada emitida em uma amostra policristalina.

4.3 Resultados

4.3.1 Gerando e Otimizando as Heteroestruturas Laterais de Penta-BN/Penta-Graphane

Para obtermos as propriedades das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, examinamos todas as possibilidades de interfaces em um arranjo pentagonal, para que pudéssemos utilizá-los na junção entre dois materiais [24]. As diferentes combinações de interfaces resultaram em doze diferentes estruturas, que foram separadas entre estruturas rotacionadas (Rot) e não-rotacionadas (Nrot), pois algumas interfaces só eram obtidas após sofrerem uma rotação de 45° graus no eixo (x, y). Após definidas quais combinações de interfaces seriam usadas, utilizamos o pacote computacional CASTEP para a produção das heteroestruturas, conforme mostrado na figura 4.1.

Para iniciarmos o processo de otimização da heteroestruturas laterais, tivemos que produzir as células unitárias nas combinações BN-C-BN e C-BN-C, tanto para as estruturas Rot quanto as Nrot. Nesse conjunto de 12 estruturas, a menor célula unitária produzida continha um arranjo com 89 átomos, enquanto a maior continha 206 átomos. Cada célula unitária possui três faixas correspondente as combinações usadas, onde cada uma das faixas possuem larguras de aproximadamente 20 Å, garantindo que os átomos de um lado da interface não interajam com os átomos do outro lado.

A variação da distância de ligação entre os átomos contido no plano, se deve ao fato de estarem dispostos em pentágonos irregulares. As únicas distâncias bem definidas, acontece entre os átomos de Hidrogênio e Carbono, com uma ligação de 1,10 Å. As heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, apresentam uma estrutura de ligação híbrida sp^2 e sp^3 , com os átomos arranjados em uma rede de Bravais tetraédrica, com simetria $P-42_1m$ (grupo espacial número 113). As heteroestruturas possuem folhas bidimensionais (2D), com pentágonos de Penta-BN composto por 3N e 2B. O Penta-Graphane é composto por cinco átomos de Carbono com hidrogenizações nos átomos de hibridização sp^2 [23].

Ao analisarmos o plano visto de cima, percebemos a conformação do átomos no formato de pentágonos. A vista lateral das heteroestruturas, mostram que a mesma não se trata

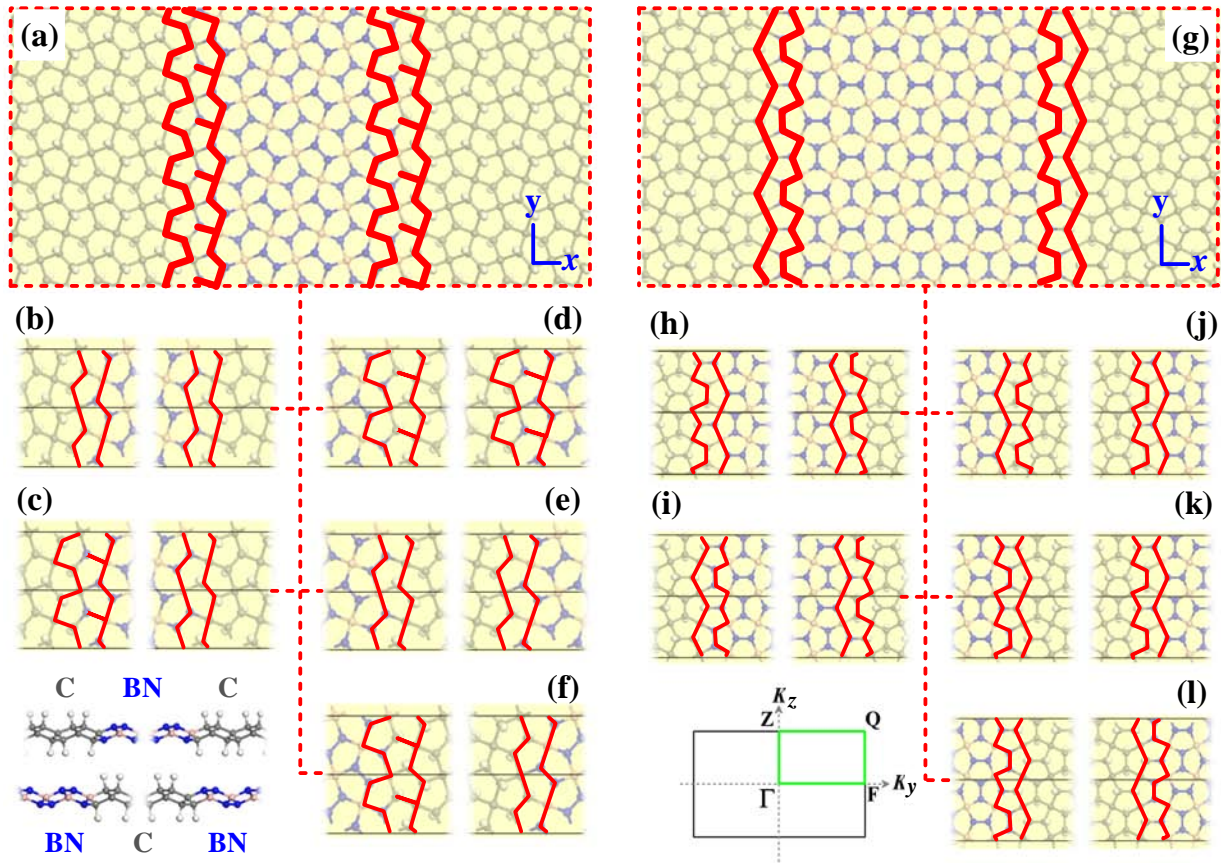


Figura 4.1: Apresenta as heteroestruturas laterais Penta-BN/Penta-Graphane em suas diferentes combinações de interfaces, representadas pelos segmentos vermelhos que os delimitam. As estruturas que estão indicadas (a) até (f) são chamadas de NRot, enquanto as estruturas de (g) a (l) são chamadas de Rot, após terem sofrido uma rotação de 45° graus em sua geometria. Para uma análise completa do material, utilizou-se de duas configurações diferentes, sendo uma primeira C-BN-C e uma segunda BN-C-BN. A zona de Brillouin para todas as heteroestruturas de Penta-BN/Penta-Graphane, é descrita pelo retângulo horizontal que une todos os K-pontos de alta simetria.

de um plano bem definido, pois oscila fora do plano de forma regular e ondulada, com uma espessura de 1,32 Å para a faixa que corresponde ao Penta-BN e 1,98 Å para a faixa de Penta-Graphane. Após a otimização das heteroestruturas, demos início ao estudo de algumas propriedades eletrônica e óptica deste material, que será descrito a seguir.

4.3.2 Estrutura de Banda (BS) e Densidade de Estados Total (DOS)

As bandas de energia para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, podem ser observadas ao longo dos pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin. A figura 4.2, representa uma das estrutura cristalina copilada pelo programa CASTEP, a imagem apresenta os pontos de alta simetria e os caminhos utilizados na BZ, ou seja, os caminhos adotado nos cálculos das propriedades eletrônicas, que podem ser descritos como: $\Gamma(0.000, 0.000, 0.000)$, $F(0.000, -0.500, 0.000)$, $Q(0.000, -0.500, -0.500)$, $Z(0.000, 0.000, -0.500)$ e $\Gamma(0.000, 0.000, 0.000)$. Esse caminho foi utilizado em todas as heteroestruturas calculadas neste capítulo.

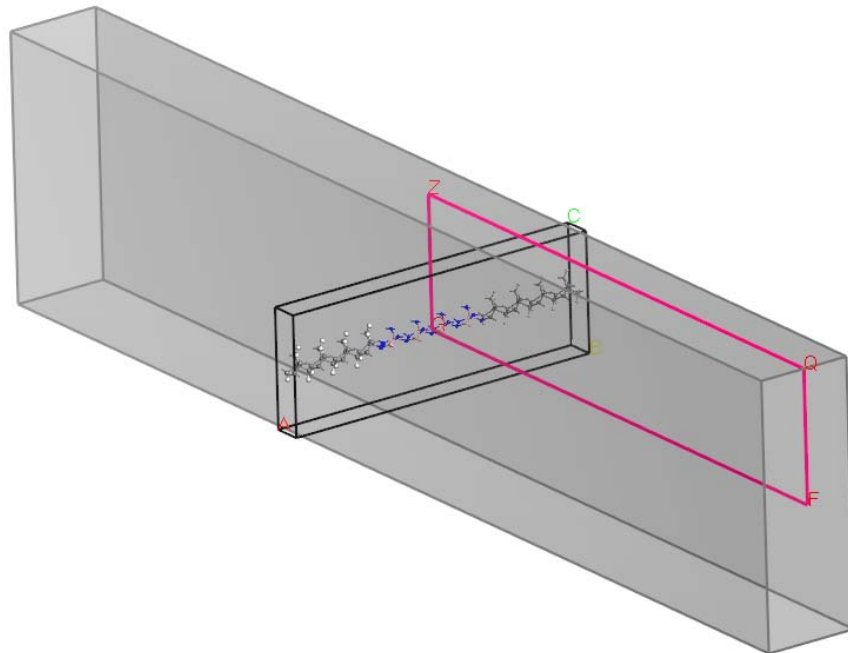


Figura 4.2: Bloco retangular representa a Zona de Brillouin gerada para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, e as linhas rosas definem o caminho escolhido entre os pontos de autosimetria dos sistemas.

As estruturas de banda agora são resolvidas para os spin-up (spin-down) representado nas linhas sólidas (pontilhada), para estados eletrônicos de baixa energia na ausência de qualquer campo elétrico externo. Para o cálculo dessas propriedades foi utilizado o funcional

de troca-correlação GGA-PBE [75]. O nível de Fermi (linha pontilhada horizontal) representa a maior energia do estado ocupado e foi medido como zero em todas as parcelas a 0 K.

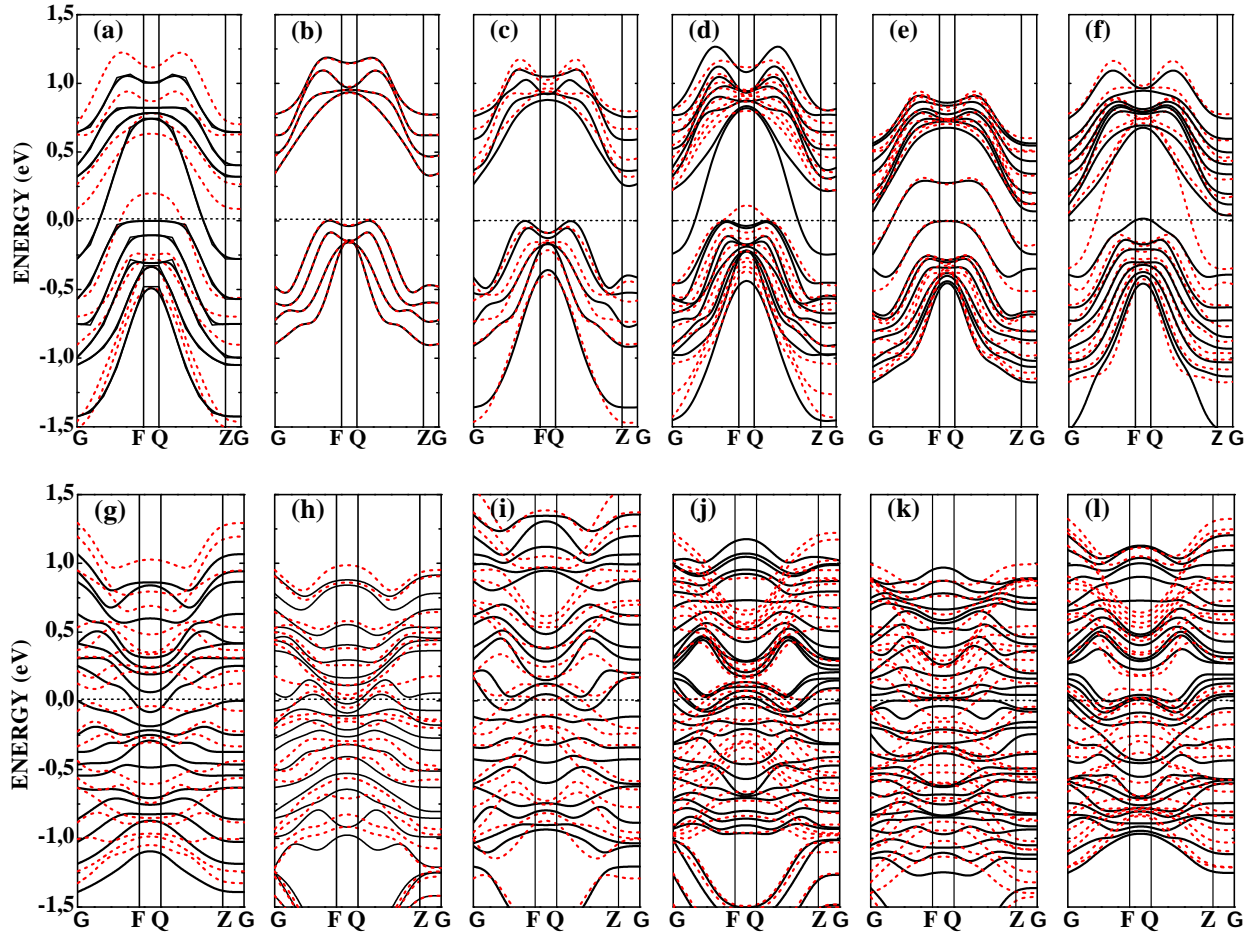


Figura 4.3: Estrutura de banda eletrônica de Kohn-Sham, para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane. Calculados no formalismo DFT, utilizando o programa CASTEP com o funcional GGA.

Os gráficos que representam as estruturas de bandas para as heteroestruturas de Penta-BN/Penta-Graphane Nrot (Rot), seguem a mesma sequencia utilizada na Fig.4.1 (a saber, a estrutura de banda da figura 4.3(a) corresponde a configuração eletrônica da Fig.4.1(a)). As estruturas de bandas estão dispostas numa faixa de -1.5 eV até 1.5 eV, compreendendo em média um conjunto de 6 (13) bandas de valência de -1.5 eV a 0 eV e um conjunto de 05 (12) bandas de condução de 0 eV a 1.5 eV (ver figura 4.3). Analisando os resultados, notamos os efeitos causados devido a diferenças de interfaces utilizadas no material, uma vez que

as estruturas apresentaram diferentes características eletrônicas. As estruturas de Bandas das Fig.4.3(b)(c) apresentam características semelhantes aos materiais isolantes, enquanto os demais se comportam como condutores. A diferença entre as bandas causadas pela densidade de spin, permite o surgimento de diferentes condutividades elétricas para o spin-up e down numa mesma estrutura. Para as heteroestruturas que sofreram uma rotação de 45° graus, foi observado um aumento no número de bandas próximo do nível de Fermi.

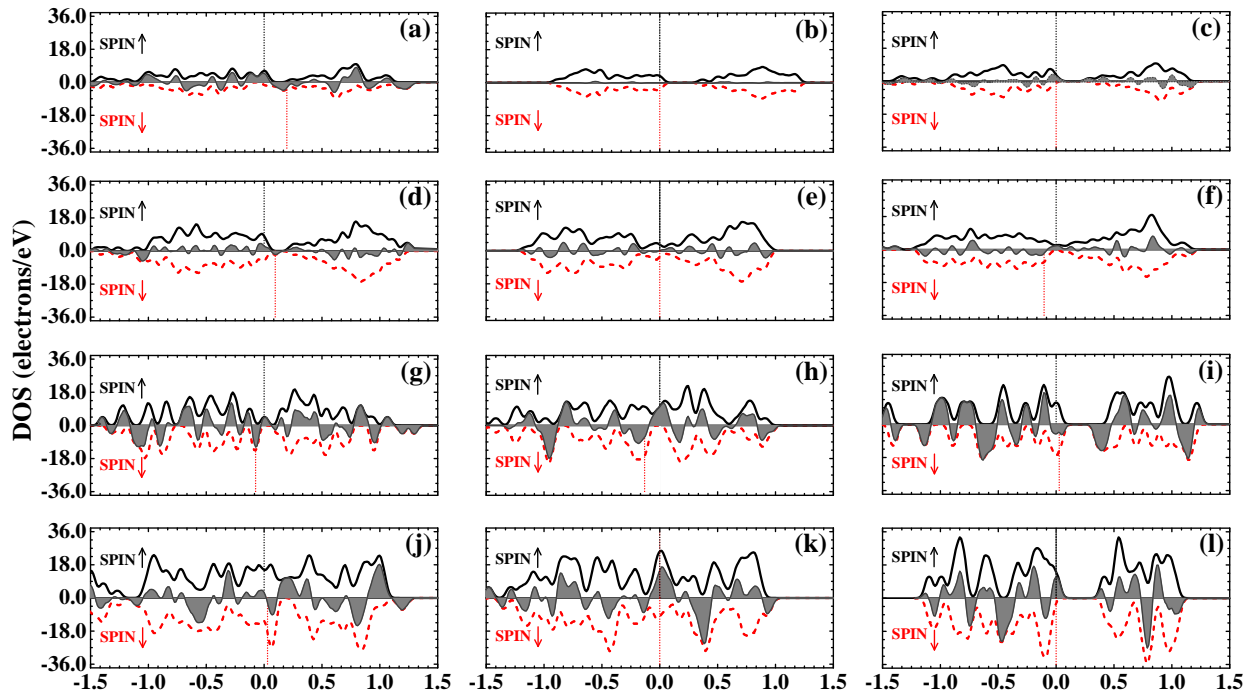


Figura 4.4: Densidade de estados (DOS) para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, descreve o número de estados por faixa de energia em cada nível de energia disponível a ser ocupado. Os cálculos foram realizados usando funcional de troca-correlação GGA-PBE.

Examinando as curvas da DOS na Fig.4.4, também representada por linhas sólidas (pontilhadas) para o spin-up (spin-down), apresentam diferenças na densidade de estados para cada tipo spins. Essa diferença é representada através da área escura contida nos gráficos. Indicando, que a mudanças nas interfaces das heteroestruturas de Penta-BN/Penta-Graphane provocam alterações na polarização dos spins. Baseando-se nos dados obtidos neste trabalho e considerando os resultados apresentados no capítulo anterior, temos a condição de afirmar que o material apresenta propriedades magnéticas. Contudo, as DOS que apresentaram

maiores densidades, foram as heteroestruturas rotacionadas, Fig.4.4(g)-(l). Nos gráficos, a energia de Fermi é representada por linhas verticais, que em alguns casos (Fig.4.3(a), (d), (f)-(j)), apresentam um deslocamento da linha de Fermi devido os spins se encontrarem em diferentes estados ocupados.

4.3.3 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas podem ser descritas através do cálculo da parte real $\varepsilon_1(\omega)$ e da parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ da função dielétrica complexa em função da energia (eV). Para realização destes cálculos, consideramos uma luz incidente polarizada em uma amostra policristalina (POLY), utilizando o funcional GGA-PBE. As figuras que estão relacionadas as propriedades ópticas estão separadas entre estruturas rotacionadas (Rot) e não rotacionadas (Nrot). Para identificarmos qual interface esta gerando cada resultados, utilizamos letras de identificação depois de cada abreviação para que sejam relacionadas com a Fig.4.1.

Para a Fig.4.5, percebemos que a constante dielétrica estática eletrônica ε_0 , depende diretamente da forma polimórfica do material. Na Fig.4.5(a), medimos o ε_0 para todas as heteroestruturas Nrot, onde alcançamos os valores mais intensos em $\varepsilon_0 = 240,82$ para Nrot-e, e $\varepsilon_0 = 44,98$ para a estrutura Nrot-f. Já o menor valor obtido ficou por conta do Nrot-d com $\varepsilon_0 = 3,46$, e as demais heteroestruturas alcançaram valores próximos a $\varepsilon_0 = 20,08$.

Para os resultados das estruturas Rot na Fig.4.5(b), observamos que os valores mais altos são representados pelas estruturas Rot-k com $\varepsilon_0 = 149,79$, Rot-j com $\varepsilon_0 = 69,91$ e Rot-l com $\varepsilon_0 = 55,39$. O menor valor obtido foi $\varepsilon_0 = 19,87$ correspondente a Rot-g. Os demais valores ficaram próximos de $\varepsilon_0 = 25,8$. Comparando os resultados obtidos entre as heteroestruturas Rot e Nrot, notamos que $\varepsilon_1(\omega)$ assume valores mais elevados nas heteroestruturas Rot em relação a Nrot, com exceção de Nrot-e que apresenta maior ε_1 . Esses valores mais altos representam uma maior capacidade de polarização do material.

Já a parte imaginária da função dielétrica está associada a transições eletrônicas reais entre os estados ocupados e os não ocupados, uma vez que estão diretamente relacionados com absorção óptica no meio material. Assim, podemos analisar a Fig.4.6 e comparar o comportamento da absorção óptica entre heteroestruturas Nrot e Rot. Para a construção

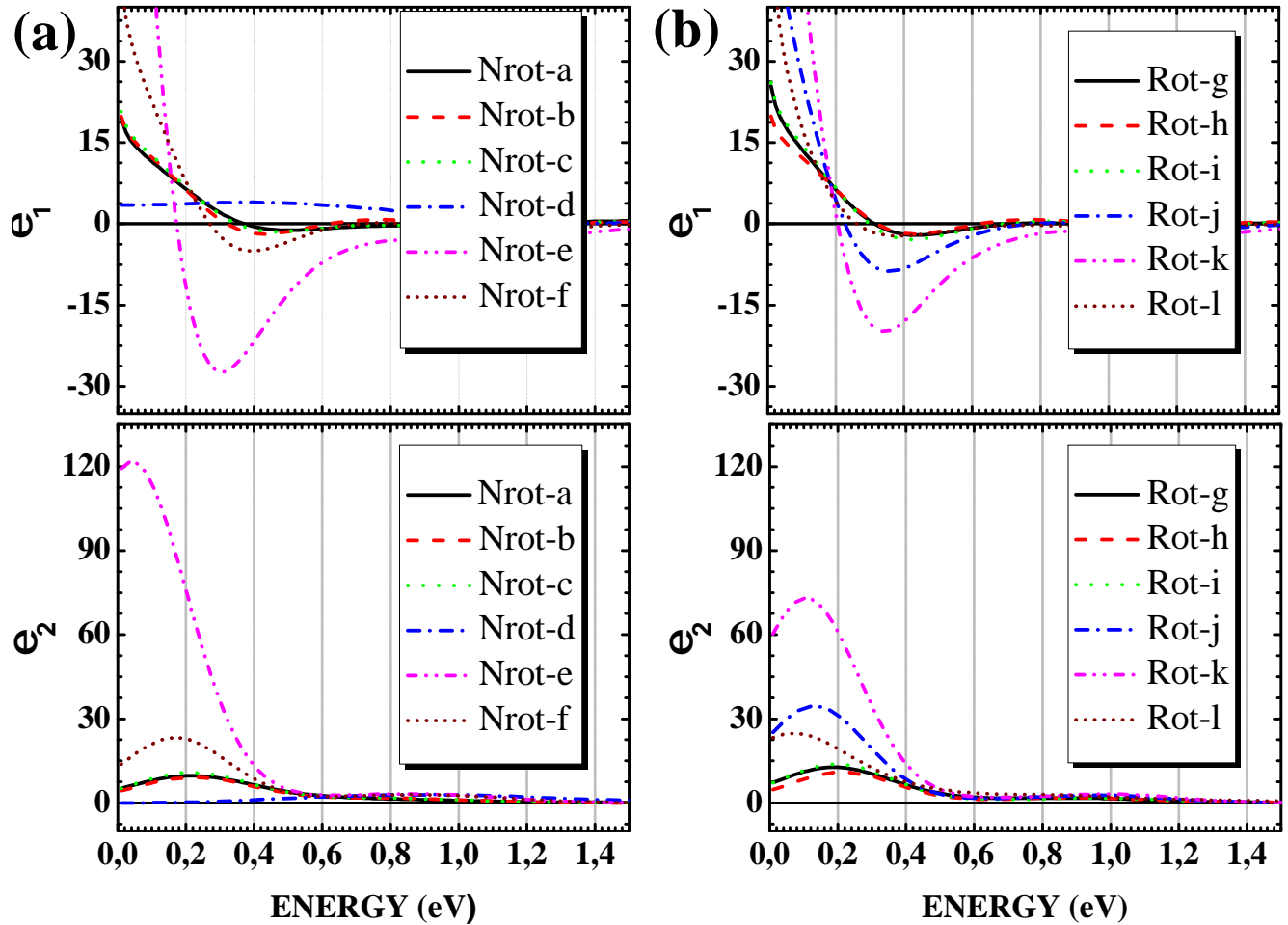


Figura 4.5: (ϵ_1) são as partes reais e (ϵ_2) corresponde as partes imaginárias da função dielétrica das heteroestruturas de Penta-BN/Penta-Graphane. As curvas são mostradas para luz incidente polarizada ao longo dos planos cristalinos e também para um incidente de luz em uma amostra policristalina (POLY). O cálculo foi feito a partir do funcional GGA-PBE

de nossos resultados, usamos o mesmo método de cálculo utilizado no capítulo anterior. Para garantir que iríamos analisar os resultados de absorção óptica em todo o espectro, utilizamos um comprimento de onda que varia de 0 a 1800 nm.

Assim como na função dielétrica, os picos de absorção óptica são mais intensos em Nrot-e (Rot-l), situados em uma faixa correspondente a 311,39 nm (311,73 nm). Com isso, percebemos que a absorção óptica das heteroestruturas não sofre influência das interfaces utilizadas, uma vez que, os resultados obtidos apresentaram comportamento similar. De

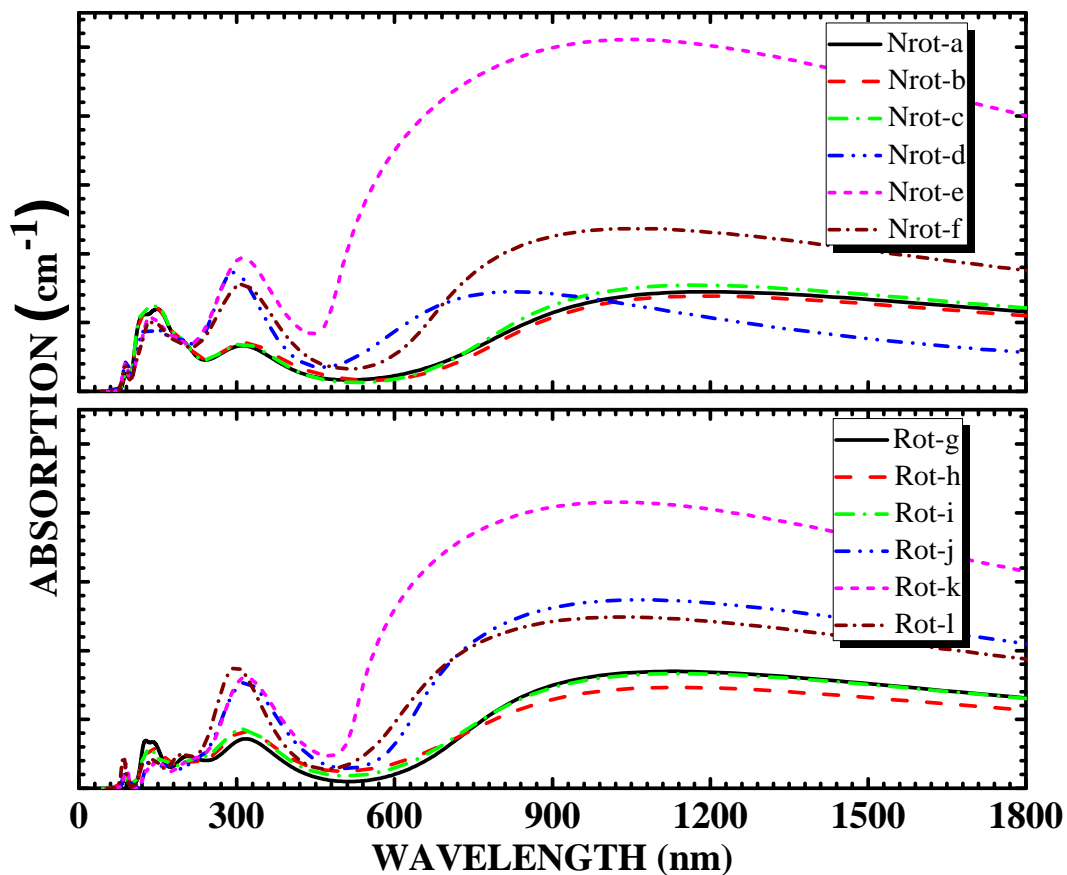


Figura 4.6: Mostra a absorção óptica das heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane próximas da energia de gap, quando a luz incidente é polarizada ao longo dos planos do cristal e para uma amostra policristalina (Poly) usando a função de troca-correlação GGA. A absorção máxima ocorre no ultravioleta.

acordo com os gráficos, fica claro que a absorção ocorre dentro da faixa do espectro que corresponde ao ultravioleta.

Capítulo 5

Conclusões

Nessa dissertação obtivemos as propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas para as nanofitas de penta-BN e para as heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane. Para isso, realizamos cálculos quânticos fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando a aproximação GGA-PBE.

Ao analisar a estrutura cristalina das nanofitas de Penta-BN, percebemos que as fitas possuem uma conformação atômica composta inteiramente por pentágonos de BN, com átomos arranjados em uma rede de Bravais tetraédrica. As fitas foram hidrogenadas para evitar conformações em suas bordas e manter a mesma hibridização interna. Com a otimização das nanofitas, se observou que as distâncias entre os átomos variam ao longo da fita, por estarem arranjados em pentágonos irregulares. A maior distância obtida entre dois átomos de Nitrogênio é de 1,41 Å, enquanto a menor distância é 1,35 Å. Já para a distâncias de ligação entre os átomos de Boro e Nitrogênio, encontramos 1,55Å para a maior ligação e a menor é 1,48 Å. Foram construídas quatro nanofitas com combinações de bordas diferentes, nomeadas por AA, ZA, ZZ e SS. Após a realização dos cálculos observou-se comportamentos diferente em cada nanofita, evidenciando os efeitos provocados pelas bordas.

Na representação da energia de ligação, percebemos que as energias decaem facilmente no intervalo entre -7,1 e -7,8 eV, numa região em que as larguras das fitas estão entre 8 e 26,5 Å. Os resultados encontrados, indicam que com o aumento do número de átomos a energia de ligação diminui, ou seja, as nanofitas de Penta-BN se tornam mais estáveis com o

aumento de sua largura. Dentre as quatro estruturas analisadas, as fitas com bordas Z e S apresentam maior estabilidade, devido a concentração de hibridização sp^3 em suas bordas.

As respectivas estruturas de banda (BS) e as densidades de estado total (DOS) para as nanofitas de Penta-BN, foram calculadas para os spin-up e down, considerando estados eletrônicos de baixa energia na ausência de um campo elétrico. Os efeitos de bordas apresentam diferentes características eletrônicas. Com os resultados obtidos, percebemos que as fitas AA e SS apresentam características de um material semicondutor, diferentemente das fitas ZA, que apresenta caráter metálico. A fita ZZ apresenta um comportamento bastante interessante, por exibir característica de um metal nas bandas correspondente ao spin-down e comportamento semicondutor para as bandas de spin-up, permitindo o surgimento de diferentes condutividades elétricas numa mesma estrutura. No gráfico das DOS, notamos diferentes densidades de estados para cada spin, principalmente na nanofitas ZA e ZZ. Visto que essas diferenças, que ocorrem entre as bandas, indicam que as combinações de bordas utilizadas neste trabalho, provocam variações na polarização de spin.

A representação da densidade de spin confirma os resultados encontrados na estrutura de banda e na DOS. Após a otimização das estruturas, notamos que seus estados magnéticos são claramente mantidos, indicando que as nanofitas possuem magnetismo intrínseco na sua estrutura. Podemos observar, que a localização dos momentos de spins se encontra em regiões diferentes dependendo das bordas utilizadas nas fitas, assim como, suas configurações magnéticas. É fácil ver, que a densidade de carga em todas as nanofitas, estão concentradas unanimemente nos átomos de Nitrogênio. Em suma, nossos resultados apontam para uma ordenação de spin, característico de materiais ferrimagnéticos. Logo, consideramos esse resultado bastante interessante, por ser a primeira vez na literatura, que estruturas compostas por Nitreto de Boro apresentam natureza magnética.

Para os resultados ópticos das nanofitas, calculamos a função dielétrica representada pela parte real e imaginária e obtemos a constante dielétrica estática para cada fita. Os resultados revelam que os valores mais intensos encontrados na parte real, se deve a nanofita ZZ com $\varepsilon_0 = 10,43$. Já o menor valor é indicado pela nanofita ZA, que possui $\varepsilon_0 = 3,03$. Percebemos em nossos resultados, que $\varepsilon_1(\omega)$, apresenta valores mais elevados nas nanofitas que mantém as bordas idênticas, revelando que as mesmas possuem maior capacidade de

polarização. Nos resultados de absorção óptica, averiguamos que os pico mais intensos pertencente a fita SS, se localiza numa faixa de 293,41 nm. As demais fitas mostram picos menores, mas se encontram dentro da mesma faixa já citada. Assim, as nanofitas de Penta-BN indicam que a absorção ocorre na faixa do ultravioleta, podendo ser aplicado na indústria, para a fabricação de dispositivos, lente e películas.

Nas heteroestruturas laterais de Penta-BN/Penta-Graphane, percebemos a presença de dois materiais dispostos em pentágonos irregulares, esses materiais são formados por átomos de BN e Carbonos hidrogenados. Assim como nas nanofitas, observamos uma variação no tamanho das ligações atômicas, devido a conformação pentagonal, sendo que as únicas ligações bem definidas ocorrem entre o Carbono e o Hidrogênio com 1,10 Å. As estruturas foram construídas a partir das combinações BN-C-BN e C-BN-C, o que resultou em 12 heteroestruturas com combinações de interfaces diferentes. Após a realização dos cálculos, analisou-se os efeitos provocados pelas interfaces que ligam os dois materiais.

As estruturas de banda e as densidades de estado total (DOS) para as heteroestruturas foram resolvidas para o spin-up e down. Os gráficos foram separados em Nrot e Rot, pois algumas interfaces só eram possíveis de se obter, após sofrerem uma rotação de 45 graus em sua estrutura. Observamos que as interfaces utilizadas causaram diferença nas características eletrônicas, onde algumas heteroestruturas apresentam o comportamento de materiais isolantes, enquanto as demais se comportam como materiais condutores. A diferença apresentada entre as bandas causadas pelo acúmulo de spins, permite o surgimento de diferente condutividade nas heteroestruturas. Analisando as curvas da DOS, percebemos diferenças entre as densidades, indicando alterações na polarização dos spins.

Para as propriedades ópticas das heteroestruturas, percebemos que a função dielétrica para estruturas Nrot (Rot), em sua parte real, possui o valor mais intenso em $\epsilon_0 = 240,82(149,79)$ para a Nrot04(Rot04), já o menor valor foi de $\epsilon_0 = 3,46(19,87)$ em Nrot03(Rot01). De maneira geral, constatamos que as estruturas Rot, assumem valores mais altos se comparados com as estruturas Nrot. Na absorção óptica, notamos que todas as heteroestruturas absorvem no ultravioleta, uma vez que, seus picos se encontram numa faixa de 311 nm. Diferentemente dos resultados eletrônicos, a absorção óptica não sofre influências das combinações de interfaces.

Como perspectiva futura para este trabalho, pretendemos calcular as propriedades eletrônicas e ópticas das heteroestruturas de empilhamento de Penta-BN/Penta-Graphane, utilizando cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Os resultados alcançados, seriam comparados com os resultados já existente para as heteroestruturas laterias deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [2] Enrico Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607):32, 1927.
- [3] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.
- [4] Damon Ferreira Farias. Estudos de primeiros princípios das propriedades eletrônicas e do espectro raman de nanoflocos de grafeno oxidados e com defeitos de borda.
- [5] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [6] Peter A Schulz. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente. *Vigilância Sanitária em Debate*, 1(4):53–58, 2013.
- [7] Bernardo Ruegger Almeida Neves et al. Estudo de nanoestruturas de nitreto de boro hexagonal por microscopia de varredura por sonda. 2012.
- [8] Samir Silva Coutinho et al. Propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono e nitreto de boro. 2013.
- [9] Glauciene Paula de Souza Marcone. Nanotecnologia e nanociência: Aspectos gerais, aplicações e perspectivas no contexto do brasil. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia-ISSN: 1984-5693*, 7(2):1, 2016.

- [10] J. V. Santana. Propriedades estruturais, mecânicas, eletrônicas e vibracionais de novas nanoestruturas baseadas em adamantano. *Vigilância Sanitária em Debate*, 2011.
- [11] PB Mirkarimi, KF McCarty, and DL Medlin. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(2):47–100, 1997.
- [12] TIAGO HILÁRIO FERREIRA. *Nanoestruturas de Nitreto de Boro: síntese, caracterização e purificação*. PhD thesis, Dissertação de Mestrado Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear-CDTN . . . , 2010.
- [13] Jian Yu Huang and Yuntian T Zhu. Advances in the synthesis and characterization of boron nitride. In *Defect and Diffusion Forum*, volume 186, pages 1–32. Trans Tech Publ, 2000.
- [14] WJ Yu, WM Lau, SP Chan, ZF Liu, and QQ Zheng. Ab initio study of phase transformations in boron nitride. *Physical Review B*, 67(1):014108, 2003.
- [15] DR McKenzie, DJH Cockayne, DA Muller, M Murakawa, S Miyake, S Watanabe, and P Fallon. Electron optical characterization of cubic boron nitride thin films prepared by reactive ion plating. *Journal of applied physics*, 70(6):3007–3012, 1991.
- [16] Masakazu Kawashita, Masashi Tanaka, Tadashi Kokubo, Yoshiaki Inoue, Takeshi Yao, Sunao Hamada, and Teruya Shinjo. Preparation of ferrimagnetic magnetite microspheres for in situ hyperthermic treatment of cancer. *Biomaterials*, 26(15):2231–2238, 2005.
- [17] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. World Scientific, 1998.
- [18] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [19] Mikhail I Katsnelson and Mikhail Iosifovich Katsnelson. *Graphene: carbon in two dimensions*. Cambridge university press, 2012.

- [20] Shunhong Zhang, Jian Zhou, Qian Wang, Xiaoshuang Chen, Yoshiyuki Kawazoe, and Puru Jena. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8):2372–2377, 2015.
- [21] Christopher P Ewels, Xavier Rocquefelte, Harold W Kroto, Mark J Rayson, Patrick R Briddon, and Malcolm I Heggie. Predicting experimentally stable allotropes: Instability of penta-graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(51):15609–15612, 2015.
- [22] Jorge O Sofo, Ajay S Chaudhari, and Greg D Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, 75(15):153401, 2007.
- [23] Hamideh Einollahzadeh, Seyed Mahdi Fazeli, and Reza Sabet Dariani. Studying the electronic and phononic structure of penta-graphane. *Science and Technology of advanced MaTerialS*, 17(1):610–617, 2016.
- [24] Dong Zhang, Dong-Bo Zhang, Fuhua Yang, Hai-Qing Lin, Hongqi Xu, and Kai Chang. Interface engineering of electronic properties of graphene/boron nitride lateral heterostructures. *2D Materials*, 2(4):041001, 2015.
- [25] SS Coutinho, MS Tavares, CA Barboza, NF Frazão, E Moreira, and David L Azevedo. 3r and 2h polytypes of mos2: Dft and dfpt calculations of structural, optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 111:25–33, 2017.
- [26] Andressa da Cunha Bevilacqua. Estudo teórico das propriedades mecânicas e eletrônicas de nanoestruturas de bn. 2011.
- [27] LMS Ansaloni and EMB Sousa. Síntese de nanotubos de nitreto de boro a partir do diborato de melanina para aplicação em cosméticos.
- [28] Elizane E Moraes, Taíse M Manhabosco, Alan B De Oliveira, and Ronaldo JC Batista. Tunable band gap of boron nitride interfaces under uniaxial pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(47):475502, 2012.

- [29] N. F. Frazão. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. page 129, 2009.
- [30] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [31] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [32] J. A. A. S. Reis. Introdução à teoria do funcional da densidade dependente do tempo, 2015.
- [33] A. R. Silva. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios, 2009.
- [34] P Hohenberg. P. hohenberg and w. kohn, phys. rev. 136, b864 (1964). *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [35] Andriele da Silva Prado. Estudo da parametrização de funcionais lrc aplicados a propriedades ópticas de carotenóides. 2014.
- [36] Nelson H Morgon and Kaline Coutinho. *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [37] JKL MacDonald. Successive approximations by the rayleigh-ritz variation method. *Physical Review*, 43(10):830, 1933.
- [38] J. F. P. Leal. Caracterização de polímeros unidimensionais (poliacetileno, poliazina e poliazoeteno) através de cálculos espectroscópicos e transporte eletrônico, 2010.
- [39] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [40] DM Vianna, A Fazzio, and S Canuto. Teoria quântica de sólidos e moléculas. *Livraria da Física*, 2004.

- [41] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981.
- [42] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [43] EWS Caetano. Cálculo ab initio de propriedades optoeletrônicas da l-alanina. *Universidade Federal do Ceará-UFC, CE*, 2005.
- [44] Stephen J Blanksby and G Barney Ellison. Bond dissociation energies of organic molecules. *Accounts of chemical research*, 36(4):255–263, 2003.
- [45] Wolfram Koch and Max C Holthausen. *A chemist's guide to density functional theory*. John Wiley & Sons, 2015.
- [46] A Filippetti, David Vanderbilt, W Zhong, Yong Cai, and GB Bachelet. Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability. *Physical Review B*, 52(16):11793, 1995.
- [47] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [48] John P Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. *Physical Review B*, 54(23):16533, 1996.
- [49] John F Dobson, Giovanni Vignale, and Mukunda P Das. *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [50] John P Perdew. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids' 91*, 11, 1991.
- [51] John P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4):891, 1998.

- [52] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [53] AD Becke. Ad becke, j. chem. phys. 98, 5648 (1993). *J. Chem. Phys.*, 98:5648, 1993.
- [54] Alex Zunger and Marvin L Cohen. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, 18(10):5449, 1978.
- [55] Carlos António Loia Santos Reis. Novo método de construção de pseudopotenciais com inclusão dos electrões de "semi-core". 2001.
- [56] Aleksandro Kirch. *Propriedades eletrônicas em nanossistemas baseados em nanotubos de carbono e grafeno*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2014.
- [57] GB Bachelet, DR Hamann, and M Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Physical Review B*, 26(8):4199, 1982.
- [58] Leonard Kleinman and DM Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425, 1982.
- [59] Xavier Gonze, Roland Stumpf, and Matthias Scheffler. Analysis of separable potentials. *Physical Review B*, 44(16):8503, 1991.
- [60] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, 3(6):404, 2004.
- [61] Errol G Lewars. *Computational chemistry: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [62] Ernest R Davidson and David Feller. Basis set selection for molecular calculations. *Chemical Reviews*, 86(4):681–696, 1986.
- [63] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. John Wiley & Sons, 2013.

- [64] Jiao Li, Xinyu Fan, Yanpei Wei, and Gang Chen. Penta-b x n y sheet: a density functional theory study of two-dimensional material. *Scientific reports*, 6:31840, 2016.
- [65] MD Segall. Md segall, pjd lindan, mj probert, cj pickard, pj hasnip, sj clark, and mc payne, j. phys.: Condens. matter 14, 2717 (2002). *J. Phys.: Condens. Matter*, 14:2717, 2002.
- [66] A Dal Corso. A. dal corso, a. pasquarello, a. baldereschi, and r. car, phys. rev. b 53, 1180 (1996). *Phys. Rev. B*, 53:1180, 1996.
- [67] Martin Fuchs and Matthias Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119(1):67–98, 1999.
- [68] John P Perdew. Jp perdew, ja chevary, sh vosko, ka jackson, mr pederson, dj singh, and c. fiolhais, phys. rev. b 46, 6671 (1992). *Phys. rev. B*, 46:6671, 1992.
- [69] AM Rappe. Am rappe, km rabe, e. kaxiras, and jd joannopoulos, phys. rev. b 41, 1227 (1990). *Phys. Rev. B*, 41:1227, 1990.
- [70] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12):5188, 1976.
- [71] Bernd G Pfrommer, Michel Côté, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Relaxation of crystals with the quasi-newton method. *Journal of Computational Physics*, 131(1):233–240, 1997.
- [72] PF Yuan, ZH Zhang, ZQ Fan, and M Qiu. Electronic structure and magnetic properties of penta-graphene nanoribbons. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(14):9528–9536, 2017.
- [73] SJ Clark, MD Segall, CJ Pickard, PJ Hasnip, MJ Probert, K Refson, and MC Payne. Materials studio castep, version 5.0. *Accelrys: San Diego, CA*, 2009.
- [74] L. ALCÁCER. Física do estado sólido, 2013.

-
- [75] John P Perdew and Mel Levy. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities. *Physical Review Letters*, 51(20):1884, 1983.