



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 Optoeletrônicas e Vibracionais das
Estruturas do PhaBN e dos Nanocones de Carbono Usando
Cálculos de DFT

Jessé Medeiros Pontes

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

7 de abril de 2019

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

Jessé Medeiros Pontes

**Estudo das Propriedades Optoeletrônicas e Vibracionais das
Estruturas do PhBN e dos Nanocones de Carbono Usando
Cálculos de DFT**

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

**Recife - PE
7 de abril de 2019**

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

Estudo das Propriedades Optoeletrônicas e Vibracionais das Estruturas do
PhaBN e dos Nanocones de Carbono Usando Cálculos de DFT

Jessé Medeiros Pontes

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 20/02/2019 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio de Pádua Santos
DF - UFRPE

Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos
DQ - UFRPE

Dedico esta, bem como todas as minhas demais conquistas, a minha mãe Antónia, minha namorada e a todos os meus amigos e familiares.

Agradecimentos

A minha mãe, Antônia pelos cuidados, por me ajudar nos momentos que eu mais precisei e por estar sempre me apoiando em todas as minhas decisões. Pois sem ela eu não conseguiria chegar tão longe. Quero agradecer também a minha namorada Amanda por estar sempre ao meu lado, me apoiando. Aos meus irmãos, Jéssica e Abraão, que mesmo nas nossas brigas, eles me ajudaram a alcançar esse objetivo.

Agradeço ao meu orientador, professor Jonas Romero Fonseca de Lima por me orientar de maneira assertiva e compreensiva possibilitando um maior aprendizado. Ao meu coorientador professor Nilton Ferreira Frazão que sempre estava me incentivando a seguir adiante com meus objetivos. Pela sua paciência e os seus momentos de brincadeiras. A CAPES pelo apoio financeiro e a Davi pela licença do programa de trabalho.

Não poderia esquecer do responsável por me encaminhar a seguir a carreira de físico, o professor Fábio Ferreira de Medeiros, agradeço primeiramente pelo amigo que ele é, por me ajudar toda vez que eu precisei nos momentos de desespero acadêmico e não acadêmicos, pelos conselhos e por me suportar todo esse tempo.

Allan, Jair e Marcus que são uns dos meus melhores amigos e companheiro de curso e jornada, por estarem sempre comigo nas horas de estudo e nos momentos de descontração. Aos meus outros companheiros de curso Ayrton, Filipe, Felipe, Sélton, Júlio, Eugênio, Alexandre e aos demais.

Agradeço aos meus amigos que são muito importantes para mim, Allan, Anderson, Caio,

Erivan, Henrique, Kaique, Luan O., Roberto Luan, Emanuel Lucas, Lucas Sousa, Lucas wesley (Feliz), Maxsuel, Michael, Sebastião, Rafael, Wanderley, Rodrigo e Victor por estarem sempre ao meu lado nos bons e maus momentos.

Enfim, quero agradecer a toda a minha família, amigos e companheiros que contribuíram para a conclusão desse objetivo.

Resumo

Recentemente, foi proposto através de um estudo teórico uma estrutura plana similar ao grafeno, o Phagrafene. Sua formação é composta de três tipos de anéis de carbono (pentágonos, hexágonos e heptágonos). No entanto não existe uma investigação teórica das propriedades dessa estrutura formada por átomos de boro e nitrogênio, o phaBN. Além disso, se tem feito muitos estudos sobre estruturas formadas por nanocones de carbono com ângulos de disclinação 60° , 120° e 180° , mas há poucos estudos na literatura sobre os cones duplos em forma de ampulheta, possibilitando a descoberta de novas propriedades. A presente dissertação insere-se no escopo da Nanociência, com o objetivo de estudar as nanoestruturas do phaBN e dos nanocones na forma de ampulheta, por meio de modelagem computacional de primeiros princípios implementadas nos códigos CASTEP e DMol3 para otimizar as estruturas, com o objetivo de encontrar a conformação de menor energia, sendo essa a mais estável. Posteriormente, investigamos as propriedades optoeletrônicas, vibracionais e termodinâmicas do phaBN, já para as quinze estruturas formadas pelos cones de carbono foram apresentadas apenas as propriedades eletrônicas. O estudo dessas propriedades foram realizadas por meio de cálculos quânticos através da teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando a aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA). Através de nossos cálculos, observamos que a estrutura de bandas e densidade de estados do phaBN apresentam um gap de $2,739\text{ eV}$ que é cerca de 2 eV a menos que a estrutura hexagonal de nitreto de boro h-BN, sendo assim um material semicondutor de gap largo. Por meio das propriedades óptica, vibracionais e termodinâmicas foi possível observar o intervalo de absorção, a estabilidade da estrutura e seu processo de formação, respectivamente. Observamos também que todos os nanocones

de carbono são metálicos quando fizemos a análise da densidade de estados eletrônicos, um resultado já esperado pois os materiais feitos de carbono são geralmente metálicos.

Palavras-chave: PhcBN, Nanocones de Carbono; DFT.

Abstract

Recently, a flat structure similar to graphene, Phagraphene, was discovered through a theoretical study. Its formation is composed of three types of carbon rings (pentagons, hexagons and heptagons), presenting several electronic properties. However, there is no theoretical investigation of the properties of this structure formed by boron and nitrogen atoms, the phaBN. In addition, many studies have been done on structures formed by carbon nanocons with disclination angles 60° , 120° e 180° , but there are few studies in the literature on hourglass-shaped double cones, enabling the discovery of new properties. The present dissertation is within the scope of Nanoscience, and aims to study the nanostructures of phaBN and nanocones in the form of hourglass, by means of computational modeling of first principles implemented in the CASTEP and DMol3 codes to optimize the structures, with the objective of finding the conformation of lower energy, which is the most stable. Subsequently, we investigated the optoelectronic, vibrational and thermodynamic properties of phaBN, and for the fifteen structures formed by the carbon cones, only the electronic properties were presented. The study of these properties was performed by means of quantum calculations through the theory of density functional (DFT), using the approximation of the generalized gradient-GGA. Through our calculations, we observed that the band structure and state density of phaBN have a gap of 2,739 eV which is about 2 eV less than the hexagonal structure of boron nitride h-BN, thus being a semiconducting material of long gap. By means of the optical, vibrational and thermodynamic properties it was possible to observe the absorption interval, the stability of the structure and its formation process, respectively. We also observed that all the carbon nanocones are metallic when we do the analysis of the density of electronic states, a result already expected since

the materials made of carbon are usually metallic. The simulations were performed with the objective of comparing the results of all the structures.

Keywords: PhaBN, Carbon Nanocons, Molecular Mechanics.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Física Computacional	1
1.2	O Carbono e suas Formas Alotrópicas	2
1.2.1	Grafeno	5
1.2.2	Nanocônes	9
1.3	O BN e suas Formas Alotrópicas	13
1.3.1	Boro e Nitrogênio	13
1.3.2	PhaBN	14
1.4	Organização e Descrição do Trabalho	16
2	Metodologia	17
2.1	Introdução	17
2.2	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	18
2.3	A Equação de Schrödinger	19
2.4	Problema de Muitos Corpos	21
2.5	Aproximação de Born-Oppenheimer	23
2.6	Densidade Elétrica	24
2.7	Os Teoremas de Hohenberg-Kohn	26
2.7.1	Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn	26
2.7.2	Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn	28
2.8	Equações de Kohn-Sham	30

2.9	Aproximações dos potenciais de troca e correlação	35
2.9.1	Aproximação da Densidade Local LDA	35
2.9.2	Aproximação do Gradiente Generalizado GGA	37
2.10	A Teoria de Pseudopotenciais	39
2.11	Softwares utilizados para realizar as Simulações	42
3	Propriedades Conformacionais e Optoeletrônicas do PhaBN	44
3.1	Metodologia	44
3.2	Otimização da Geometria	45
3.3	Estrutura de Bandas e Densidade de Estado	47
3.4	Propriedades Ópticas	50
3.5	Propriedades vibracionais e térmicas	53
4	Estudo das Propriedades Eletrônicas e conformacionais dos Nanocones e Nanoampulhetas de Carbono	57
4.1	Metodologia	57
4.2	Estabilidade e Propriedades Estruturais	61
4.3	Análise da Densidade de Estado	62
5	Conclusão	75
	Referências Bibliográficas	82

Lista de Figuras

1.1	(a) Demonstração da hibridização sp^3 ; (b) Estrutura cubica de face centrada (FCC) dos átomos de carbono no diamante [1].	3
1.2	(a) Demonstração da hibridização sp^2 ; (b) Arranjo interatômico da estrutura hexagonal do grafite.	4
1.3	Representação da molécula fulereno (C_{60}).	5
1.4	Classificação das estruturas de nanotubos de carbono: (a) simples, (b) duplo e (c) Múltiplo [5,Danilo]	6
1.5	Representação da estrutura Hexagonal do grafeno [2].	7
1.6	(a) Representação da célula unitária definidas pelos vetores da base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Representação da rede recíproca (linhas pontilhadas) com os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono desenhado em preto, a segunda BZ destacada em cinza claro. O centro da BZ é o ponto de alta simetria Γ e em todos os vértices da BZ temos os pontos K e K'. Entre os vértices existe os pontos M.	7
1.7	Representação da hibridização sp^2 do atomo de carbono.	8
1.8	Procedimento de construção de um nanocone a partir do processo de Volterra [3].	10
1.9	Relação geométrica entre os ângulos de ápice e de disclinação.	11
1.10	Representação das ampulhetas de carbono. na parte superior os picos dos cones estão ligados por ligações simples e na interior estão compartilhando o mesmo pico.	12
1.11	Representação da estrutura hexagonal de nitreto de boro.	14

1.12	Representação da estrutura do phaBN. Em destaque no retângulo preto está sua célula unitária e a esquerda a estrutura vista de lado mostrando suas ondulações.	15
2.1	Algoritmo do loop de auto-consistência da resolução das equações de Kohn-Sham. Modificado de FRAZÃO, N. F. Bioquímica Quântica de Fármacos Anti-Parkinsonianos, 2012.	34
2.3	Ferramenta do DMol3 e CASTEP que nos permite fazer cálculos quânticos usando o método DFT. Com estes códigos é possível analisar sistemas moleculares e periódicos	43
3.1	Melhor otimização da célula unitária do phaBN.	46
3.2	Representação da Estrutura de banda de Kohn-Sham e Densidade de estado correspondente a zero no nível de Fermi, para a faixa de energia total usando a função de troca e correlação GGA-PBE. Inserindo os pontos de alta simetria k na primeiro ZB: Γ (0,000, 0,000, 0,000), X (0,500, 0,000, 0,000), Z (0,500, 0,500, 0,000), Y (0,000, 0,000, 5,000). No ponto Y temos a presença de uma banda com um máximo na camada de valência e outra com um mínimo na camada de condução.	48
3.3	A estimativa da densidade parcial de estados (pDOS) do phaBN calculada pelo funcional GGA/PBE. A linha tracejada vertical indica a energia de Fermi medida em eV. Os índices s, p e d representam os orbitais atômicos.	49
3.4	Na Parte superior da imagem temos a função dielétrica real (ϵ_1) e na inferior a função imaginária (ϵ_2), calculada com o funcional GGA para a estrutura de PhaBN. É mostrada a incidência de luz polarizada ao longo dos diferentes planos cristalinos e policristalino (poli). Imagem da direita representa as direções de polarização os tem conhecido como os índices de Miller	51

3.5	Absorção óptica da estrutura do PhaBN, utilizando a função de troca e correlação GGA-PBE. A luz incidente é mostrada polarizada ao longo dos planos cristalinos [001, 010, 100, 101, 110, 111] e para policristalino (poli). A absorção será máxima perto do espectro ultravioleta.	52
3.6	Curvas de dispersão de fônons (imagem à esquerda) e o modo de densidade de estados de fônons (DOS) / cm^{-1} (imagem à direita) da estrutura de PhaBN. Utilizando funcional de troca e correlação do GGA-PBE. Tem-se um espectro de frequências bem definido no intervalo de 0 a 25 cm^{-1} confirmando a estabilidade da estrutura, uma vez que não existem frequências negativas na primeiro ZB.	54
3.7	Representação da entalpia (linha preta sólida), energia livre (linha vermelha pontilhada), $T \times$ entropia (temperatura vezes entropia em unidades de eV) (linha azul tracejada), de potenciais termodinâmicos calculados em função da temperatura para a estrutura do PhaBN.	55
3.8	Capacidade calorífica a volume constante em função da temperatura (em K) (linha preta). A linha azul, usando a escala da direita, representa a dependência da temperatura de Debye $\Theta_D(T)$. Calculado utilizando o funcional GGA-PBE para a estrutura de PhaBN.	56
4.1	Ilustração dos nanocones de carbono (NCCs) estudados. Em (a), (b) e (c) temos os ângulos de 60° , 120° e 180° NCCs. Esferas cinzas e brancas representam átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.	58
4.2	Ilustração dos cones duplos em forma de ampulhetas no modelo-I. Em (a), (b) e (c) temos os cones duplos $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$ e $180^\circ - 180^\circ$, respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos os $120^\circ - 180^\circ$, $60^\circ - 120^\circ$ e $60^\circ - 180^\circ$, cones duplos, respectivamente. Esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio.	59

4.3	Ilustração dos cones duplos em forma de ampulhetas no modelo-II. Em (a), (b) e (c) temos os cones duplos $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$ e $180^\circ - 180^\circ$, respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos os $120^\circ - 180^\circ$, $60^\circ - 120^\circ$ e $60^\circ - 180^\circ$, cones duplos, respectivamente. Esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio.	60
4.4	Temos uma ilustração das propriedades estruturais dos cones duplos: D_u e D_l correspondem aos diâmetros superiores e inferiores dos nanocones, respectivamente; h_u e h_l correspondem as alturas superiores e inferiores, respectivamente; d é a distância entre os átomos de carbono. As esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio.	63
4.5	Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 60^\circ$ do modelo-I.	66
4.6	Densidade de estado do cone duplo $120^\circ - 120^\circ$ do modelo-I.	67
4.7	Densidade de estado do cone duplo $180^\circ - 180^\circ$ do modelo-I.	67
4.8	Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 120^\circ$ do modelo-I.	68
4.9	Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 180^\circ$ do modelo-I.	68
4.10	Densidade de estado do cone duplo $120^\circ - 180^\circ$ do modelo-I.	69
4.11	Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 60^\circ$ do modelo-II.	70
4.12	Densidade de estado do cone duplo $120^\circ - 120^\circ$ do modelo-II.	70
4.13	Densidade de estado do cone duplo $180^\circ - 180^\circ$ do modelo-II.	71
4.14	Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 120^\circ$ do modelo-II.	71
4.15	Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 180^\circ$ do modelo-II.	72
4.16	Densidade de estado do cone duplo $120^\circ - 180^\circ$ do modelo-I.	72
4.17	Densidade de estado do cone isolado com ângulo de disclinação de 60°	73
4.18	Densidade de estado do cone isolado com ângulo de disclinação de 120°	73
4.19	Densidade de estado do cone isolado com ângulo de disclinação de 180°	74

Lista de Tabelas

1.1	A tabela mostra os números de pentágonos nos nanocones e seus respectivos ângulos de disclinação e ápice	11
3.1	Descrição dos parâmetros de otimização.	46
4.1	A tabela mostra o valor médio para algumas propriedades estruturais dos cones duplos: D_u e D_l correspondem aos diâmetros superiores e inferiores das ampulhetas, respectivamente; h_u corresponde a altura superior e h_l a altura inferior; d é a distância entre os átomos de carbono superiores e inferiores. Para os cones simples, é apresentado o valor médio para os diâmetros (D) e alturas (h).	64
4.2	Representação das energias de fermi referente a cada estrutura.	65

Capítulo 1

Introdução

1.1 Física Computacional

Atualmente, a física computacional vem se desenvolvendo de maneira exponencial, visto que, é possível fazer uma descrição de sistemas físicos, químicos e biológicos de uma maneira bastante precisa. Um dos principais aliados da física da matéria condensada são as técnicas de simulação computacional, pois está se tornando uma ferramenta essencial para a área. Esses métodos são os responsáveis por fornecer as informações do sistema com uma precisão confiável. Nota-se uma grande vantagem nas simulações computacionais se comparado com os cálculos analíticos e os dados experimentais, pois apresenta uma maior facilidade para sua realização. Portanto, com os avanços tecnológicos na área de computação e os desenvolvimentos de novos algoritmos mais eficientes, os problemas físicos com alto nível de complexidade que antes não eram abordados agora estão se tornando uma realidade.

A prática de resolver os problemas através dos métodos de simulação foi essencial para o estudo de sistemas físicos a temperatura finita, tendo em vista que é a área que mais se beneficia com esse método. As simulações podem ser divididas em três tipos, tais como: quando é preciso entender o comportamento do sistema a uma temperatura ou em função dela; quando a temperatura é utilizada para explorar a configuração espacial do sistema, com o objetivo de determinar o mínimo global e os mínimos locais da energia e por fim quando se quer gerar configurações específicas de sistemas desordenados, como os líquidos.

Além da facilidade o método de simulação fornece, existem algumas questões associadas a simulação que é necessário discutir, a primeira é como determinar a energia potencial e, a segunda é como fazer a descrição dos movimentos dos átomos dessa energia. Para entender o potencial de interação foi necessário apresentar uma descrição da aproximação de Born-Oppenheimer [4], a teoria permite separar o movimento dos elétrons e dos núcleos, afirmando que os elétrons são os responsáveis por toda a energia cinética do sistema e os núcleos estão fixos. Assim, a parte eletrônica pode ser resolvida pela mecânica quântica e a nuclear pela mecânica clássica.

Atualmente, a simulação computacional tem sido a ferramenta essencial e de grande importância para diversas áreas de pesquisa, como a Física, Química, Biologia, Engenharia de Matérias, dentre outros, devido a diversidade de sistemas que se pode trabalhar com tal ferramenta. Na prática, a simulação computacional não se limita apenas a sistemas conhecidos, podendo também criar projetos de matérias virtuais que podem ser sintetizados e aplicado a uma área específica. Alguns exemplos que podem ser citados são as estruturas feitas de Nitreto de Boro construídas inicialmente por simulação computacional.

1.2 O Carbono e suas Formas Alotrópicas

O carbono é um dos elementos químicos mais importante na natureza, pois o mesmo compõe a matéria-prima de toda a vida neste planeta. A principal característica do carbono é a sua versatilidade em fazer ligações químicas com outros elementos, tendo a capacidade de formar novos compostos totalmente diferentes, tanto nas suas propriedades quanto na sua estrutura [5]. Um dos principais elementos químicos da tabela periódica pertencente a família *IVA*, ou seja, possui dois elétrons fortemente ligado no seu estado fundamental na forma $1s^2$ e quatro elétrons em sua banda de valência distribuído na forma $2s^2$ e $2p^2$, também é um elemento que pode ter hibridização sp^1 , sp^2 e sp^3 . Estes tipos de ligações permitem a construção de uma gama de organizações moleculares e cristalinas chamadas de alótropos, tais como diamante, grafeno, fulereno, nanotubos, nanocones, polímeros, dentre outros [6].

O diamante é um alótropo do carbono, onde Cada átomo de sua estrutura está ligado a quatro outros, pois o carbono permite fazer quatro ligações covalente do tipo σ devido

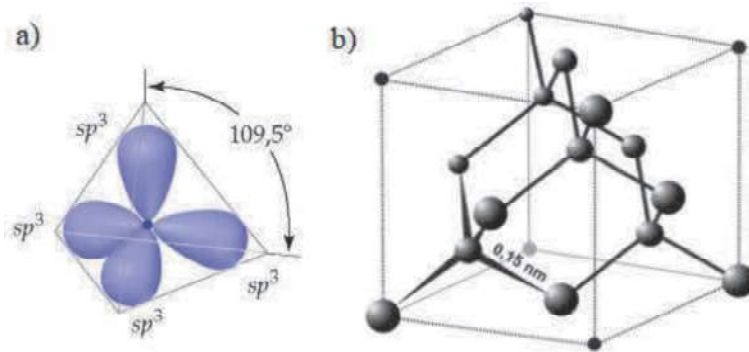


Figura 1.1: (a) Demonstração da hibridização sp^3 ; (b) Estrutura cubica de face centrada (FCC) dos átomos de carbono no diamante [1].

a presença de quatros elétrons em sua camada de valência e sua configuração é do tipo de orbitais sp^3 (ver figura 1.1). A conformação tetraédrica do átomo de carbono com ângulos de $109,5^\circ$ entre si, deve-se aos orbitais, considerando que os átomos estão na posição central desses orbitais. A estrutura cristalina do diamante é cúbica de face centrada (FCC), com base de dois átomos. Algumas de suas características são: material com elevada dureza, ótimo condutor térmico e um bom isolante elétrico. São geralmente utilizados para produção de ferramentas de corte, mas sua renda principal é o comercio de joias devido ao valor de mercado agregado a este mineral [1].

O grafite a temperatura ambiente tem a configuração cristalina mais estável, estando organizado em arranjos de camadas hexagonais separados por átomos intercalados ligados fracamente pela força de Van der Waals, representado na figura 1.2 [5]. Isto explica porque as camadas de grafeno deslizam uma sobre a outra quando há uma força externa atuando sobre elas. O comprimento entre dois carbonos ligados dado na literatura é de $1,42\text{\AA}$ e a distância entre as camadas é de $3,35\text{\AA}$ [7]. Seus átomos de carbonos são ligados a outros três átomos formando ângulos de 120° entre si, Nesta configuração, vamos ter três elétrons pertencente ao orbital híbrido sp^2 formando ligações do tipo σ no plano e um quarto elétron pertencente ao orbital p_z , perpendicular a esse plano formando ligações do tipo π . O grafite apresenta configuração estrutural trigonal plana, isto é, cada carbono tem três vizinhos no mesmo plano. As características desse material são: ótima condutividade elétrica, flexibilidade,

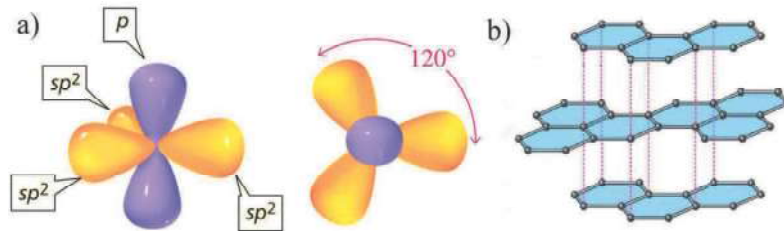


Figura 1.2: (a) Demonstração da hibridização sp^2 ; (b) Arranjo interatômico da estrutura hexagonal do grafite.

dentre outras.

Na década de 1980, as únicas estruturas conhecidas derivadas do carbono eram o diamante e o grafite. Entretanto, em 1985, foi descoberto uma das mais importantes formas alotrópicas do carbono, o fulereno [8]. Esse alótropo foi descoberto pelos cientistas Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl que deram inicialmente o nome de *buckminsterfullerene* ou *buckball* (C_{60}) e em 1996 receberam o prêmio Nobel de química. Os fulerenos são moléculas de carbono, composto por 60 átomos arranjados em forma esféricas com 20 faces hexagonais e 12 pentagonais, parecendo uma bola de futebol. Seu diâmetro é cerca de $0,7\text{nm}$ e apresenta ligações sp^2 e algumas sp^3 devido a curvatura provocado pelos pentágonos (ver figura 1.3). O C_{60} já foi sintetizado em laboratório, bem como C_{70} , C_{80} até fulerenos com mais de 100 átomos. Quando um fulereno é ligado à uma estrutura especial (moléculas orgânicas) é identificado algumas propriedades interessantes, tais como correntes magnéticas incomuns [9], uma diversidade de estruturas de bandas e propriedades ópticas [10], empacotamento molecular [9], dentre várias outras. Por causa desses resultados o fulereno tem sido bastante explorado em áreas como eletrônica, óptica, biológica e médica [11].

Desde a descoberta do fulereno, as pesquisas sobre nanoestruturas se intensificaram e em 1991, o cientista japonês Sumio Ijima produziu no Laboratório de Pesquisa da NEC, no Japão, uma molécula formada a partir do alongamento do fulereno [12]. Foi utilizado o método de descarga por arco para a sua produção e a visualização foi possível por meio do microscópio eletrônico de transmissão [1]. Essas moléculas são chamadas nanotubos de carbono, elas são estruturas moleculares na forma de um tubo cilíndrico, representado na

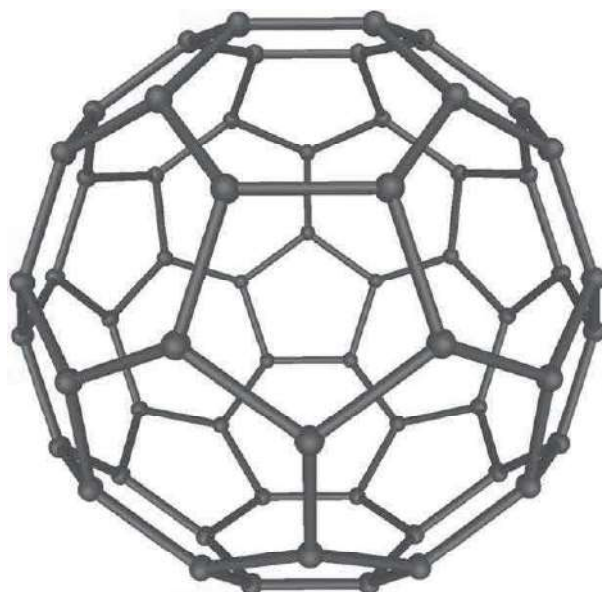


Figura 1.3: Representação da molécula fulereno (C_{60}).

figura 1.4. As ligações são basicamente sp^2 . No entanto, devido a sua curvatura há um confinamento quântico e reibridização $\sigma - \pi$ onde o orbital π é mais deslocado para fora do nanotubo, fazendo com que o nanotubo seja mais resistente, eletricamente mais condutor, melhor condutor térmico, sendo mais ativo que o grafite. Os nanotubos também permitem defeitos topológicos como a incorporação de pentágonos e heptágonos fazendo alterações em sua conformação. Existem três tipos de nanotubos de carbono, os de paredes simples, de paredes duplas e os de paredes múltiplas (ver figura 1.4 (a), (b) e (c)). Eles podem ser classificados de acordo com sua quiralidade: *zigzag*, *quiral* e *armchair*. Isso vai depender de como as folhas de grafites são enroladas, podendo mudar as propriedades dos nanotubos. por exemplo, passar de um condutor para um isolante [1].

1.2.1 Grafeno

O composto mais conhecido do carbono é o grafeno, que nos últimos anos despertou um grande interesse na comunidade científica mundial por diversas razões. A primeira razão é que o grafeno pode ser considerado como uma espécie de "bloco"já que a partir dele construímos estruturas como o fulereno, os nanotubos, o grafite, os nanocones, dentre outros. Complementarmente, apresenta ótimas propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte.

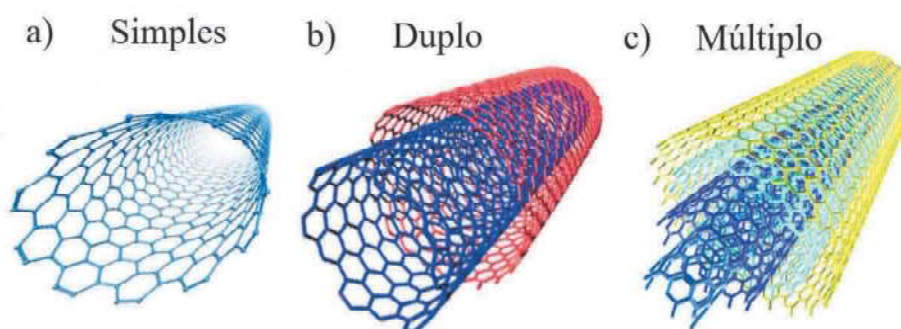


Figura 1.4: Classificação das estruturas de nanotubos de carbono: (a) simples, (b) duplo e (c) Múltiplo [5,Danilo]

Portanto, o grafeno está agora no hall de materiais com grande potencial para o desenvolvimento de novas tecnologias [2].

Em 2004, um grupo de cientistas liderados por Andre K. Geim, desenvolveram um método para isolar os planos de grafeno individualmente sobre uma superfície de óxido de silício (SiO_2) [13]. O processo de esfoliação mecânica para isolar o grafeno foi um sucesso, o resultado disso foi uma estrutura com propriedades eletrônicas de alta qualidade. Entretanto, o grafeno apresentou alta instabilidade mecânica podendo facilmente ser deformado, ou seja, perder a sua forma planar. Os cientistas achavam que seria impossível isolar uma camada de grafeno experimentalmente, mas com os intensivos estudos do grupo do professor Geim foram obtidos avanços satisfatórios.

O grafeno é uma estrutura composta apenas por anéis hexagonais de átomos de carbono totalmente bidimensional (2D). Sua conformação é uma rede tipo favo de mel (ver figura 1.5). O grafite nada mais é que o empilhamento de várias camadas de grafeno.

Para compreender como a estrutura do grafeno funciona é preciso entender sua hibridização. Logo, é necessário saber sua configuração eletrônica e os tipos de ligações. Sabe-se que os átomos de carbono possuem seis elétrons, que ocupam os seguintes orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Na fase cristalina os 4 elétrons presente na camada de valência dão origem aos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. A diferença entre as energias dos orbitais $2s$ e $2p$ é muito pequena em comparação com suas ligações químicas. Assim, as funções de onda desses 4 elétrons podem

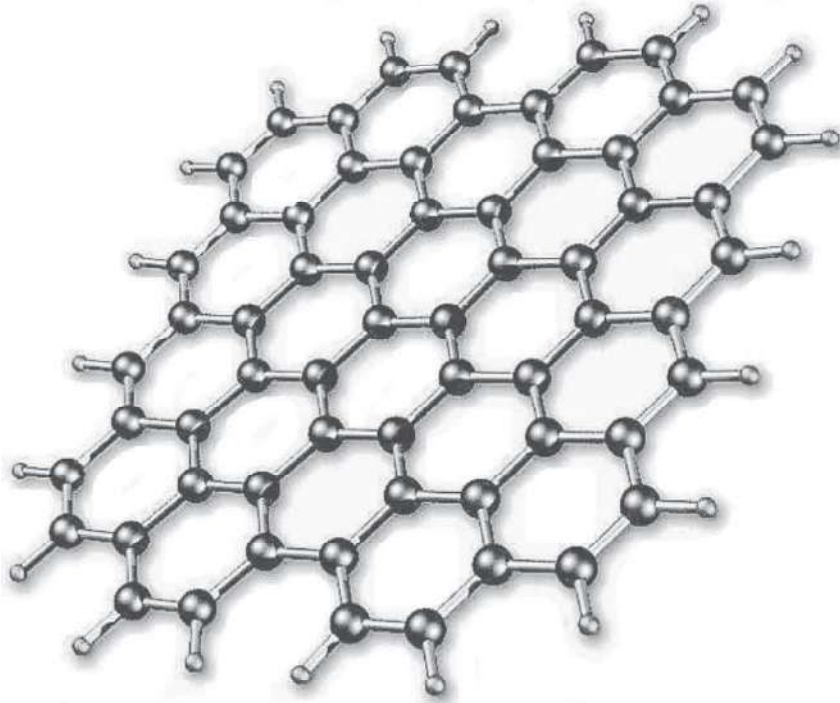


Figura 1.5: Representação da estrutura Hexagonal do grafeno [2].

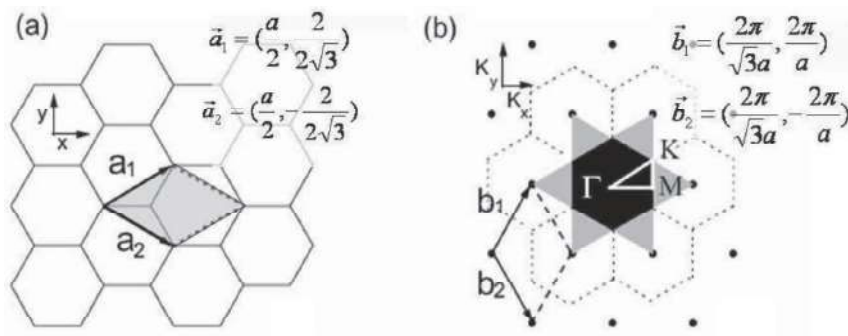


Figura 1.6: (a) Representação da célula unitária definidas pelos vetores da base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . (b) Representação da rede recíproca (linhas pontilhadas) com os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . A primeira zona de Brillouin é representada pelo hexágono desenhado em preto, a segunda BZ destacada em cinza claro. O centro da BZ é o ponto de alta simetria Γ e em todos os vértices da BZ temos os pontos K e K' . Entre os vértices existe os pontos M .

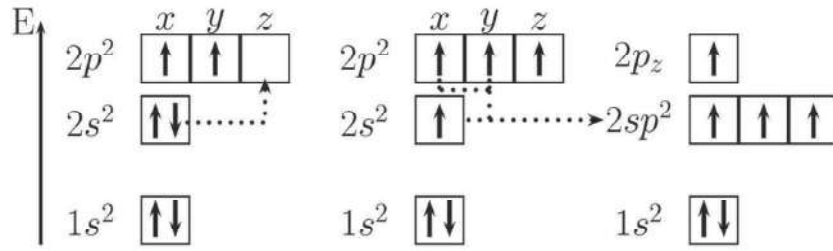


Figura 1.7: Representação da hibridização sp^2 do átomo de carbono.

se sobrepõem facilmente [14]. Quando o átomo de carbono está no estado excitado e um elétron do orbital $2s^2$ absorve energia suficiente saltando para um dos orbitais p vazios, surgindo assim uma hibridização sp^2 (representado na figura 1.7). Neste processo, três estados vão se manter no plano x, y formando um ângulo de 120° entre si, e suas ligações são do tipo σ . São essas as ligações que dão a forma Hexagonal do grafeno. O outro elétron está no orbital $2p_z$ perpendicular ao plano x, y , num estado π que tem seus elétrons ligados fracamente ao núcleo, tendo a facilidade de saltar para os átomos vizinhos. Esses elétrons são os únicos que apresentam relevância nas propriedades de transporte. Portanto, considera-se apenas a contribuição de um elétron por átomo de carbono nos cálculos das propriedades eletrônicas do grafeno.

O grafeno apresenta uma rede na forma hexagonal, mas essa rede não forma uma rede de Bravais [15]. Portanto, do ponto de vista cristalográfico precisa ser representada por uma rede triangular contendo dois átomos por célula unitária (ver figura 1.6 (a)). Os dois átomos A e B da célula unitária formam uma rede romboide definida pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real e os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 representam a rede recíproca. A primeira zona de Brillouin (BZ) do grafeno é um hexágono como se observa na figura 1.6 (b). Os três pontos de alta simetria na Primeira BZ são o centro $\Gamma = (0, 0)$, o centro da aresta M e uma das quinas do hexágono K.

Pode-se expressar os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real pelo sistema de coordenadas x, y como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \quad e \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right) \quad (1.1)$$

onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = d\sqrt{3}$ ($d = 1,42 \text{ \AA}$). Da equação acima podemos determinar os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca dados por

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

com uma constante de rede $4\pi/\sqrt{3}a$ no espaço recíproco. A direção dos vetores da rede recíproca são rotacionados 30° em relação aos vetores da base no espaço real, também representado na figura 1.6 (b).

Portanto, a principal característica que diferencia as folhas grafeno das demais estruturas de carbono descobertas é por ele ser considerado o melhor condutor elétrico. Pelo fato que nos pontos de Dirac (K e K'), a estrutura de banda eletrônica do grafeno apresenta *gap* nulo, isto é, a banda de valência toca a de condução.

1.2.2 Nanocones

Os nanocones de carbono (NCCs) foram observados pela primeira vez em 1992 [16], eles são estruturas nanométricas encurvadas que aparece no processo de síntese de nanotubos e podem ser feitos a partir de folhas de carbono [17], [18]. O ângulo de abertura de um nanocone é determinado pelo número de defeitos em sua ponta. Se for considerado os nanocones construídos pelas das folhas de grafeno, pode-se observar que apenas 5 ângulos de abertura são possíveis (veja mais a frente) de acordo com a teoria de Euler [19]. Em geral, para um determinado ângulo de abertura, teremos várias formas de organizar os pentágonos, produzindo assim diferentes isômeros. Foi determinado também na literatura algumas formas de nanocones com curvaturas positivas dotados de arranjos quadrados e triangulares de carbono em suas pontas [20].

Os NCCs podem ser feito a partir das folhas de grafeno, introduzindo defeitos a sua estrutura. Isto é, quando há a inserção de pentágonos, a folha de grafeno se deforma gerando curvaturas. O número de pentágonos inseridos é o que vai definir a estrutura, podendo gerar vários tipos de nanocones bem como nanotubos e fulerenos. A conversão de grafeno para nanocones é feita por meio do método de "cortes e colagem" nas folhas hexagonais de grafeno,

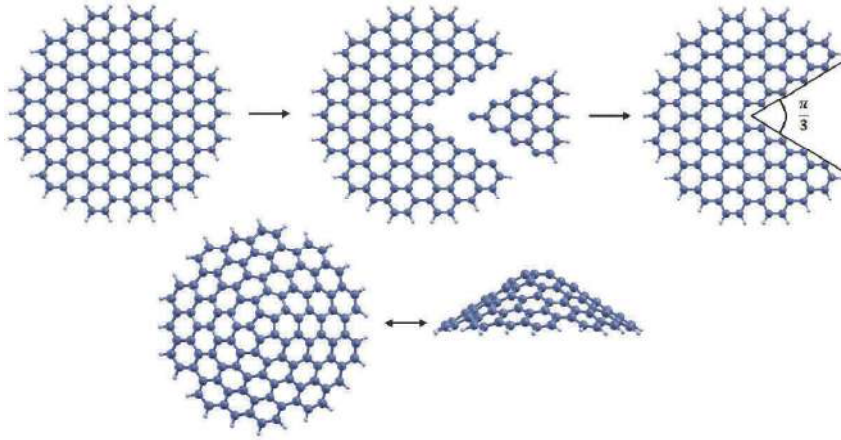


Figura 1.8: Procedimento de construção de um nanocone a partir do processo de Volterra [3].

cortes esses que levarão a formação de pentágonos, conhecido como processo de Volterra [3]: Considere a folha de carbono, estabeleça um hexágono central fazendo um corte semelhante ao realizado em uma fatia de pizza, com ângulos múltiplos de 60° , que retira um dos átomos do hexágono e, em seguida, seguiremos as linhas *zig zag* retirando todos os átomos entre elas, depois é feita a união das extremidades, como é possível ver na figura 1.8.

Os ângulos de corte para a produção dos nanocones são múltiplos de $\pi/3$. Portanto esse ângulo pode ser expresso por $\phi = N_p\pi/3$, onde N_p é o número de corte (pentágonos). É possível definir o ângulo de ápice θ , que está relacionado ao número de pentágonos através da fórmula:

$$\sin(\theta/2) = 1 - \frac{N_p}{6} \quad (1.3)$$

essa relação pode ser facilmente entendida observando a figura 1.9. Temos que, R é relacionado a r pelo ângulo ϕ . A partir da equação 1.3 podemos construir apenas cinco tipos de cones por meio de uma folha contínua de grafeno, expresso na tabela 1.1.

A teoria do funcional da densidade (*Density functional theory*, DFT), foi utilizada para estudar as energias e geometrias dos NNCs isolados com suas bordas hidrogenadas, por meio do cálculo dos orbitais moleculares semiempíricos e análise do vetor axial π . Um estudo teórico diz que as estruturas com pontas formadas de apenas um pentágono são mais estáveis

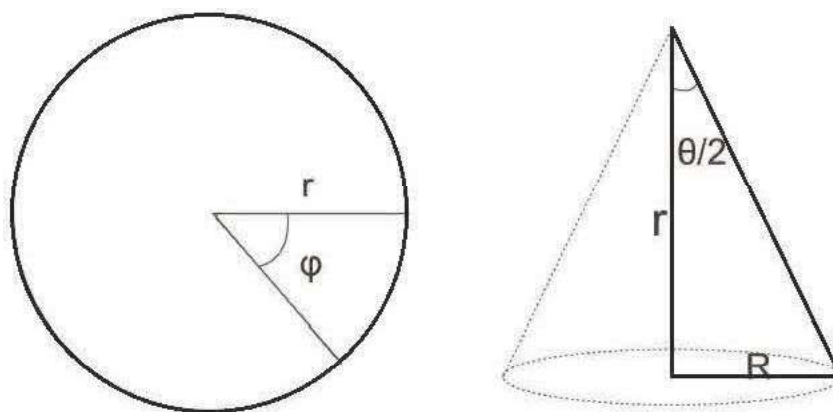


Figura 1.9: Relação geométrica entre os ângulos de ápice e de disclinação.

Tabela 1.1: A tabela mostra os números de pentágonos nos nanocones e seus respectivos ângulos de disclinação e ápice

Número de pentágonos	Ângulo de disclinação	Ângulo do cone
0	0°	180°
1	60°	$112,86^\circ$
2	120°	$83,62^\circ$
3	180°	60°
4	240°	$38,94^\circ$
5	300°	$19,19^\circ$
6	360°	0°

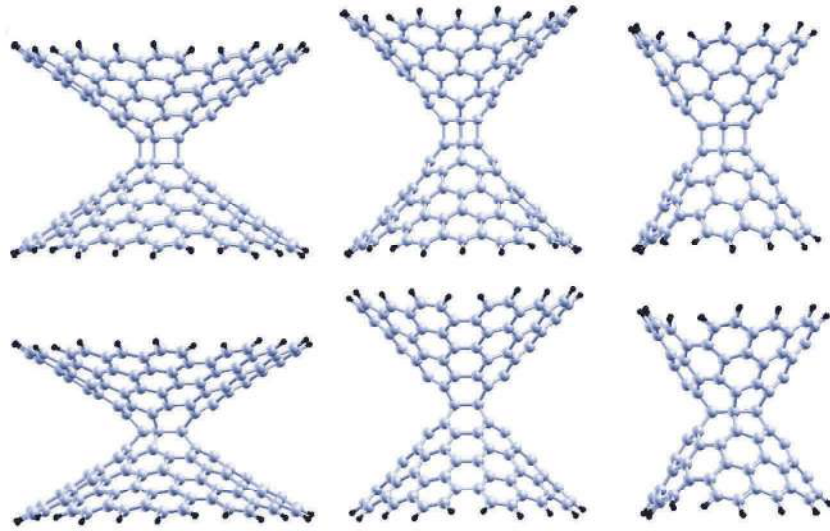


Figura 1.10: Representação das ampulhetas de carbono. na parte superior os picos dos cones estão ligados por ligações simples e na interior estão compartilhando o mesmo pico.

que as estruturas com dois ou mais pentágonos [21]. Efeitos de curvaturas em pontas de nanocones contendo quadrados, pentágonos, hexágonos e heptágonos foram investigados por Charlier e Rignamese [22]. As propriedades eletrônicas foram descritas variando o tamanho e simetria dos NCCs, onde foi observado que a simetria nas proximidades das bordas (*zig zag* ou *armchair*) possui um papel fundamental para a determinação de estrutura eletrônica [21].

Nosso trabalho, consiste no estudos das geometrias e propriedades dos NCCs com ângulos de disclinação 60° , 120° e 180° , utilizando cálculos de primeiros princípios dentro da aproximação da teoria do funcional da densidade. As estruturas foram construídas por simulação computacional utilizando o programa Materials Studio. Pares de NCCs foram conectados em forma de ampulheta, conectando cones iguais e diferentes utilizando dois modelos: o primeiro as pontas foram conectados por ligações covalentes simples (modelo I) e o segundo compartilhavam as pontas, como está representado na figura 1.10.

1.3 O BN e suas Formas Alotrópicas

O interesse em matérias de nitrogênio (N), boro (B) e carbono(C) tem aumentado devido ao grande potencial que essas matérias tem para o desenvolvimento de novas tecnologias em nanoescala. A simulação computacional tem um papel fundamental no estudo dessas nanoestruturas, pois nos permite uma descrição precisa das equações da mecânica quântica. Portanto, é possível criar situações realísticas que possibilite o estudos de estruturas nanométricas que envolva uma quantidade muito grande de átomos, em resposta a isso pode-se obter uma descrição bastante precisa das propriedades desses sistemas [23].

A semelhança entre as estruturas com boro e nitrogênio e os alótropos do carbono são indiscutíveis, no que diz respeito às suas geometrias moleculares, resistência, maleabilidade e algumas outras características. Entretanto, a principal diferença entre essas estruturas são suas propriedades eletrônicas [24].

1.3.1 Boro e Nitrogênio

O nitreto de boro (BN) é um composto formado de boro (B) e nitrogênio (N) que se unem apenas por ligações covalentes simples, no qual o número de átomos dos dois elementos são iguais. O boro é um elemento da família 3A que precisa de três elétrons para se estabilizar. O nitrogênio é da família 5A e também precisa de três elétrons para atingir a estabilidade [24]. É possível obter duas estruturas a partir desse composto, o nitreto de boro hexagonal (h-BN) e o nitreto de boro cúbico (c-BN). Estas estruturas estão entre os materiais mais duros, os quais se mais aproxima do Diamante [25].

A estrutura do h-BN é bastante similar a do grafeno (ver figura 1.11), na qual, também forma ligações do tipo sp^2 e sp^3 . As propriedades desses compostos também apresenta similaridade tais como boa estabilidade, alta condutividade térmica, alta resistência elétrica, excelente resistência a oxidação, um material polimorfo, tornando-se um material quimicamente inerte, sendo de interesse para inúmeras aplicações [24], [26].

A produção de h-BN bidimensional foi feita pelas seguintes técnicas: a clivagem micro-mecânica, a que é usada na sintetização do grafeno, usando uma camada de dielétricos; a irradiação de um feixe de elétrons a altas energias sobre partículas de BN e o ultra-som. Para

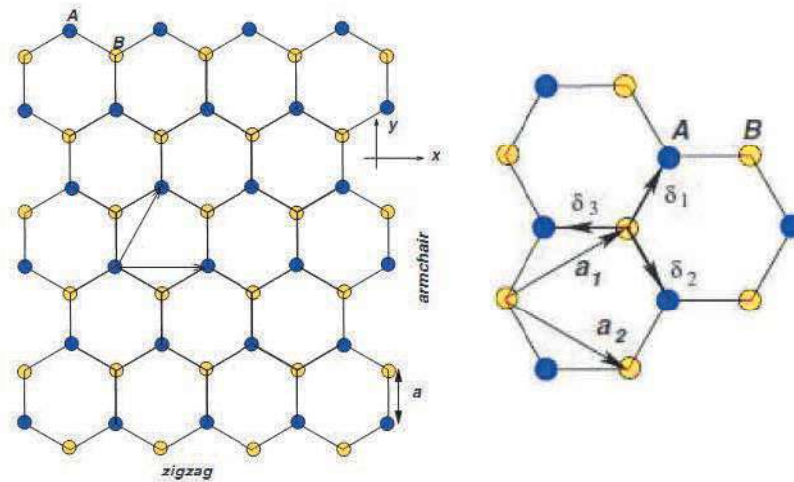


Figura 1.11: Representação da estrutura hexagonal de nitreto de boro.

a construção de uma superfície de BN com uma área razoável, essas técnicas de produção não são muito eficientes, pois a análise das propriedades eletrônicas e dielétricas não são muito confiáveis. Esta análise só foi possível por meio do método de deposição de vapor químico utilizando um catalizador térmico (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) [24].

Para a síntese da monocamada de grafeno foi enfrentado alguns problemas com a análise de suas propriedades eletrônicas por meio de microscopia locais. Afim de se ter uma boa observação do efeito Hall quântico fracionária tem-se que suspender o grafeno sem a presença de nenhum substrato, tendo em vista que a utilização de um substrato alterava a conformação e configuração eletrônica da folha de grafeno. O hBN foi identificado como um ótimo substrato nas medidas, já que apresenta um grande gap, assim não interagindo fortemente com o plano de grafeno [24] [25].

1.3.2 PhaBN

A sintetização bem-sucedida do grafeno em 2004 inspirou ainda mais a pesquisa de outros materiais bidimensionais (2D). Entre os materiais 2D previstos estão o siliceno [27], o germânio, a monocamada de silício-germânio [28], o Pmmn boro, o phagraphene, dentre outros [29]. Uma equipe internacional de pesquisadores liderada pelo chefe de pesquisa Professor Artyom Oganov do *Moscow Institute of Physics and Technology* (MIPT) utilizaram

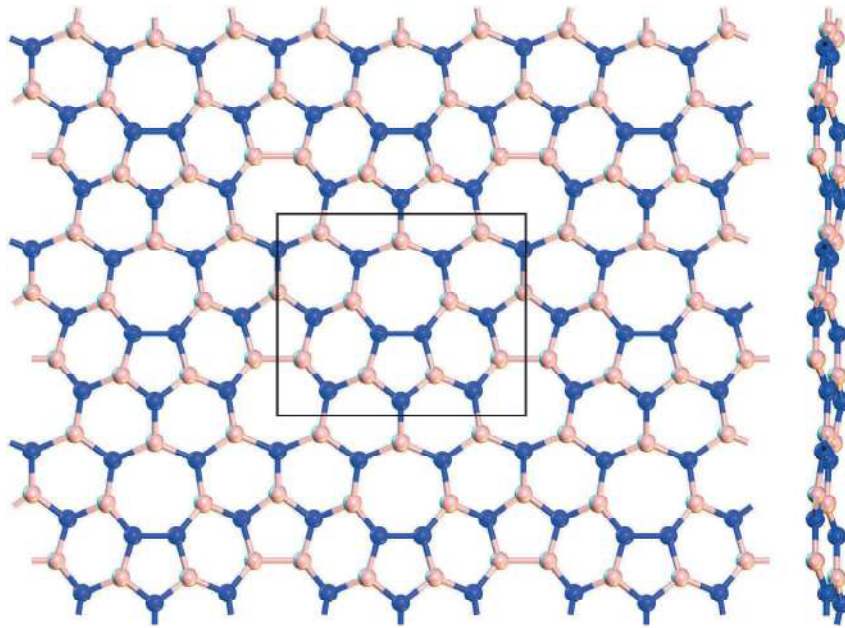


Figura 1.12: Representação da estrutura do phaBN. Em destaque no retângulo preto está sua célula unitária e a esquerda a estrutura vista de lado mostrando suas ondulações.

simulação computacional para prever a existência de um novo material de carbono em duas dimensões semelhantes ao grafeno, eles o chamam de phagraphene. A estrutura é composta por diferentes anéis de carbono sendo eles: pentágonos, hexágonos e heptágonos. Este alótropo de carbono plano é energeticamente comparável ao grafeno e mais favorável do que outros alótropos de carbono propostos em trabalhos anteriores devido à sua hibridação em sp^2 , tanto a teoria funcional da densidade (DFT) como o modelo tight-binding (TB) confirmam o cone Dirac distorcido na primeira zona de Brillouin (BZ) para esta estrutura de carbono 2D. O cone de Dirac dependente da direção é ainda provado ser robusto contra a tensão externa e possui velocidade Fermi ajustáveis [30].

Utilizamos neste trabalho a estrutura do phagraphene para produzir o phaBN e realizarmos os estudos da sua geometria e propriedades. O phaBN apresenta 5-6-7 anéis de boro e nitrogênio, como mostra a figura 1.12. A diferença entre essas estruturas, além das suas propriedades eletrônicas, é que o phaBN não é totalmente bidimensional já que ele apresenta rugosidade. Entre as estruturas formadas de boro e nitrogênio o phaBN tem uma das formas mais estáveis, exibindo uma série de propriedades eletrônicas.

1.4 Organização e Descrição do Trabalho

Este primeiro capítulo apresentou as estruturas alotrópicas do carbono e do nitreto de boro, o histórico da pesquisa sobre os materiais derivados desses compostos, para o carbono até a descoberta teórica dos nanocônes e para o nitreto de boro até a descoberta do phaBN. Também foi discutido um pouco sobre a simulação computacional, método utilizado para realizar esse trabalho.

O capítulo 2, apresenta a descrição da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o objetivo de fundamentar os cálculos deste trabalho. Já que, o objetivo é fazer simulação da nanoestrutura do phaBN e dos nanocônes de carbono, por meio da implementação *Ab initio* utilizando DFT. Para isso, apresenta-se de forma resumida os Teoremas de Hohenberg-Kohn, as equações de Kohn-Sham, as aproximações do funcional de troca e correlação: Aproximação da Densidade local (LDA) e Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) e por fim um resumo sobre a teoria dos Pseudopotenciais.

Os capítulos 3 e 4 apresentam os resultados obtidos através do estudo das estruturas desse trabalho utilizando o método de simulação computacional para obter uma conformação de menor energia e cálculos de primeiros princípios para investigar suas propriedades. No capítulo 3, tem-se os resultados da estrutura do phaBN referente as suas propriedades estruturais, eletrônicas, óticas, vibracionais e térmicas. O capítulo 4 faz uma caracterização eletrônica dos diferentes nanocône e nanoampulhetas referente a sua conformação e densidades eletrônicas. Finalmente, no último capítulo, é discutido as principais conclusões do trabalho estudado nessa dissertação.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

A compreensão das estruturas eletrônicas dos átomos e moléculas só foi possível a partir da primeira metade do século XX, quando se desenvolveu a teoria da Mecânica Quântica, que permitiu entender e descrever a fenomenologia de sistemas microscópicos com dimensões de escala atômica, a Mecânica Quântica também permitiu compreender como é a interação entre os átomos para a formação de sólidos, líquidos e outras estruturas organizadas [31]. Além das grandes descobertas no mundo microscópico, foi possível compreender diversos fenômenos do mundo macroscópico, não apenas na área da física e química como também na biologia, farmácia, medicina e entre outras. Comprovando o impacto que a Mecânica Quântica teve em todas as áreas da ciência como também na perspectiva do mundo moderno [32].

O acesso às propriedades físicas de sistemas microscópicos podem ser obtidas a partir de uma modelagem molecular teórica, baseada nos princípios da Mecânica Quântica, onde não é possível obter as medidas experimentais. Entretanto, a realização de simulações computacionais podem permitir um controle mais aprimorado dos procedimentos experimentais, ou até mesmo auxiliar na compreensão de fenômenos físicos.

A Modelagem Molecular tem permitido descobrir uma variedade de novas estruturas, mas além dessas descobertas, ela é uma ferramenta indispensável na otimização de protótipos já existentes, graças aos avanços computacionais como: o desenvolvimento dos hardwares,

aumentando a eficiência dos cálculos; e de software, que nos fornecia os programas de modelagem. Atualmente, vivemos o auge da Modelagem Molecular [33]. Os desenvolvimentos desses métodos quânticos, chamados de *ab initio* ou de primeiros princípios, que começou nos anos sessenta, onde nos permite obter uma descrição bastante precisa do mundo microscópico, como por exemplo, suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, magnéticas e entre outras. A Mecânica Quântica, com as aproximações estudadas nesse capítulo nos fornece informações importantes e confiáveis sobre a respectiva estrutura eletrônica, quando comparamos com os resultados experimentais. [34][35].

Os programas de Modelagem Molecular são capazes de desenhar as estruturas e visualizá-las tridimensionalmente (3D), realizar cálculos de otimização geométricas (permitindo determinar as conformações de mínima energia). Quando a molécula está desenhada, o primeiro passo é otimizar-la para que assim possamos encontrar os parâmetros geométricos tais como comprimento, ângulos e torção de ligação que estejam próximos aos valores experimentais. Desta forma podemos analisar a qualidade do programa de modelagem, se ele for capaz de representar, dentro das aproximações e margens de erros aceitáveis, a estrutura molecular [36].

Isso representa uma vantagem considerável da modelagem molecular sobre as medidas experimentais. Se comparar o custo computacional com o custo do aparato experimental necessário para executar as mesmas medições, pode-se perceber que o método de modelagem é muito mais rentável que o experimental. Mas esta vantagem de custo não significa que as simulações computacionais vão substituir os experimentos, mas sim auxiliá-los.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O desenvolvimento da Mecânica Quântica se intensificou a partir do surgimento da equação de Schrödinger (1926). Esta é a equação que determina a função de onda do sistema, contendo as informações que determinam o estado do sistema [37]. No ano seguinte, Thomas (1927) e Fermi (1927) propuseram uma aproximação baseada apenas na densidade eletrônica e, em 1964, a partir dos dois teoremas de Hohenberg e Kohn, foi estabelecido o formalismo da teoria do funcional da densidade (*Density Functional Theory*, DFT). Eles mostraram que

em princípio a densidade eletrônica contém todas as informações que são obtidas na função de onda de muitos elétrons [38].

A teoria do funcional da densidade é usada para estudar as propriedades do estado fundamental e excitados de sistemas com muitos corpos, por exemplo: átomos, moléculas e sólidos. A DFT tem se tornado muito popular atualmente, pois, ela é um método útil para tratar a matéria, como por exemplo, os cálculos de estruturas eletrônicas [39]. Onde, as propriedades de um sistema multieletrônico podem ser determinadas usando os funcionais, que são funções de outras funções. Ela é também uma ferramenta fundamental em várias outras áreas, tais como a nanotecnologia, a biotecnologia, a invenção de novos materiais e entre outras. O sucesso dessa teoria se dá basicamente pelo equilíbrio entre custo computacional e precisão nos resultados [39]. Essa teoria rendeu o Prêmio Nobel aos seus criadores, Walter Kohn e a Jonh Pople, que implementou a teoria computacionalmente.

Os cálculos feitos na DFT são chamados de cálculos de primeiros princípios ou “*Ab initio*”. Eles recebem esse nome, porque o hamiltoniano que descreve o sistema é composto por termos que apresentam significados físicos. Ou seja, nenhum dos termos que compõe o hamiltoniano foi feito através de parametrização ou argumentos empíricos [40].

2.3 A Equação de Schrödinger

Erwin Schrödinger propôs no ano de 1926 uma equação diferencial que foi o objeto de estudo da Mecânica Quântica por muito tempo. Onde suas soluções correspondem a funções de ondas $\Psi(\vec{r}, t)$. Quando, $\Psi(\vec{r}, t)$ for conhecido podemos ter uma descrição do estado quântico do sistema. Se o potencial $V(\vec{r})$ for definido, quando resolvemos a equação temos todas as propriedades do estado fundamental do sistema [41][42]. Por ter proposto a equação ganhou seu nome (equação de Schrödinger) e é expressa da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

onde, $V(\vec{r})$ é a energia potencial do sistema relacionado as interações das partículas; \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda que descreve o estado do

sistema e ∇^2 é o operador laplaciano.

Se separarmos a parte temporal (t), da parte espacial da função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r})\phi(t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r})\phi(t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r})\phi(t)}{\partial t}, \quad (2.2)$$

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t}, \quad (2.3)$$

Podemos observar que, o lado esquerdo depende apenas de \vec{r} (conhecida como equação estacionária) e o lado direito apenas de t . Logo, as duas equações são iguais a uma constante E , mais a frente veremos porque escolhemos E como a constante. Portanto:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi(\vec{r})}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) = E, \quad (2.4)$$

$$i\hbar\frac{1}{\phi(t)}\frac{\partial\phi(t)}{\partial t} = E. \quad (2.5)$$

Vamos resolver a equação diferencial ordinária de primeira ordem da equação (2.5) da seguinte forma:

$$\frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{E}{i\hbar}dt, \quad (2.6)$$

$$\int_{E_0}^E \frac{d\phi(t)}{\phi(t)} = \frac{E}{i\hbar} \int dt, \quad (2.7)$$

resolvendo as integrais

$$\ln(E) - \ln(E_0) = \ln\left(\frac{E}{E_0}\right) = -\frac{iE}{\hbar}t, \quad (2.8)$$

$$E = E_0 e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \quad (2.9)$$

Vamos fazer uma análise dimensional no termo da exponencial para saber o significado da constante k .

$$\frac{iE}{\hbar}t = \frac{[E]}{[j.s]}[s], \quad (2.10)$$

logo,

$$[E] = j. \quad (2.11)$$

Então, chegamos a conclusão que E é a energia do sistema, já que sua unidade é dada em joule (j). Pegando a equação (2.4) e multiplicando por $\psi(\vec{r})$, temos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.12)$$

A equação (2.12) é a equação de Schrödinger independentemente do tempo. Façamos então:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] = \hat{H} \quad (2.13)$$

logo,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.14)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema.

2.4 Problema de Muitos Corpos

A solução exata para resolver a equação (2.14) para um sistema de muitos corpos é muito complexa, mesmo conhecendo o hamiltoniano [43]. Alguns fatores contribuem para essa complexidade, como por exemplo, o acoplamento entre os movimentos dos elétrons e

núcleos. Assim, é necessário a utilização das aproximações para possibilitar a sua aplicação em sistemas reais. Uma das aproximações mais importante é a de Borm-Oppenheimer, ela separa os movimentos dos elétrons e dos núcleos [44].

Quando explicitamos a forma do hamiltoniano para sistemas moleculares constituídos de N elétrons e M núcleos a simplicidade da equação (2.14) desaparece. O hamiltoniano agora é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde, $|\vec{r}_i - \vec{R}_A|$ é a distância entre um elétron i e um núcleo A , $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$ é a distância entre os núcleos A e B , e por fim, Z_A e Z_B representam os números atômicos dos núcleos A e B , respectivamente. Sendo assim,

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (2.16)$$

é o operador que representa a energia cinética dos elétrons;

$$\hat{T}_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2, \quad (2.17)$$

é o operador que representa a energia cinética dos núcleos atômicos;

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.18)$$

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

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}, \quad (2.19)$$

é o operador que representa a interação entre os elétrons e núcleos;

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (2.20)$$

é o operador que representa a interação de Coulomb atrativa entre os elétrons e os núcleos atômicos.

Podemos perceber então, que a solução analítica da equação de Schrödinger é praticamente impossível. Somente sistemas de dois corpos e da partícula livre são tratados analiticamente. Assim, a solução analítica da equação de Schrödinger se limita apenas para átomos hidrogenóides [45].

2.5 Aproximação de Born-Oppenheimer

Sabemos que a equação de Schrödinger não tem solução para um sistemas de muitos corpos. Pois, um dos motivos é que o termo \hat{V}_{ee} da equação (2.15) não separa as coordenadas eletrônicas das nucleares. Assim, utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer que simplifica a equação propondo que os núcleos dos átomos são bem mais pesados que os elétrons, de forma que a velocidade dos elétrons é muito maior do que a do núcleo, considerando um referencial inercial fixo. Desta forma, a aproximação de Born-Oppenheimer serve para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons.

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema. Pois, considera-se que o núcleo esteja parametricamente parados em relação aos elétrons. Assim, o termo de potencial de repulsão núcleo-núcleo se torna constante, podemos desprezar assim a energia cinética do núcleo. Contudo, os elétrons ainda estão sujeitos à energias potenciais. Tais como, interação elétron-elétron e as energias potenciais externas [46][47][48]. Assim, para solucionarmos o problema consideramos o hamiltoniano simplificado da seguinte forma:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.21)$$

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

Neste capítulo, uma representação tensorial de um sistema de spins interagentes, definido numa rede, será apresentada. Para a conveniência do leitor faremos um breve resumo das propriedades de tensores e algumas operações com estes objetos.

Como o método utilizado é o da teoria do funcional da densidade, deixamos de lado a função de onda e começamos a nos importar mais com a densidade eletrônica do sistema. Desta forma, passamos a utilizar um funcional da densidade, que é uma função real de três variáveis, assim, não utilizamos mais o problema de $3N_e$ variáveis envolvendo a função de onda. Então, podemos escrever a energia da seguinte forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho], \quad (2.22)$$

onde $T[\rho]$ representa a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-elétron e $U_{ee}[\rho]$ representa a interação elétron-elétron.

2.6 Densidade Elétrica

A solução da equação (2.14) é caracterizada como uma função de onda, de forma que ela depende de $4N$ graus de liberdade, sendo três deles espaciais e um de spin. Desta forma, seu tratamento fica muito complexo. Até agora fizemos apenas considerações necessárias para simplificar o problema de muitos corpos interagentes. Mas, ainda não apresentamos definitivamente a teoria do funcional da densidade. A grande vantagem dessa teoria, é que ela considera a densidade eletrônica do sistema, ou melhor, o funcional da densidade eletrônica [47][48].

Podemos entender a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ em um dado estado como sendo o número total de elétrons por unidade de volume. Onde, podemos determinar a densidade de carga. Portanto, a função densidade $\rho(\vec{r})$ é dada como sendo a integral múltipla sobre as coordenadas de spin de todos elétrons e sobre as outras coordenadas espaciais, exceto em \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, s, s_2, \dots, s_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N ds \dots ds_N, \quad (2.23)$$

onde a probabilidade de se encontrar qualquer um dos N elétrons dentro do volume $d\vec{r}$ é determinado por $\rho(\vec{r})$, mas com spin arbitrário, os demais $N - 1$ elétrons tem spin arbitrário no estado representado por Ψ . Podemos perceber então que $\rho(\vec{r})$ é uma função positiva de três variáveis espaciais (x, y, z) e tem as propriedades de que quando \vec{r} tende a infinito a função se anula e quando se integra por todo o volume ela nos dá o número total de elétrons N , ou seja:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0, \quad (2.24)$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.25)$$

A densidade eletrônica é observável, e portanto, pode ser medida experimentalmente por difração de elétrons. Outro fato importante é que em qualquer posição de um átomo, a densidade apresenta um máximo finito, devido a força de atração exercida pelo núcleo. Porém, há a existência de um pico pois nessa posição o gradiente da densidade tem uma descontinuidade. Isso se deve a singularidade do hamiltoniano quando $|\vec{r}_i - \vec{R}_A| \rightarrow 0$. Atualmente, está sendo reconhecido que as propriedades de picos estão sendo relacionadas com a carga nuclear Z_A da seguinte maneira,

$$\lim_{|\vec{r}_i - \vec{R}_A| \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \rho(\vec{r}) = 0 \quad (2.26)$$

onde $\rho'(\vec{r})$ é a média esférica de $\rho(\vec{r})$.

A contribuição de Walter Kohn e Pierre Hohenberg, em 1964, está ligada a demonstração da equação (2.23) que pode ser invertida, conforme, para uma densidade eletrônica ρ_0 é possível calcular a função de onda do sistema correspondente. O que nos diz que Ψ_0 é uma função da densidade $\rho(\vec{r})$.

2.7 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

Um dos primeiros modelos da DFT foi o de Thomas-Fermi, que foi o primeiro modelo a introduzir a densidade eletrônica para descrever a energia no estado fundamental. No entanto, esse modelo não gerava resultados satisfatórios. Porém, isso mudou quando em 1964 Hohenberg e Kohn mostraram através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental, podemos definir a sua energia e outras propriedades de maneira exata [49]. Esses teoremas podem ser aplicados a alguns sistemas multieletrônicos com os núcleos fixos, sujeitos a um potencial $V_{ext}(\vec{r})$, que apresenta o hamiltoniano do seguinte tipo:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.27)$$

2.7.1 Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

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

Para que isso ocorra a função de onda eletrônica deve ser normalizada, portanto, $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ e considerando que a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ e a energia E podem ser escritas da seguinte forma:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{\langle \Psi | \rho(\vec{r}) | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = N \frac{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N \sum_{\sigma_1} |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2}, \quad (2.28)$$

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{int} \rangle + \int d^3r V_{int}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + E_{II}. \quad (2.29)$$

onde estas expressões estão em termos de funções de onda de muitos corpos, de forma que E_{II} é a energia de interação do núcleo-núcleo, \hat{T} é a energia cinética eletrônica e \hat{V}_{int} a repulsão interna elétron-elétron. Agora, imaginando que existam dois potenciais externos

distintos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ os quais diferem por mais de uma constante, porém conduzem a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ de estado fundamental.

Desta forma, os potenciais são obtidos a partir dos hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$ e eles possuem duas funções de onda para o estado fundamental de $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$ que levam para a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Considerando que $\Psi^{(2)}$ não seja o estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, assim podemos escrever:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle. \quad (2.30)$$

Se o estado fundamental da inequação acima é não-degenerado, então não há possibilidade de encontrar uma auto-energia menor do que a do estado fundamental. Isso quando a auto-função não é a do estado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, condição colocada por Hohenberg e Kohn. Logo, podemos reescrever o último termo da equação (2.30),

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Assim,

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}), \quad (2.32)$$

mas, se considerarmos $E^{(2)}$ do mesmo jeito de $E^{(1)}$, encontraremos a mesma equação (2.30), apenas vai trocar os índices (1) e (2). Vejamos:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle < \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle, \quad (2.33)$$

Pegamos o último termo da equação, fazemos o seguinte,

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(1)} \rangle &= \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.34)$$

Assim, podemos escrever a equação (2.33) da seguinte forma:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}), \quad (2.35)$$

Então, se compararmos a equação (2.32) com a (2.35), vamos obter uma equação contraditória.

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (2.36)$$

Esse é o resultado esperado. Pois não podemos ter potenciais externos diferentes por mais de uma constante. Conseqüentemente eles geram a mesma densidade de carga do estado fundamental não-degenerado. De maneira geral, o potencial externo é determinado unicamente pela densidade a menos de uma constante.

2.7.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

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

Podemos provar esse teorema se definirmos o funcional de energia $E(\rho)$ em relação a densidade $\rho(\vec{r})$ e conhecermos o significado do funcional. A prova dessa teoria é restrita a densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental do hamiltoniano com o mesmo potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. Assim, cada densidade determina um chamado "V-representável". Isso já foi visto no primeiro teorema, onde para cada $\rho(\vec{r})$ está associado um hamiltoniano \hat{H} , um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ e uma função de onda Ψ , desde que $\rho(\vec{r})$ seja especificado. Deste modo podemos expressar todas as propriedades do sistema como um funcional, incluindo o funcional da energia total.

$$\begin{aligned}
E_{HK}[\rho] &= T[\rho] + V_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{II} \\
&= F_{HK}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{II},
\end{aligned} \tag{2.37}$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o funcional definido em (2.37) incluindo todas as energias internas (V_{int}), cinética (T) e potencial do sistema de interação do elétron.

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho]. \tag{2.38}$$

O funcional universal de Hohenberg-Kohn fornece a menor energia do sistema,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{int}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi \rangle \tag{2.39}$$

Entretanto, não existe uma forma exata ou aproximada para $F_{HK}[\rho]$ que possa ser aplicado a qualquer sistema. No entanto, ainda não foram definidos os funcionais da energia cinética $T[\rho]$ e nem o da interação elétron-elétron $V_{int}[\rho]$ que estão contidos em $F_{HK}[\rho]$. Mas, temos conhecimento do termo clássico $V_{int}[\rho]$ que é a interação coulombiana, escrita do seguinte modo:

$$V_{int}[\rho] = E_{Hartree}[\rho] + E_{ncl}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ncl}[\rho], \tag{2.40}$$

onde $E_{ncl}[\rho]$ é a interação elétron-elétron não-clássica contendo todas as propriedades de correlação de auto-interação, correlação de coulomb e de troca. O maior desafio da DFT é encontrar expressões simples para os funcionais que não temos conhecimento, ou seja, $T[\rho]$ e $E_{ncl}[\rho]$ [50].

Em um único estado fundamental, o funcional de energia de Hohenberg-Kohn é igual ao valor esperado do hamiltoniano. Isso quando consideramos um sistema com a densidade fundamental $\rho^{(1)}(\vec{r})$. Então podemos expressar a energia $E^{(1)}$ como:

$$E^{(1)} = E^{(HK)}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle, \tag{2.41}$$

Mas, se tivermos uma densidade diferente $\rho^{(2)}(\vec{r})$ que está associada a uma função de onda $\Psi^{(2)}$, vamos obter que a $E^{(2)}$ é maior que $E^{(1)}$, como vimos na equação (2.30) do teorema 1. Portanto:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}, \quad (2.42)$$

Ou seja, o teorema de Hohenberg-Kohn nos mostra que em qualquer estado, exceto o estado fundamental, a energia total obtida da equação (2.37), será sempre maior que a energia do estado fundamental. Desde que os estados sejam não-degenerados.

De maneira mais simples, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem outras possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Encontra-se a densidade do estado fundamental quando encontramos a densidade para a qual a energia é mínima. Porém esse método é limitado a energia do estado fundamental, eles não nos mostram como encontrar a energia do sistema. Discutiremos mais adiante o método proposto por W. Kohn e L. J. Sham. Esse método nos permite calcular a energia do sistema [51].

2.8 Equações de Kohn-Sham

W.Kohn e Lu.J.Sham, desenvolveram em 1965 as equações que obtêm a densidade do estado fundamental do sistema, que ficou popularmente conhecida como equação de Kohn-Sham.

A equação de Kohn-Sham pode ser interpretada como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto por partículas não-interagentes, de modo que a densidade eletrônica produzida seja a mesma do sistema real que é composto pelas partículas reais interagentes. Para encontrarmos a equação é necessário dividir a energia $T[\rho]$ cinética em duas partes: uma que representa a energia cinética das partículas não-interagentes $T_s[\rho]$ e outras que represente a correlação eletrônica $U_c[\rho]$. Também escrevemos a energia potencial de interação elétron-elétron como uma soma da energia de Hartree $V_H[\rho]$ e a interação de

troca. Assim podemos escrever a equação (2.37) da seguinte forma:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + V_{ext}[\rho]. \quad (2.43)$$

Assim,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_H[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.44)$$

onde, $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação, expressa por:

$$E_{xc}[\rho] = U_c[\rho] + V_x[\rho], \quad (2.45)$$

A partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn, é possível achar a energia total do estado fundamental através do método da minimização da energia $E[\rho]$. Se levarmos em conta o vínculo de ortogonalidade dos estados do sistema de partículas não interagentes, a equação (2.44), em relação a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.46)$$

Desta forma, utilizamos os multiplicadores de lagrange, de ε_i , obtemos:

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.47)$$

Podemos minimizar \mathcal{L} considerando o auto-estado de $\Psi(\vec{r})$. Logo,

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = 0. \quad (2.48)$$

assim, da equação (2.47), temos:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right], \quad (2.49)$$

usando a equação (2.44) temos:

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right], \quad (2.50)$$

Lembrando que a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e a energia cinética $T_s[\rho]$ são dados por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.51)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^n \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.52)$$

temos que,

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.53)$$

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \left[\sum_i^n \varepsilon_i \int \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right] = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.54)$$

Então, podemos reescrever a equação (2.57) da seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + \left[\frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.55)$$

Dos termos da equação (2.55), tiramos as seguintes informações:

$$T_s(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}); \quad (\text{energia cinética}) \quad (2.56)$$

$$v_H(\vec{r}) = \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}; \quad (\text{energia de Hartree}) \quad (2.57)$$

$$v_{ext}(\vec{r}) = \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}; \quad (\text{potencial externo}) \quad (2.58)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta V_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (\text{potencial de troca e correlação}) \quad (2.59)$$

A soma dos três potenciais a cima, fornece o potencial de Kohn-Sham (potencial efetivo), dado por:

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{ext}(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}). \quad (2.60)$$

assim, a equação (2.55) pode ser reescrita como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.61)$$

onde,

$$v_{ef}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.62)$$

desta forma, podemos escrever a equação (2.51) como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Psi_i^*(\vec{r})|^2. \quad (2.63)$$

A equações (2.61), (2.62) e (2.63), são chamadas de equação de Kohn-Sham. E os orbitais são representados como $\Psi_i(\vec{r})$, bem como os autovalores são representados por ε_i . Essas equações foram obtidas de forma exata, sem parametrização [49].

Através das equações de Kohn-Sham podemos obter a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes por meio da densidade de um sistema com elétrons não-interagentes. As equações de Kohn-Sham também devem ser resolvidas da forma auto-consistente, como mostra a figura (2.1).

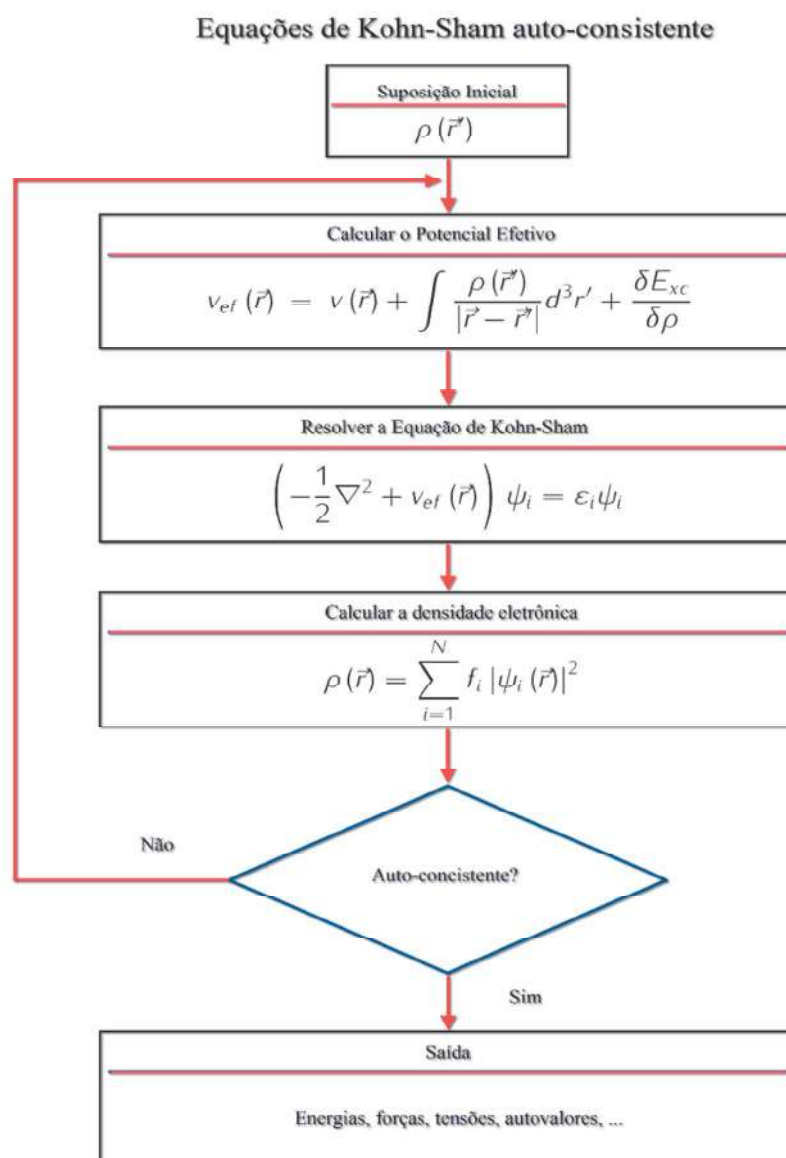


Figura 2.1: Algoritmo do loop de auto-consistência da resolução das equações de Kohn-Sham. Modificado de FRAZÃO, N. F. Bioquímica Quântica de Fármacos Anti-Parkinsonianos, 2012.

2.9 Aproximações dos potenciais de troca e correlação

Ainda não conhecemos a expressão exata para funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ que é composto por: Energia cinética, energia de troca, a energia de correlação coulombiana e a de correção de auto-interação. Assim, só poderemos utilizar as equações de Kohn-Sham se determinarmos uma boa aproximação para o termo de troca e correlação. Vamos discutir nesse trabalho algumas das aproximações mais utilizadas para descobrir o termo desconhecido de troca e correlação, são elas: A aproximação da Densidade Local (LDA, do inglês, Local Density Approximation) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA, do inglês, *Generalized Gradient Approximation*) [50].

2.9.1 Aproximação da Densidade Local – LDA

A aproximação da Densidade Local é a forma mais simples de determinar o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Nela consideramos a densidade eletrônica como um gás de elétrons uniforme, onde em todo o seu volume a sua densidade é constante. Ou seja, a aproximação LDA é válida para quando o sistema tem uma densidade $\rho(\vec{r})$ quase constante, desta forma, a energia $E_{xc}[\rho]$ depende apenas da densidade local, e portanto, podemos escrever o funcional de troca e correlação da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r, \quad (2.64)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto r e $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula em um gás homogêneo com densidade $\rho(\vec{r})$. $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))$ é formado pela soma do termo de troca $\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r}))$ e o termo de correlação $\varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r}))$. A partir da equação:

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (2.65)$$

podemos escrever o potencial de troca e correlação como:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left(\int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) d^3r \right), \quad (2.66)$$

Derivando o potencial através da regra da cadeia, temos:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{hom} \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom} + \rho(\vec{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.67)$$

Agora, trocando ε_{xc}^{hom} pelos termos da energia de troca ε_x^{hom} e energia de correlação ε_c^{hom} , vamos obter:

$$\varepsilon_{xc}^{hom} = \varepsilon_x^{hom} + \varepsilon_c^{hom}. \quad (2.68)$$

A partir do operador de Hartree, obtemos a energia de troca:

$$\varepsilon_x^{hom} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.69)$$

e o termo referente a correlação ε_c^{hom} foi estimada por Ceperley e Alder (1980):

$$\varepsilon_c^{hom} = \begin{cases} -1432/1 + 1.9529r_s^{\frac{1}{2}} + 0.3334r_s, & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.0311\ln(r_s) - 0.0116r_s + 0.0020\ln(r_s), & r_s < 1 \end{cases} \quad (2.70)$$

onde r_s é o raio de Wigner-Saitz introduzido através de parametrização, ele pode ser interpretado como a distância média entre os elétrons do sistema não-interagentes. A função dele é diminuir o custo computacional e sua implementação mais simples, assim:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{r_s^3}. \quad (2.71)$$

Podemos concluir que essa aproximação não é boa para descrever o sistema. Pois, em um sistema real a densidade eletrônica não é uniforme. Os melhores resultados para essa aproximação é quando se está calculando estruturas de bandas e a energia em sólidos por exemplo os metais [44, 52].

2.9.2 Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA

Pode-se dizer que a Aproximação do Gradiente Generalizado é uma melhoria da LDA. Agora além da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ no ponto r , ela apresenta o gradiente dentro da função característica de troca e correlação que representa a variação da densidade eletrônica que deixou de ser constante. Assim, o termo de troca e correlação pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r}))d^3r, \quad (2.72)$$

onde ρ^α é a densidade de spin α e ρ^β é a do spin β . Como na LDA, a energia E_{xc}^{GGA} da GGA é formada pela soma de dois termos: o termo de troca E_x^{GGA} e o termo de correlação E_c^{GGA} . Então, escrevemos a energia como:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}. \quad (2.73)$$

Temos que os resultados obtidos na GGA são satisfatórios se comparados ao experimental. Entretanto, para conseguirmos achar as fórmulas para os termos de troca e correlação, precisamos de um conhecimento mais aprofundado da matemática, pois as manipulações são muito complexas.

Podemos expressar o termo de troca E_x^{GGA} como:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int f_{xc}(s_{\sigma})\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})d^3r. \quad (2.74)$$

A densidade eletrônica reduzida para o spin σ é o argumento da função f_{xc} , assim,

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(\vec{r})|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(\vec{r})}, \quad (2.75)$$

onde s_{σ} é um parâmetro que representa a falta de homogeneidade local do sistema.

A melhoria no comportamento do funcional E_x^{GGA} vem se desenvolvendo cada vez mais, isso graças aos inúmeros trabalhos com o objetivo de aperfeiçoá-las. Essas modificações comportamentais se dão através de novos funcionais, correções nos funcionais existentes e até na composição de novos. Os funcionais mais conhecidos são: Perdew-Wang (PWC), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Lee-Yang-Parr-Becke (LYPB), Perdew e Becke. Iremos abordar o funcional Perdew-Burke-Ernzerhof, pois foi o único entre esses utilizados neste trabalho [52].

Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

Em 1996, Perdew, Burke e Ernzerhof apresentaram em seus trabalhos uma simplificação para o funcional de troca e correlação na aproximação GGA. Eles estabeleceram que os parâmetros da função característica do gradiente são constantes. Neste caso a função numérica não é empírica, desta forma $f_x(s) = f_x^{PBE}(s)$, assim

$$f_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k'}} \quad (2.76)$$

onde as constantes $\mu = 0.21951$ e $k = 0.804$. Entretanto, podemos representar a energia E_c^{PBE} como:

$$E_c^{PBE}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho \varepsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) d^3r, \quad (2.77)$$

vamos ter os seguintes termos:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(\vec{r})} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2.78)$$

$$\zeta = \frac{(\rho^\alpha - \rho^\beta)}{\rho}, \quad (2.79)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\varphi\rho}, \quad (2.80)$$

$$k_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.81)$$

$$\varphi = \frac{1}{2} \left[(1 + \zeta)^{\frac{2}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (2.82)$$

e

$$H^{PBE} = \gamma \varphi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.83)$$

sendo

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \{ -\varepsilon_c^{hom} / \gamma \varphi^3 \} - 1 \right]^{-1}, \quad (2.84)$$

onde $\gamma = 0.031091$, $\beta = 0.066725$ e o gradiente s e t medem a taxa de variação de $\rho(\vec{r})$ na escala de comprimento de onda de Fermi local $2\pi/k_F$ e o comprimento de blindagem de Thomas-Fermi local $1/k_s$.

2.10 A Teoria de Pseudopotenciais

O cálculo de estrutura eletrônica é muito complexo, por isso é preciso introduzir a teoria de pseudopotenciais. Sua justificativa física está no fato que pode-se dividir em dois tipos os estados eletrônicos, presentes nas moléculas e sólidos, que são os de caroço e os de valência. Os estados eletrônicos de caroço podem ser desconsiderados nos cálculos de estrutura eletrônica, pois são mais próximos aos núcleos e fortemente ligados, permanecendo quase sem alterações quando se coloca os átomos em diferentes ambientes químicos. Entretanto, os estados de valência são os responsáveis pelas ligações químicas com os outros átomos, desta forma, é necessário substituir o potencial causado pelos elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial que atua em uma pseudo função de onda de valência.

A transferibilidade é a característica mais importante que os pseudopotenciais devem ter, onde um pseudopotencial calculado para determinado átomo possa ser reutilizado quando o

átomo estiver em outros ambiente. Assim, é possível ter uma boa representação dos elétrons de valência.

Os autovalores de valência reais devem ser iguais ao pseudo, e as funções de onda reais e pseudo devem ser iguais para distâncias maiores que o raio de corte r_{core} definido, portanto

$$\epsilon_l^{ps} = \epsilon_l^{real} \quad (2.85)$$

e

$$\Psi_l^{ps}(r) = \Psi_l^{real}(r). \quad (2.86)$$

Isso quando $r > r_{core}$. Também, suas derivadas de Ψ_l^{ps} e Ψ_l^{real} devem ser as mesmas no ponto $r = r_{core}$

Da condição anterior temos que,

$$\int_0^r r^2 |\Psi^{ps}(r)|^2 dr = \int_0^r r^2 |\Psi^{real}(r)|^2 dr, \quad r > r_{core}, \quad (2.87)$$

isto é, a carga que tem na esfera de raio r_{core} é igual as duas funções de onda. Através do teorema de Gauss, essa propriedade assegura que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte, seja idêntico para a distribuição de carga tanto real quanto pseudo.

As derivadas em relação à energia e a derivada logarítmica das funções real e pseudo devem concordar para $r > r_{core}$. Isso assegura que o pseudopotencial é o único responsável por produzir as propriedades de espalhamento, já que a diferença entre a função de onda incidente e espalhada está relacionado com a derivada logarítmica da função de onda. Essa propriedade pode ser representada da seguinte forma[53]:

$$2\pi \left[(r\Psi)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln\Psi \right] = 4\pi \int_0^R \Psi^2 r^2 dr, \quad (2.88)$$

Para realizar cálculos ab-initio a nível atômico, deve-se determinar uma configuração atômica de referência. Portanto, é considerado uma blindagem atômica esférica, os cálculos

serão feitos pelo processo de auto-consistência por meio da resolução da equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(n, r) \right] r\Psi_l = \epsilon_l r\Psi_l, \quad (2.89)$$

onde, $V(n, r)$ é a soma dos potenciais iônicos, de Hartree e de troca e correlação na aproximação da densidade local ou de gradiente generalizado:

$$V(n, r) = -\frac{Z}{r} + V_H + V_{xc}. \quad (2.90)$$

adiante, são feitas algumas transformações em V e nas funções de onda para se obter pseudo funções de onda sem nós [54][55], satisfazendo as condições anteriores.

Sabendo a pseudo função de onda, é possível determinar o pseudopotencial pela inversão da equação de Kohn-Sham:

$$V^{ps} = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r\Psi_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r\Psi_l^{ps}]. \quad (2.91)$$

Deve-se retirar a blindagem dos elétrons de valência, pois o potencial tem que ser utilizado em diferentes ambientes químicos. Isso é feito pela subtração do potencial de Hartree e o potencial de troca e correlação, gerando um pseudopotencial iônico:

$$V_{ion,l}^{ps} = V_l^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r). \quad (2.92)$$

Depois dessa etapa o pseudopotencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance e independente de l , e uma parte semi-local, de curto alcance e dependente de l , desta forma pode-se escrever o pseudopotencial iônico na forma de operador:

$$\widehat{V}_{ion}^{ps} = V_{ion,local}^{ps}(r) + V_{sl}(r) \sum_l V_{sem,l} |l\rangle \langle l|. \quad (2.93)$$

Para raios grandes, a parte local $V_{ion,local}^{ps}(r)$ da equação 2.93 tem o comportamento de $-Z_{valncia}/r$. A parte semi-local $\sum_l V_{sem,l}|l\rangle\langle l|$ deve ser trocada por algum valor de l que deverá ser escolhido de maneira que reduza o espalhamento atômico. Utilizando o procedimento sugerido por Kleinman-Bylander pode-se transformar o potencial semi-local em um potencial não local [55],

$$V_{no-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{sl}(r)\Psi_l^{ps}(r)\rangle\langle\Psi_l^{ps}(r)V_{sl}(r)|}{\langle\Psi_l^{ps}(r)|V_{sl}(r)|\Psi_l^{ps}(r)\rangle}, \quad (2.94)$$

onde $\Psi_l^{ps}(r)$ é a pseudo função de onda que contem o momento angular para o qual o pseudopotencial foi calculado. O termo semi-local escrito na forma da equação 2.94 permite uma economia de tempo computacional considerável.

2.11 Softwares utilizados para realizar as Simulações

O **Materials Studio** foi o software utilizado para realizar os cálculos de propriedades, como: otimização da geometria, estruturais, eletrônicas, ópticas, vibracionais e energia de absorção. Esse software é composto por vários módulos, que nos permite trabalhar com as propriedades de vários tipos de materiais, como: Polímeros, fulerenos, catalisadores, nanotubos, moléculas orgânicas e entre outros.

Neste trabalho utilizamos apenas dois módulos presentes no Materials Studio, o DMol3 e o CASTEP, representados nas figuras (2.2) e (2.3). O DMol3 é um módulo utilizado para fazer cálculos de moléculas e cristais por meio da metodologia de orbitais atômicos, já o CASTEP é geralmente utilizado para estruturas periódicas, mas a descrição dos orbitais é feita por meio de ondas planas. Isso se deve as considerações que cada modulo faz.

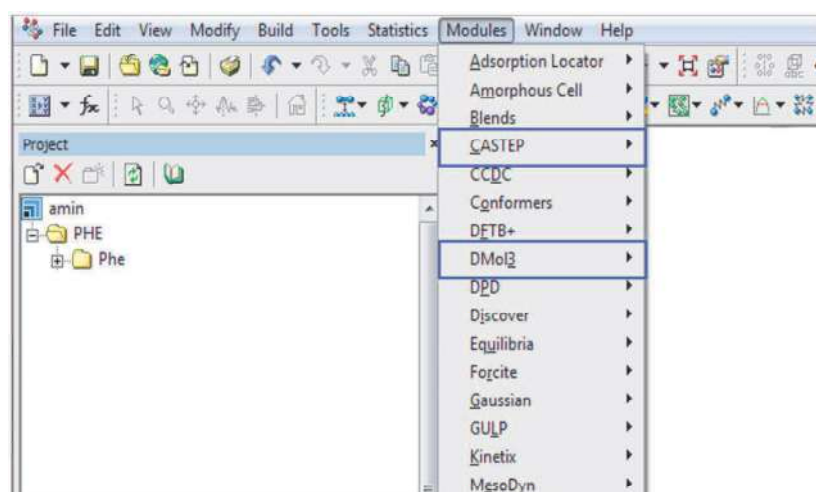


Figura 2.2: Na ferramenta *Modules* encontramos os programas necessários para os cálculos dessa pesquisa.

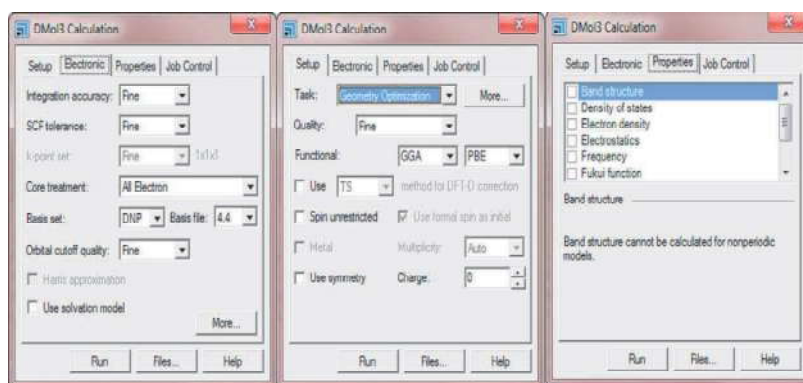


Figura 2.3: Ferramenta do DMol3 e CASTEP que nos permite fazer cálculos quânticos usando o método DFT. Com estes códigos é possível analisar sistemas moleculares e periódicos

Capítulo 3

Propriedades Conformacionais e Optoeletrônicas do PhaBN

3.1 Metodologia

No presente trabalho, buscamos mostrar os procedimentos e características da estrutura do phaBN representada na Figura 3.1. Os parâmetros teóricos iniciais de rede da célula unitária triclinica são dados por: $a = 8.163\text{\AA}$, $b = 6.715\text{\AA}$ e $c = 14.613\text{\AA}$, sendo do grupo espacial P1. Para a realização dos cálculos foi utilizado o código CASTEP de acordo com o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi o funcional de troca e correlação levado em consideração com a parametrização proposta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Levamos em conta também para essa aproximação os pseudopotenciais de norma conservada, normalmente mais difícil de ser calculado, mas nos dá resultados melhores que os pseudopotenciais *ultrasoft* do tipo Vanderbilt e também possibilita os cálculos baseados em respostas lineares de propriedades e polarizabilidades de fônons. Foi adotado um limite de energia de corte para o conjunto de bases de ondas planas de 770 eV para representar os orbitais de Kohn-Sham. Uma amostragem de K-pontos foi feita usando um parâmetro de grade de $14 \times 14 \times 1$ no grid Monkhorst-Pack para a avaliação de todas as integrais do espaço recíproco, o grid escolhido teve resultado bastante satisfatório na convergência da estrutura eletrônica.

A otimização dos parâmetros de rede e as posições atômicas foram feitas buscando a menor energia total para a célula unitária do phaBN. A otimização da geometria foi calculada obedecendo os seguintes limites de convergência para sucessivas etapas auto-consistentes até que as componentes fossem menores que: 0,001 eV/átomo para variação total da energia, 0,1 eV/Å para força máxima, 0,2 GPa para pressão e por fim 0,005 para máximo deslocamento atômico. Também utilizamos o minimizador de Broyden Fletcher-Goldfarb-Shanon (BFGS) para o cálculo de otimização da célula unitária. Esses procedimentos foram feitos para vários níveis de energia onde as estruturas recém otimizadas eram usadas como ponto de partida para a otimização das próximas estruturas.

As análises da estrutura eletrônica de bandas de Kohn-Sham e da densidade de estado total e parcial, são feitos por meio da aproximação GGA-PBE quando a célula unitária já está otimizada. São feitos também avaliações sobre a função dielétrica bem como absorção óptica da luz polarizada em direções específicas e em todas as direções (Policristalina). As análises de fônons foram utilizadas para examinar a estabilidade dinâmica do phaBN assim como as análises termodinâmicas foram realizadas para verificar a estabilidade térmica.

3.2 Otimização da Geometria

O processo feito na otimização da geometria é um refinamento nas coordenadas dos átomos ajustando-os para que o modelo molecular apresente uma energia que se aproxime da energia do estado fundamental e que sua estrutura tenha uma semelhança com a estrutura real. Deste modo, o método baseado na DFT garante uma melhor qualidade nos resultados obtidos.

Alguns parâmetros são estabelecidos antes da otimização, eles definem os limites de convergência da geometria da estrutura para o cálculo de energia. Como por exemplo: convergência da energia, mudança do valor da energia, afastamento máximo e força máxima. Esse processo é feito em três etapas, como podemos ver na tabela 3.1.

Para estudarmos as propriedades eletrônicas do phaBN, construímos inicialmente sua estrutura no visualizador do programa Materials studio. Essa estrutura é gerada com uma distância entre os átomos de 1,446Å, em uma forma planar (plano-xy). Essa distância

Tabela 3.1: Descrição dos parâmetros de otimização.

Grandezas	Baixo	Medio	Alto
Energia(Hartree)	$1x10^{-4}$	$2x10^{-5}$	$2x10^{-5}$
Força Máxima (Hartree/Å)	0,02	0,004	0,002
Afastamento Máximo (Å)	0,02	0,005	0,005

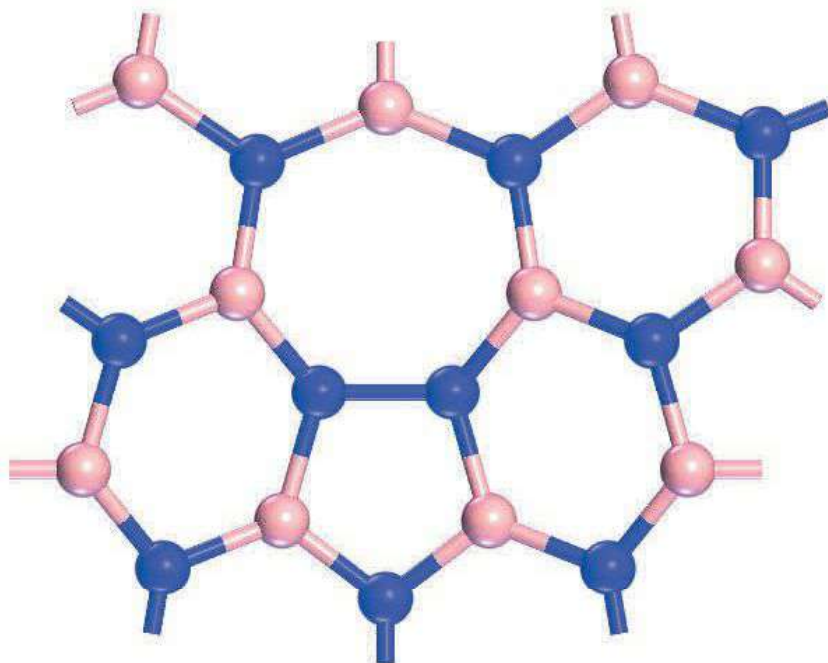


Figura 3.1: Melhor otimização da célula unitária do phaBN.

foi escolhida devido aos dados experimentais entre as ligações dos átomos de Boro (B) e Nitrogênio (N) [56, 57]. O que foi observado no cálculo de otimização quântica (CASTEP) foi uma distância entre os átomos de aproximadamente $1,450\text{\AA}$ tendo um erro em comparação ao experimental de $\approx 0,32\%$.

O phaBN não é uma estrutura composta apenas de hexágonos. portanto, a deformação dos heptágonos e pentágonos gera a presença de dois átomos iguais se ligando, onde inicialmente as ligações entre nitrogênio-nitrogênio (N-N) e boro-boro (B-B) tinham comprimentos de $1,49\text{\AA}$ e $1,65\text{\AA}$, respectivamente. Ao fim da otimização quântica obtivemos comprimentos de ligação de $1,45\text{\AA}$ para ligações N-N e $1,61\text{\AA}$ para ligações B-B. Uma observação importante é que a estrutura depois de otimizada apresentou leves ondulações, devido as tensões que os heptágonos e pentágonos exercem, não perdendo sua estabilidade.

3.3 Estrutura de Bandas e Densidade de Estado

As propriedades elétricas de um material são consequências de sua estrutura de banda eletrônica. Essa estrutura de bandas descreve a faixa de energia que um elétron pode ou não ocupar (chamadas bandas permitidas e bandas proibidas ou Gap), dependendo assim de um vetor de onda k , na primeira zona de Brillouin (BZ). A energia de Fermi (E_F) é a mais alta energia de um estado preenchido à temperatura de zero K e foi considerada como zero nas escalas apresentadas nos gráficos.

Para a estrutura do PhaBN, utilizamos segmentos de retas interligados a um conjunto de pontos de alta simetria (Amostragem de Monkhorst-Pack) para determinar os caminhos na Primeira BZ dados por: Γ (0,000, 0,000, 0,000), X (0,500, 0,000, 0,000), Z (0,500, 0,500, 0,000), Y (0,000, 0,000, 5,000). A figura 3.2 mostra a estrutura eletrônica de bandas e a densidade de estados (DOS) do PhaBN calculados utilizando o funcional de troca e correlação GGA-PBE. Pode-se observar que a estrutura de bandas no intervalo de -6 eV a 7 eV apresenta um conjunto de 22 bandas de valência e um máximo que ocorre no ponto Y no espaço recíproco, já nas bandas de condução temos um conjunto de 11 bandas que também apresenta um mínimo no ponto Y.

A Densidade de Estados (*Density of States* - DOS), descreve o número de estados por

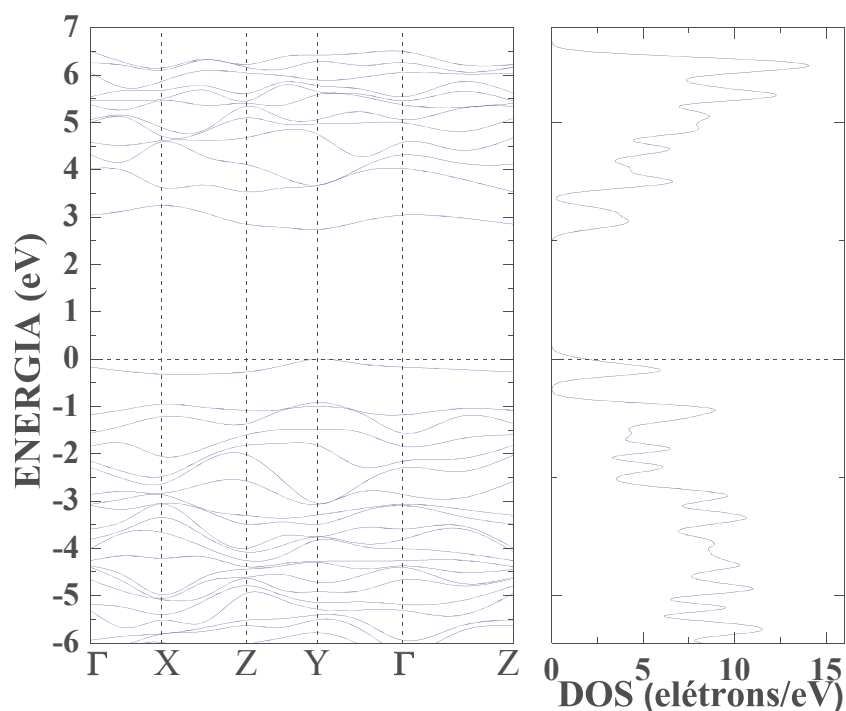


Figura 3.2: Representação da Estrutura de banda de Kohn-Shan e Densidade de estado correspondente a zero no nível de Fermi, para a faixa de energia total usando a função de troca e correlação GGA-PBE. Inserindo os pontos de alta simetria k na primeiro ZB: Γ (0,000, 0,000, 0,000), X (0,500, 0,000, 0,000), Z (0,500, 0,500, 0,000), Y (0,000, 0,000, 5,000). No ponto Y temos a presença de uma banda com um máximo na camada de valência e outra com um mínimo na camada de condução.

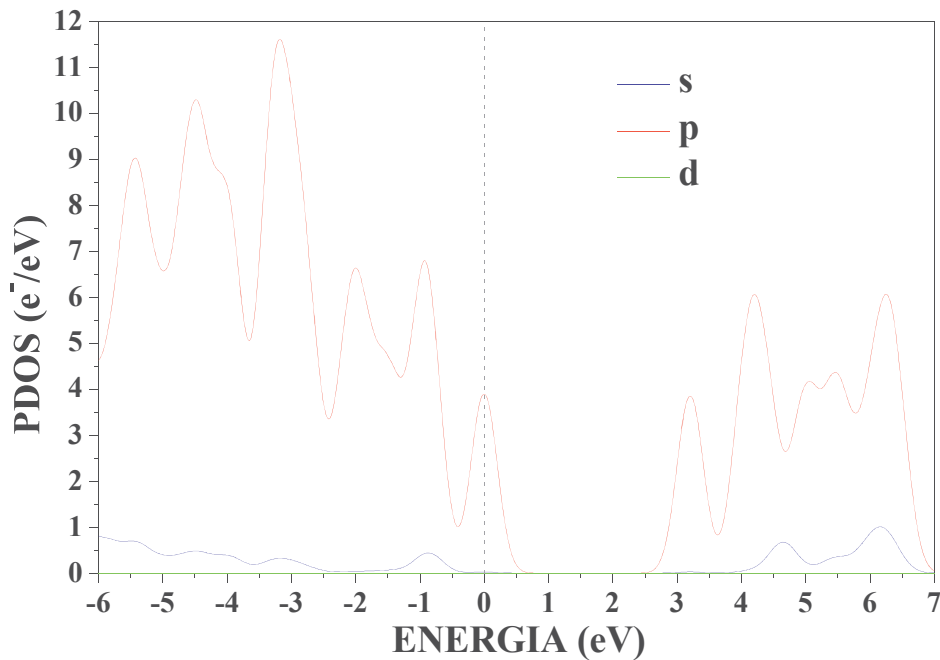


Figura 3.3: A estimativa da densidade parcial de estados (pDOS) do phaBN calculada pelo funcional GGA/PBE. A linha tracejada vertical indica a energia de Fermi medida em eV. Os índices s, p e d representam os orbitais atômicos.

intervalos de energia e é um elemento que complementa os resultados obtidos na estrutura de bandas. Desta forma, é possível analisar a possibilidade que ocorra uma transição de elétrons. A densidade de estado parcial (*Partial Density of States*-PDOS), nos diz a contribuição que cada banda de energia tem para um dado estado atômico. O gráfico da DOS à direita da figura 3.2 apresenta um gap de 2,739 eV. Portanto, foi notado uma diferença de aproximadamente 2 eV com a estimativa do funcional CGA em comparação com os resultados da literatura da estrutura hexagonal de Nitreto de Boro (hBN) que tem aproximadamente um gap de 4,6 eV. Ou seja, nos resultados apresentado sobre a estrutura de bandas e DOS, o phaBN apresenta características de um material semi-condutor de gap largo, que tem natureza diferente da estrutura isolante do hBN. Ressaltando que, as aproximações para o termo de troca e correlação da DFT nos dá valores aproximados, podendo então superestimar ou subestimar os resultados. Na PDOS, Podemos notar que os orbitais p da estrutura é o que apresenta maior contribuição para a presença de estados no nível de Fermi (ver figura 3.3).

3.4 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas são essenciais para a caracterização do material, que está diretamente ligada ao cálculo da função dielétrica complexa em função da energia (eV), onde se tem uma parte real $\epsilon_1(\omega)$ e uma parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$. Na figura 3.4 podemos observar como se comporta a função dielétrica da estrutura do PhaBN. Nessa estrutura foram realizados cálculos para diferentes direções de polarização e também na direção policristalina (Poly), e o funcional de troca e correlação adotado foi o GGA-PBE. Nota-se na Figura 3.4 que a constante dielétrica ϵ se altera dependendo da direção de polarização escolhida, como por exemplo os valores de ϵ_0 para as diferentes direções foram: $\epsilon_0 = 1,6$ para as direções [010],[100] e [110]; 1,17 na direção [001]; 1,27 na direção [101]; 1,32 na direção [111] e 1,46 para a direção Poly. Podemos notar que a frequência de plasma da estrutura do PhaBN (5,7 eV) tem dependência com as direções de polarização, as direções cristalográficas que apresentam os maiores valores de intensidade são [100] e [101], mas com valores bastante aproximado das outras direções.

Teremos uma relação entre parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$ da função dielétrica e as transições eletrônicas dos estados ocupados e desocupados, que está diretamente ligado a absorção do material. A partir desse efeito a constante dielétrica apresenta uma resposta causal e podemos assim mapear o comportamento de $\epsilon_1(\omega)$ em $\epsilon_2(\omega)$ por meio das transformações de Kramers-Kronig dadas pelas seguintes equações:

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega, \quad (3.1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega. \quad (3.2)$$

Essa dependência de $\epsilon_1(\omega)$ e $\epsilon_2(\omega)$ é bem evidente, como podemos ver na figura 3.4, a região dos picos das funções respostas são bastantes semelhantes. Como por exemplo, as direções de polarização [010], [100] e [110], $\epsilon_2(\omega)$ apresenta picos mais evidentes em torno de 5 eV devido a transição eletrônica dos estados de valência do B-2p para os estados de condução N-2p analisados a partir dos resultados da densidade parcial do boro e do nitrogênio.

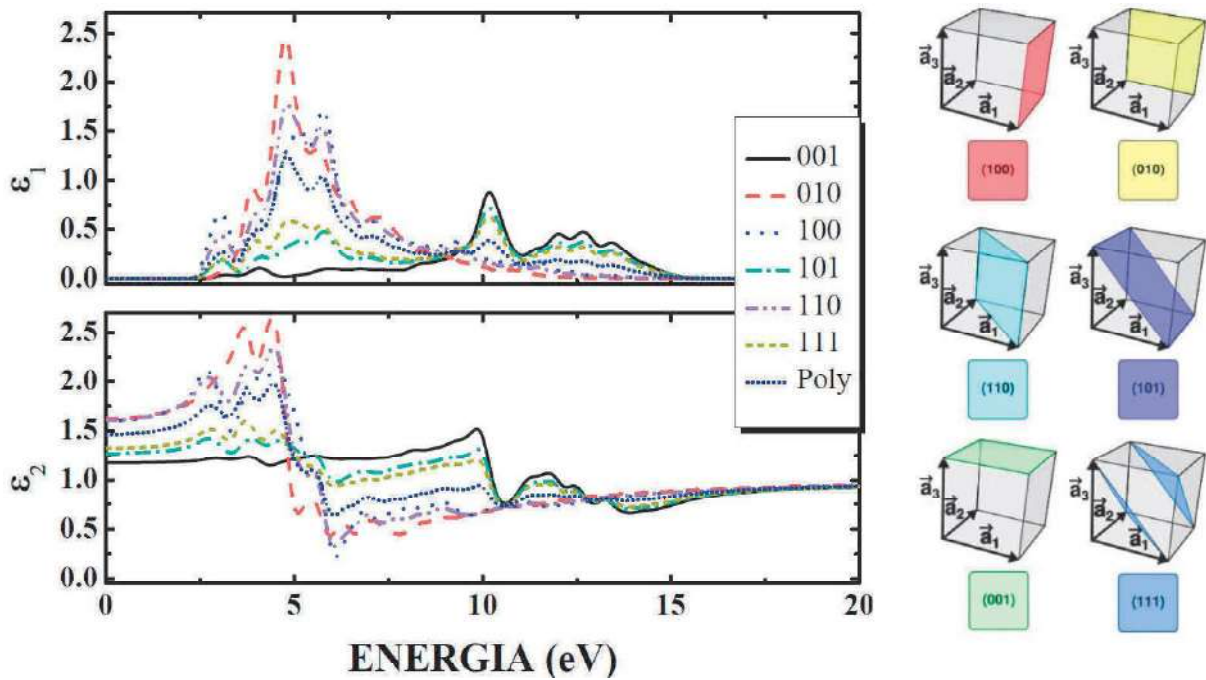


Figura 3.4: Na Parte superior da imagem temos a função dielétrica real (ϵ_1) e na inferior a função imaginária (ϵ_2), calculada com o funcional GGA para a estrutura de PhaBN. É mostrada a incidência de luz polarizada ao longo dos diferentes planos cristalinos e policristalino (poli). Imagem da direita representa as direções de polarização os tem conhecido como os índices de Miller

A absorção óptica pode ser utilizada nas investigações físico-químicas e biológicas. Os espectros de absorção óptica permitem comparar a radiação absorvida por uma solução ou molécula, e desse modo podemos detectar a presença destas substâncias, seja no corpo humano ou em outro lugar. Tal absorção depende da estrutura do material, e é uma característica essencial para cada substância química. A partir do gráfico de absorção representado na figura 3.5, calculado pelo funcional GGA-PBE, podemos notar que a parte imaginária $\text{Im}(\epsilon(\omega))$ realmente contribui para os fenômenos de absorção. Observa-se também que os picos de absorção estão em maior evidência depois de 3 eV, ou seja, depois do espectro visível, nos mostrando que esta estrutura é transparente.

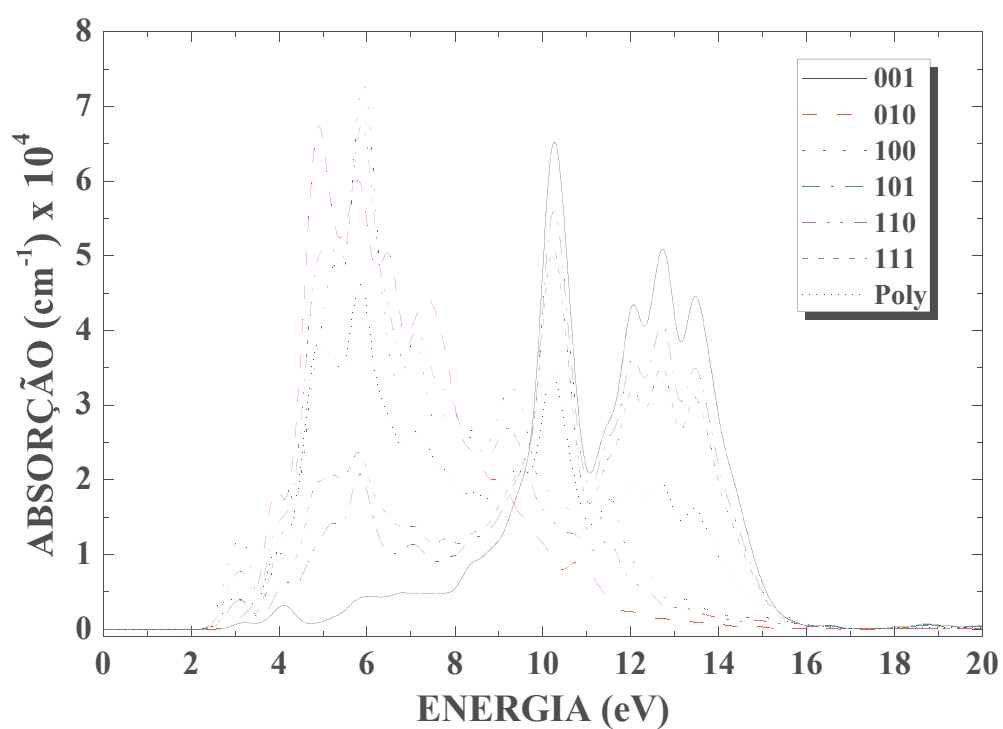


Figura 3.5: Absorção óptica da estrutura do PhaBN, utilizando a função de troca e correlação GGA-PBE. A luz incidente é mostrada polarizada ao longo dos planos cristalinos [001, 010, 100, 101, 110, 111] e para policristalino (poli). A absorção será máxima perto do espectro ultravioleta.

3.5 Propriedades vibracionais e térmicas

Após o processo de otimização da estrutura do PhaBN, foram calculadas as propriedades de fônons por meio do funcional de troca e correlação GGA-PBE, com a finalidade de ver a estabilidade da estrutura. Utilizamos os pseudopotenciais de norma conservada, que são necessários para cálculos baseados em respostas lineares das propriedades dos fônons e da polarizabilidade. O parâmetro da tolerância de convergência de energia para as constantes de força foi definido como $10^{-4} eV/\text{Å}^2$; aplicamos também uma correção não analítica LO-TO para a matriz dinâmica.

No lado esquerdo da figura 3.6 temos a representação das curvas de dispersão de fônons ao longo dos pontos de alto simetria na primeira zona de Brillouin, onde foi observado uma faixa de frequência bem definida de 0 a 25 cm^{-1} com a contribuição de três modos acústicos, confirmando a estabilidade da estrutura, já que não foram observadas frequências imaginárias na primeira zona de Brillouin. Também pode-se perceber que não há a presença de gap entre os modos acústicos e os modos ópticos. Estes resultados são similares aos resultados do espectro de fônons do BN [58]. Já no lado direito da figura 3.6 temos a densidade de estados de fônons para a estrutura de PhaBN que mostra a relação dos picos de densidade com os modos correspondentes para cada região, é notório que a região entre 15 e 25 cm^{-1} apresenta maior densidade dos modos ópticos.

O cálculo das propriedades térmicas que são: entalpia (H), energia livre (F), a temperatura vezes o termo de entropia $TS = H - F$ (veja a figura 3.7) e a capacidade de calor da rede (C_V) apresentado na figura 3.7, todas elas em função da temperatura. Não foi considerado a expansão térmica, pois ela não desempenha um papel importante em materiais sólidos. O que é possível notar a partir do gráfico é que a entalpia (linha preta sólida) cresce com a temperatura e apresenta um comportamento quase linear. O termo $T\Delta S$ (linha azul tracejada) também cresce à medida que a temperatura aumenta indicando que a estrutura está tendendo a um estado de equilíbrio máximo. A energia livre Gibbs (linha vermelha pontilhada) está decrescendo à medida que a temperatura aumenta, ou seja perdendo energia, concluindo assim que o processo de formação da estrutura é espontâneo.

Temos na figura 3.8 a representação da capacidade calorífica a volume constante C_V (li-

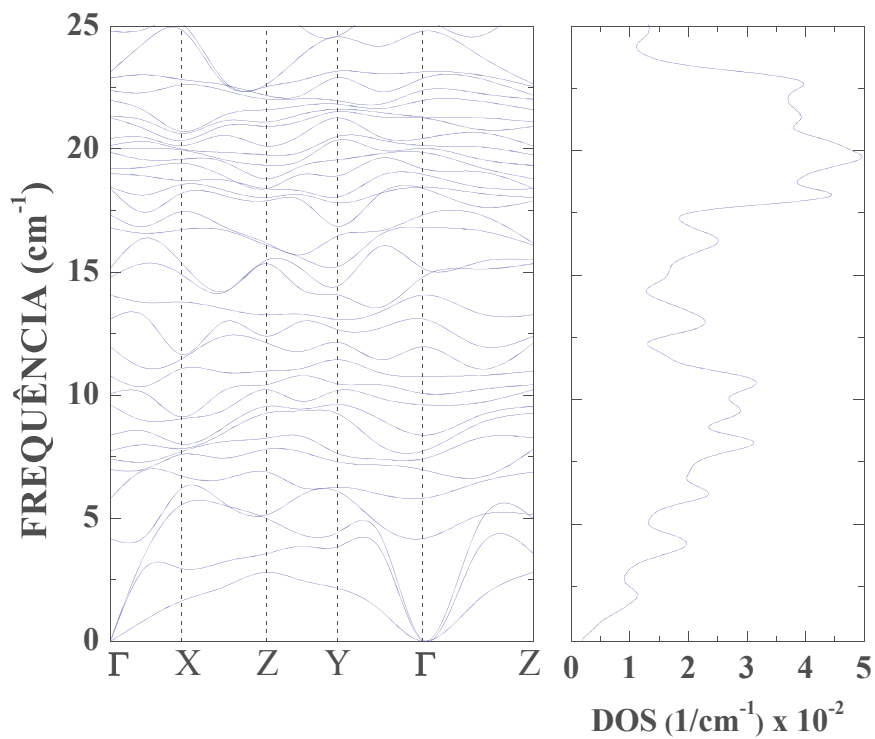


Figura 3.6: Curvas de dispersão de fônons (imagem à esquerda) e o modo de densidade de estados de fônons (DOS) / cm^{-1} (imagem à direita) da estrutura de PhaBN. Utilizando funcional de troca e correlação do GGA-PBE. Tem-se um espectro de frequências bem definido no intervalo de 0 a 25 cm^{-1} confirmando a estabilidade da estrutura, uma vez que não existem frequências negativas na primeiro ZB.

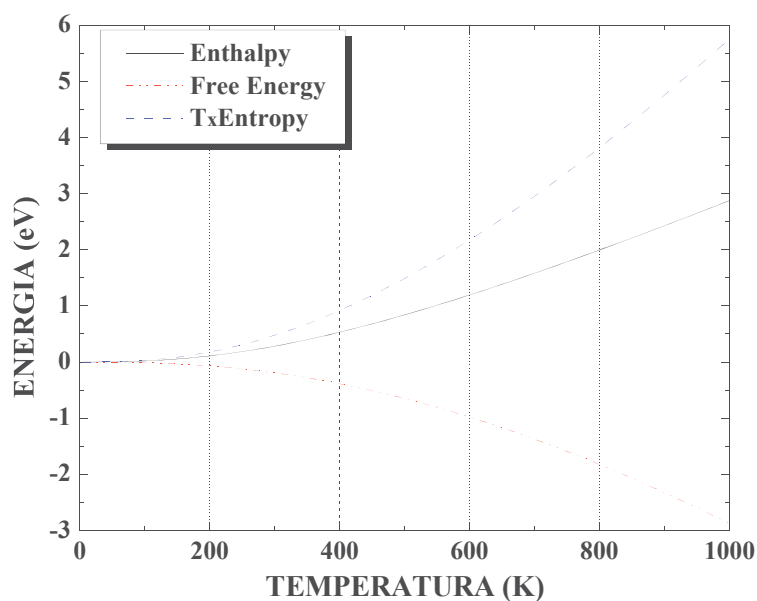


Figura 3.7: Representação da entalpia (linha preta sólida), energia livre (linha vermelha pontilhada), $T \times$ entropia (temperatura vezes entropia em unidades de eV) (linha azul traço e ponto), de potenciais termodinâmicos calculados em função da temperatura para a estrutura do PhaBN.

linha preta sólida) e o comportamento da variação da temperatura de Debye Θ_D , (linha sólida azul) em função da temperatura absoluta K. É possível notar que a capacidade calorífica aumenta à medida que a temperatura aumenta chegando a seu máximo em torno de 105 K (Dulong-Petit limit). Por outro lado, Θ_D também aumenta à medida que a temperatura aumenta, tendo um máximo em torno de 1700 K.

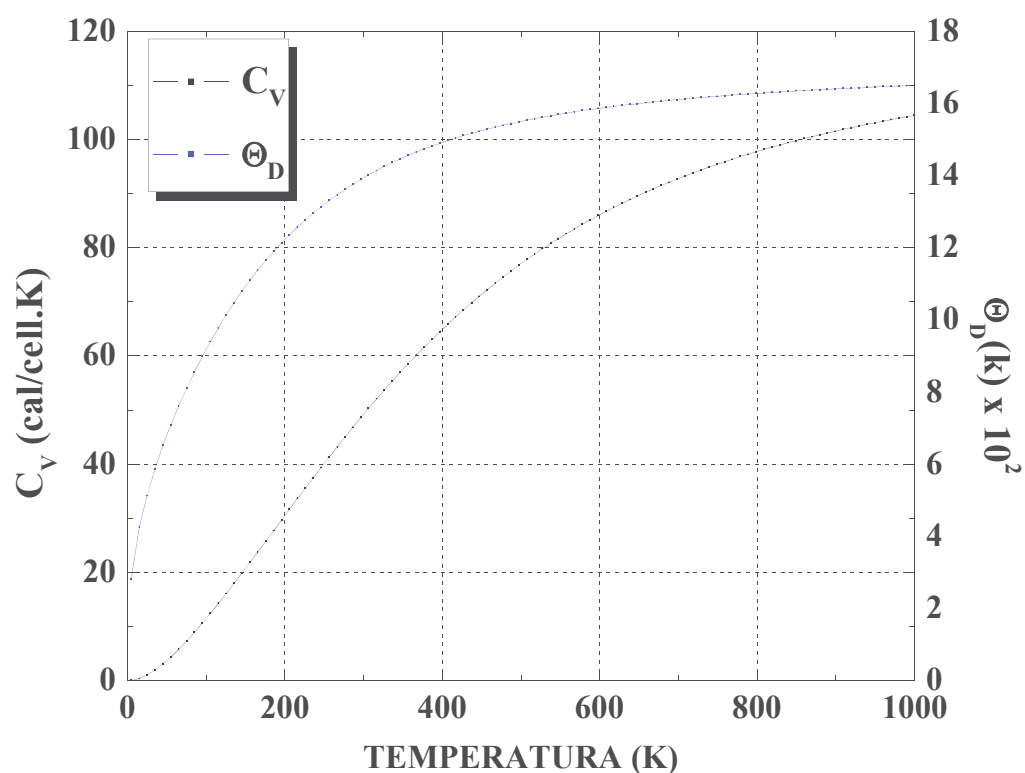


Figura 3.8: Capacidade calorífica a volume constante em função da temperatura (em K) (linha preta). A linha azul, usando a escala da direita, representa a dependência da temperatura de Debye $\Theta_D(T)$. Calculado utilizando o funcional GGA-PBE para a estrutura de PhaBN.

Capítulo 4

Estudo das Propriedades Eletrônicas e conformacionais dos Nanocones e Nanoampulhetas de Carbono

4.1 Metodologia

As estruturas otimizadas dos nanocones de carbonos (NCCs) com ângulos de disclinação de 60° , 120° e 180° estão representadas na figura 4.1. Tais estruturas são caracterizadas por apresentar em seus picos um pentágono, um quadrado e um hexágono, respectivamente. Além disso, essas estruturas foram usadas para a construção de cones duplos em forma de ampulhetas em dois tipos de modelos, que foi caracterizado como modelo I e modelo II. As estruturas otimizadas desses modelos estão representadas nas figuras 4.2 e 4.3. No modelo I, as ampulhetas são formadas pelas ligações covalentes nos picos de dois nanocones: $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$, $180^\circ - 180^\circ$, $60^\circ - 120^\circ$, $60^\circ - 180^\circ$, $120^\circ - 180^\circ$ (ver figura 4.2).

Note que estamos usando a notação $m^\circ - n^\circ$, onde m° é o ângulo de disclinação de um nanocone e n° representa o ângulo de disclinação do outro. Desta forma, quando $m^\circ = n^\circ$, o cone duplo vai ter uma geometria simétrica, mas se $m^\circ \neq n^\circ$, tem-se uma geometria assimétrica e uma tensão estrutural relativamente grande na região de ligação entre os dois NCCs.

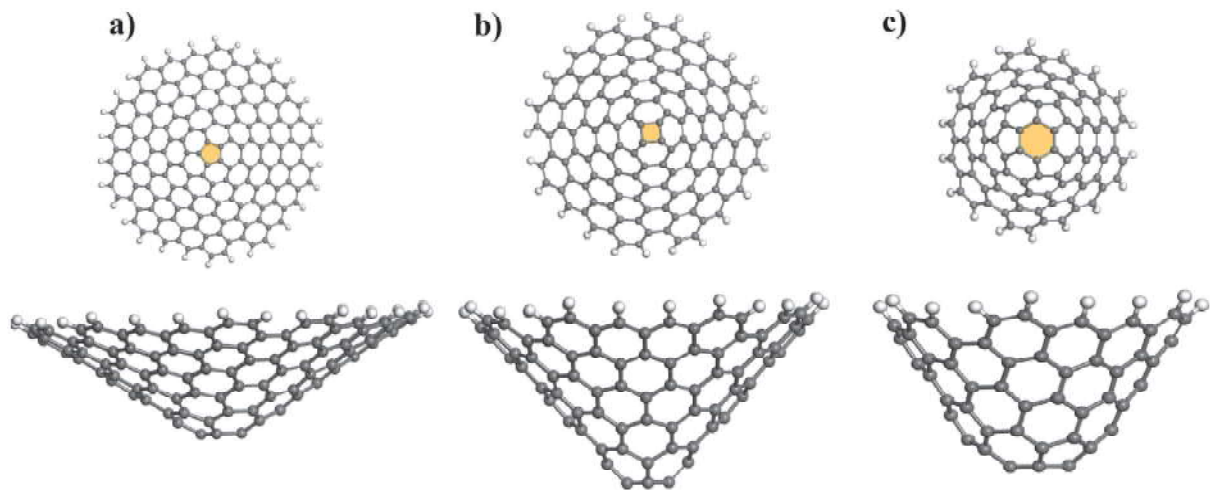


Figura 4.1: Ilustração dos nanocones de carbono (NCCs) estudados. Em (a), (b) e (c) temos os ângulos de 60° , 120° e 180° NCCs. Esferas cinzas e brancas representam átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.

Uma característica particularmente atraente associada as ampulhetas no modelo I é que elas apresentam uma configuração semelhante a uma gaiola na região de ligação entre os dois nanocones (ver Figura 4.2). Neste caso, pode-se dizer que temos os dois nanocones em interação, em vez de uma ampulheta. Por outro lado, os cones do modelo II compartilham um único polígono na região onde acontece as ligações dos picos entre dois NCCs: $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$ e $180^\circ - 180^\circ$, compartilhando um pentágono, um quadrado e um hexágono, respectivamente (ver figura 4.3 (a), (b) (c)). Para os casos das ampulhetas $60^\circ - 180^\circ$ e $120^\circ - 180^\circ$ compartilham um hexágono (ver figura 4.3 (c)(d)) e por fim a ampulheta $60^\circ - 120^\circ$ (ver figura 4.3 (e)) compartilha um pentágono.

É importante ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho para a ampulheta $60^\circ - 60^\circ$, em ambos os modelos, foram feitos por uma questão de comparação. Tendo em vista que, essas estruturas já foram estudadas por Moraes et al [59] e serviram como motivação para propor todas as estruturas apresentadas neste trabalho. Dando ênfase que, em todas as estruturas, as bordas dos nanocones foram hidrogenadas para completar as ligações pendentes, uma vez que estamos lidando com clusters limitados.

Todos os cálculos foram feitos através da teoria do funcional da densidade (DFT), con-

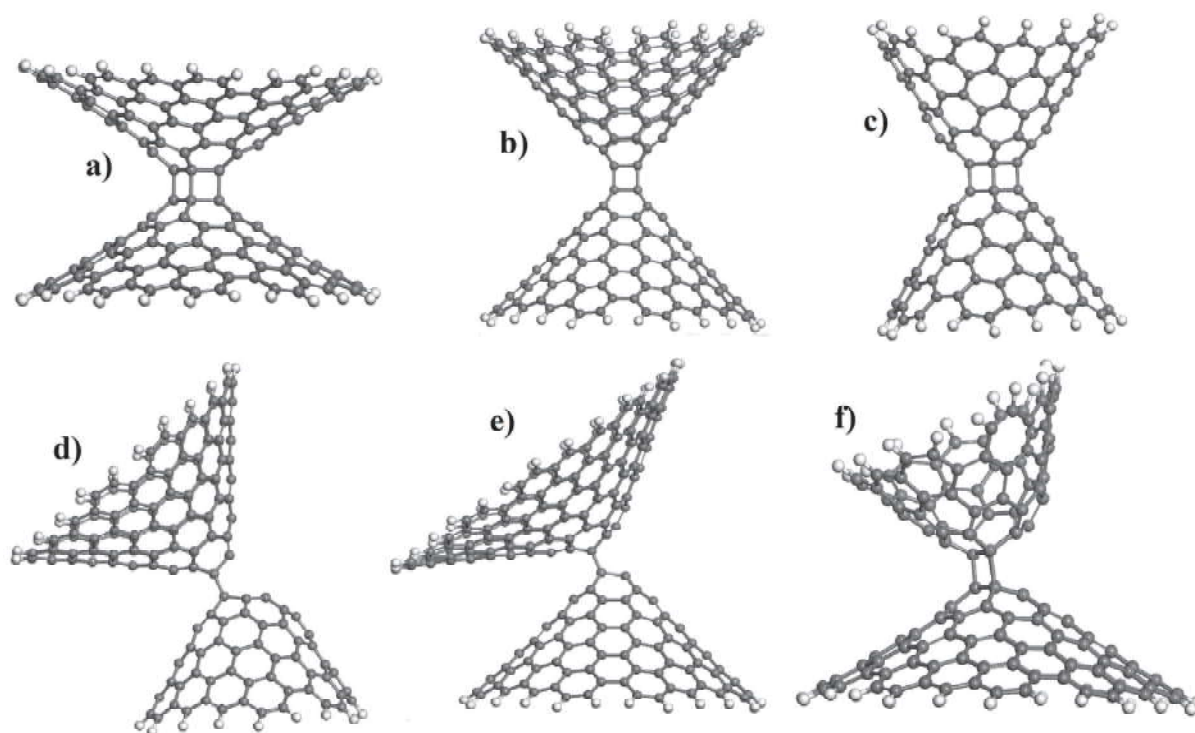


Figura 4.2: Ilustração dos cones duplos em forma de ampulhetas no modelo-I. Em (a), (b) e (c) temos os cones duplos $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$ e $180^\circ - 180^\circ$, respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos os $120^\circ - 180^\circ$, $60^\circ - 120^\circ$ e $60^\circ - 180^\circ$, cones duplos, respectivamente. Esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio.

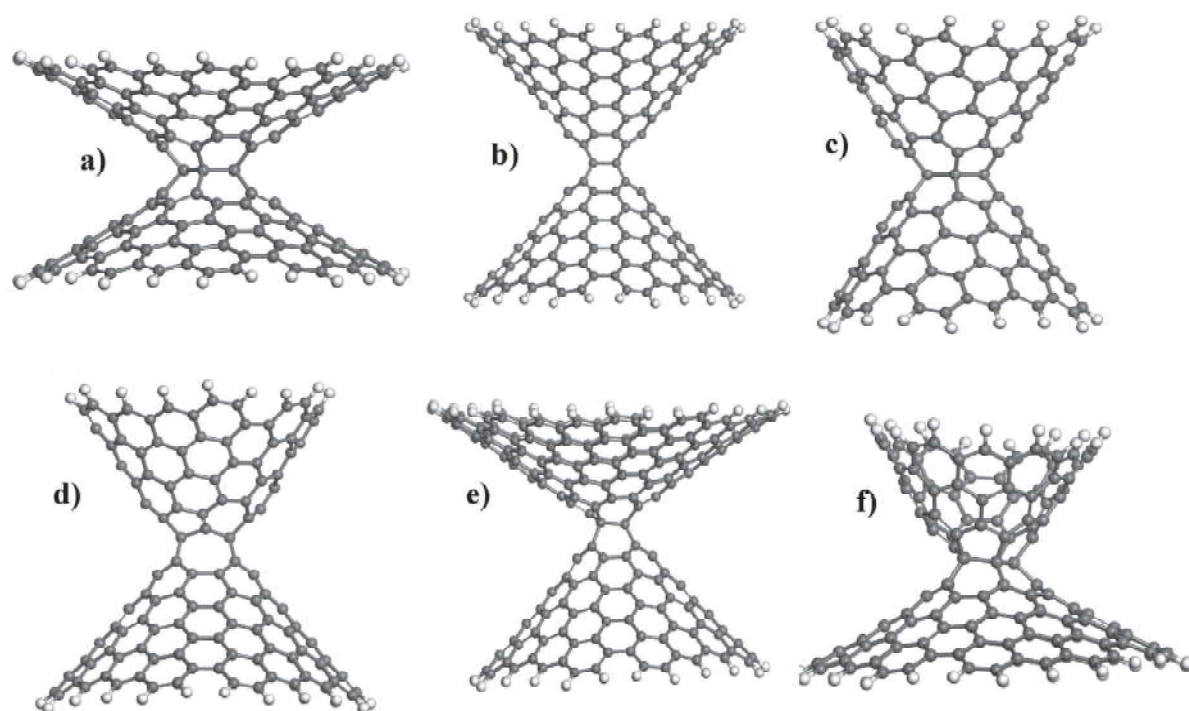


Figura 4.3: Ilustração dos cones duplos em forma de ampulhetas no modelo-II. Em (a), (b) e (c) temos os cones duplos $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$ e $180^\circ - 180^\circ$, respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos os $120^\circ - 180^\circ$, $60^\circ - 120^\circ$ e $60^\circ - 180^\circ$, cones duplos, respectivamente. Esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio.

forme implementado no programa Materials studio com os códigos Forcite e DMol3. Aplicamos a aproximação de gradiente generalizado (GGA) para o potencial de troca e correlação utilizando o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). A otimização das posições atômicas foi feita buscando a menor energia total para as estruturas dos NCCs. A otimização da geometria foi calculada obedecendo os seguintes limites de convergência para sucessivas etapas auto-consistentes até que as componentes fossem menores que: 10^{-5} para variação total da energia, $0,1 \text{ Ha}/\text{Å}$ para força máxima e $0,005\text{Å}$ para máximo deslocamento atômico. Esses procedimentos foram feitos para vários níveis de energia onde as estruturas recém otimizadas eram usadas como pais para a otimização das próximas estruturas. A análise da densidade de estado total e parcial, são feitos por meio da aproximação GGA-PBE quando os cones já estão otimizados.

4.2 Estabilidade e Propriedades Estruturais

Na tabela 4.1 são mostradas as características das estruturas otimizadas dos cones simples e os cones duplos, tais como: O diâmetro da base de cada nanocône, a altura e a distância d entre os átomos de carbonos localizados na parte superior e inferior dos cones duplos, como é demonstrado na figura 4.4. Foi possível observar na tabela 4.1, se comparado com os cones isolados, que os diâmetros da base dos dois cones conectados que formam os cones duplos foram alongados ou encolhidos, bem como suas alturas que foram alongadas ou uma alongada e a outra encolhida. Este resultado é devido à tensão estrutural na região onde os dois cones se ligam e também às interações de Van der Waals entre os dois cones. O valor médio da distância d do modelo-I é maior do que o modelo-II, para as estruturas simétricas, fazendo com que as interações entre os cones do modelo-I sejam menores que a do modelo-II. Este fato contribui para o aumento da estabilidade das estruturas do modelo-I.

Após a otimização das estruturas $60^\circ - 120^\circ$, $60^\circ - 180^\circ$ e $120^\circ - 180^\circ$ do modelo-I, elas convergiram para cones duplos ligados apenas por duas ligações covalente (ver figura 4.2). Devido a este fato não é possível a sua sintetização, pois há uma grande tensão entre essas ligações fazendo com que a estrutura fique bastante instável. A partir dessas informações não foi dado mais destaque a essas três estruturas.

Analisamos os comprimentos de ligações entre os carbonos (C-C) para todas as estruturas. Para os cones isolados, os comprimentos das ligações C-C obtidos nos picos foram de aproximadamente 1,45 Å. Entretanto, estes comprimentos sofreram alterações consideráveis para a formação dos cones duplos. No caso dos cones duplos com geometria simétrica, os comprimentos das ligações C-C encontrados nos picos variaram de 1,53 até 1,65 Å, o que gerava um alongamento mínimo de 8,1% e um máximo de 14%. Dado esses resultados, podemos concluir que os orbitais sp^2 dos átomos de carbono nos picos dos cones foram alterados para uma configuração sp^3 , contribuindo para a estabilidade da estrutura. Já os cones duplos com geometria assimétrica apresentaram valores de comprimentos de ligações C-C nos picos dos cones na faixa de 1,37 até 1,68 Å. Desta forma, algumas ligações C-C foram contraídas, algumas outras foram alongadas, resultando em uma mistura de orbitais sp^2 e sp^3 , contribuindo significativamente para uma baixa estabilidade. Além do mais, observamos que os comprimentos de ligações no corpo dos cones duplos se mantiveram inalterados, tendo o mesmo valor dos cones isolados de 1,44 Å.

Realizamos também uma análise da energia de Fermi, observamos que para todas as estruturas a energia é praticamente constante, sendo um resultado interessante, pois mesmo aumentando o número de átomos o nível de Fermi não sofre alterações significativas, isto é, olhando para a tabela 4.2 encontramos que a energia de Fermi tem uma média em torno de -0,15248 *u.a*(unidades arbitrárias). Observamos esse resultado devido a necessidade de fazer os cálculos dos cones com mais átomos em sua estrutura.

4.3 Análise da Densidade de Estado

Para fazermos os estudos do caráter eletrônico dos nanocones de carbonos, foi preciso analisar os gráficos das densidades de estados eletrônicos (DOS), que é o número de estados eletrônicos em um determinado intervalo de energia, por meio dela é possível determinar os estados de energia permitidos e proibidos. Desta forma, obtivemos a DOS de todas as 15 estruturas apresentadas neste trabalho. Assim, analisaremos cada uma dessas estruturas.

As figuras 4.5, 4.6 e 4.7 mostram a densidade de estado dos cones duplos $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$ e $180^\circ - 180^\circ$ do modelo-I (linha azul). Onde encontramos que a energia de Fermi

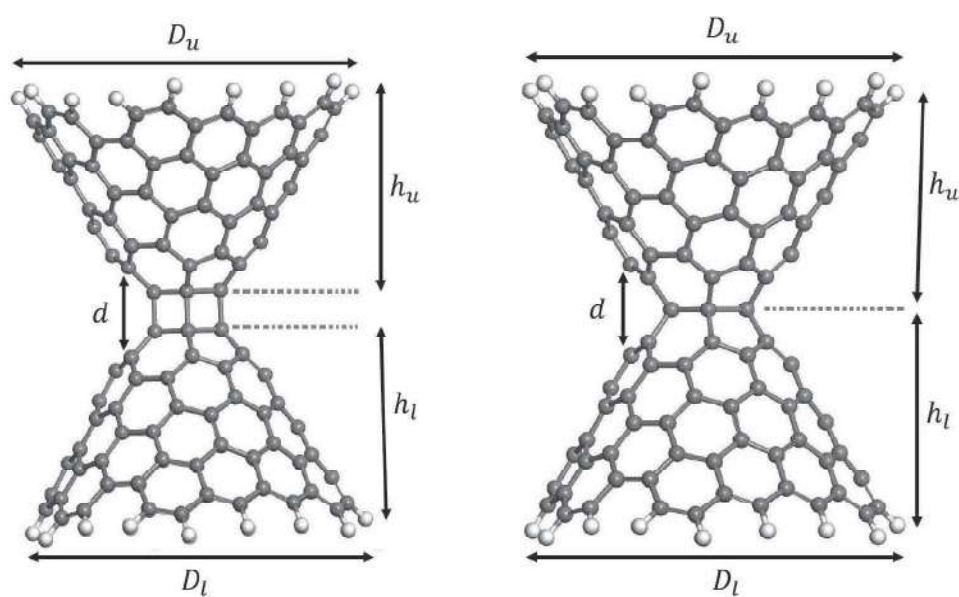


Figura 4.4: Temos uma ilustração das propriedades estruturais dos cones duplos: D_u e D_l correspondem aos diâmetros superiores e inferiores dos nanocones, respectivamente; h_u e h_l correspondem as alturas superiores e inferiores, respectivamente; d é a distância entre os átomos de carbono. As esferas cinzas e brancas representam os átomos de carbono e hidrogênio.

Tabela 4.1: A tabela mostra o valor médio para algumas propriedades estruturais dos cones duplos: D_u e D_l correspondem aos diâmetros superiores e inferiores das ampulhetas, respectivamente; h_u corresponde a altura superior e h_l a altura inferior; d é a distância entre os átomos de carbono superiores e inferiores. Para os cones simples, é apresentado o valor médio para os diâmetros (D) e alturas (h).

Cones Duplos Modelo-I			
Estrutura	d (Å)	$D_u[D_l]$ (Å)	$h_u[h_l]$ (Å)
60°60°	3.51	17.356[17.344]	4.770[4.776]
120°120°	3.80	17.076[17.100]	8.152[8.213]
180°180°	3.72	12.892[12.894]	7.268[7.268]
60°120°	Deformado	21.212[17.068]	5.941[8.110]
60°180°	Deformado	17.278[10.150]	4.669[5.244]
120°180°	Deformado	16.920[12.512]	8.114[7.151]
Cones Duplos Modelo-II			
Estrutura	d (Å)	$D_u[D_l]$ (Å)	$h_u[h_l]$ (Å)
60°60°	2.32	17.304[17.306]	4.898[4.898]
120°120°	2.39	17.080[17.82]	8.216[8.216]
180°180°	2.42	12.920[12.920]	7.393[7.392]
60°120°	2.40	21.246[17.106]	6.043[8.462]
60°180°	2.45	17.228[10.590]	5.182[5.363]
120°180°	2.53	16.686[12.466]	8.604[7.185]
Cones Isolados			
Estrutura	D (Å)	h (Å)	
60°	21.218	5.811	
120°	17.076	8.053	
180°	12.870	7.074	

Tabela 4.2: Representação das energias de fermi referente a cada estrutura.

Cones Duplos Modelo-I	
Estrutura	E.Fermi (<i>u.a</i>)
60°60°	-0.157811
120°120°	-0.141550
180°180°	-0.159843
60°120°	-0.145341
60°180°	-0.151442
120°180°	-0.149453
Cones Duplos Modelo-II	
Estrutura	E.Fermi (<i>u.a</i>)
60°60°	-0.151742
120°120°	-0.141052
180°180°	-0.158581
60°120°	-0.138222
60°180°	-0.145324
120°180°	-0.144365
Cones Isolados	
Estrutura	E.Fermi (<i>u.a</i>)
60°	-0.166136
120°	-0.163149
180°	-0.168860

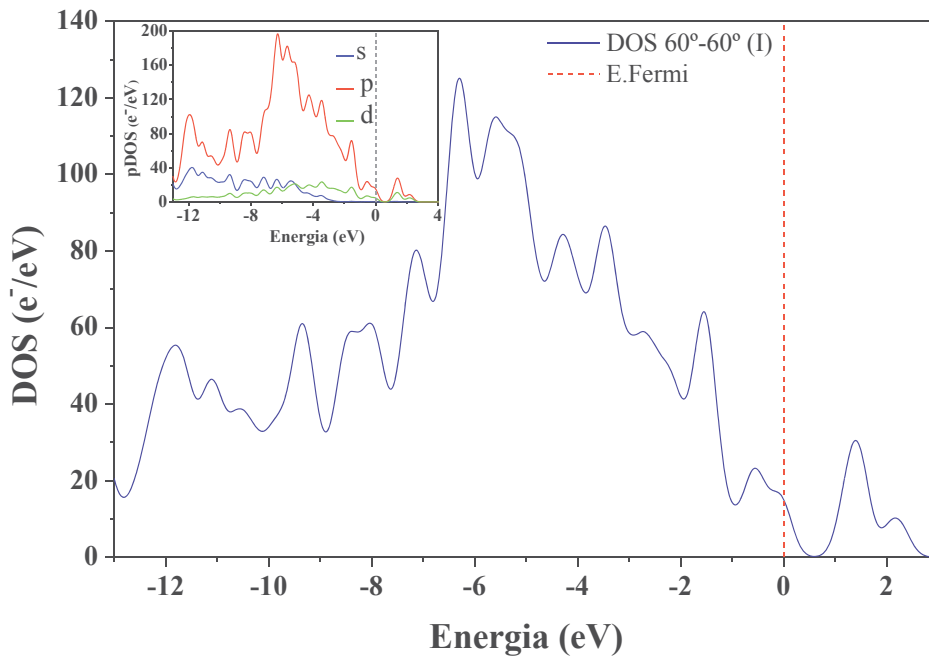


Figura 4.5: Densidade de estado do cone duplo $60^\circ - 60^\circ$ do modelo-I.

(linha pontilhada vermelha) para estas estruturas foram de aproximadamente -0.157811 , -0.141550 e -0.159843 *u.a.*, respectivamente. Analisando os gráficos, é visível que haja estados ocupado sobre o nível de Fermi para as três estruturas, o que significa que elas são metálicas. Através dos gráficos das pDOS, observamos que os orbitais p das estruturas são os que mais contribui para a presença de estados em cima do nível de Fermi.

As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 descrevem o comportamento da densidade de estados dos seguintes NCCs do modelo-I: $60^\circ 120^\circ$, $60^\circ 180^\circ$ e $120^\circ 180^\circ$ (linha azul). Foi encontrado que a energia de Fermi (linha pontilhada vermelha) para essas estruturas foi e aproximadamente -0.145341 , -0.151442 e -0.149453 *u.a.*, respectivamente. Analisando os gráficos, é visível que há estados sobre o nível de Fermi. Com isso, propomos que essas estruturas são metálicas. Através dos gráficos das pDOS, observamos que os orbitais p das estruturas são os que apresentam maior contribuição para estados em cima do nível de Fermi. Ressaltando que essas três estruturas são as mais instáveis, mas ainda analisamos suas densidades de estados.

As figuras 4.11, 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam o comportamento da densidade de estados dos seguintes NCCs do modelo-II: $60^\circ - 60^\circ$, $120^\circ - 120^\circ$, $180^\circ - 180^\circ$, $60^\circ - 120^\circ$,

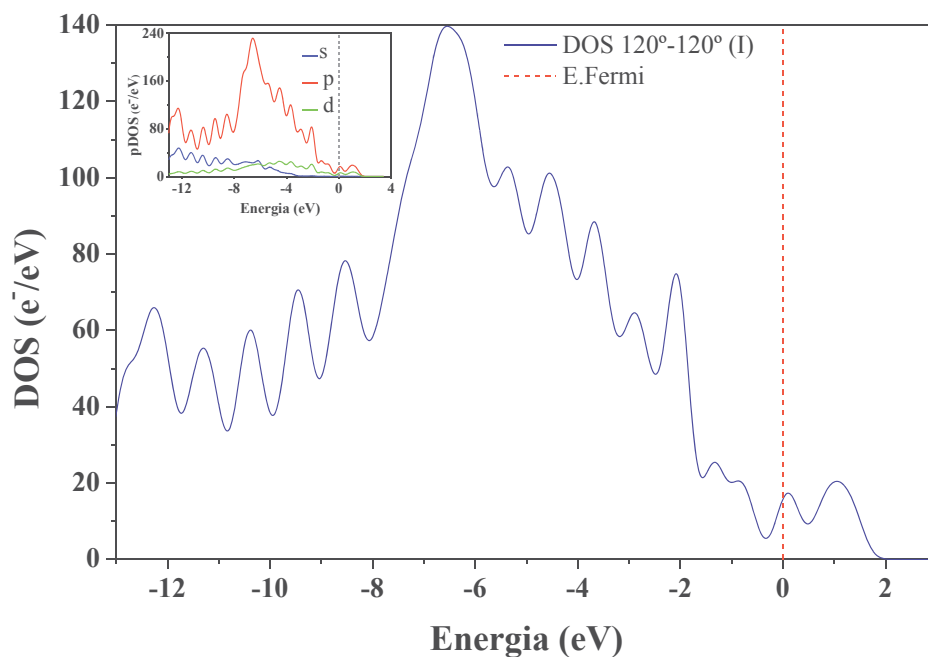


Figura 4.6: Densidade de estado do cone duplo 120° – 120° do modelo-I.

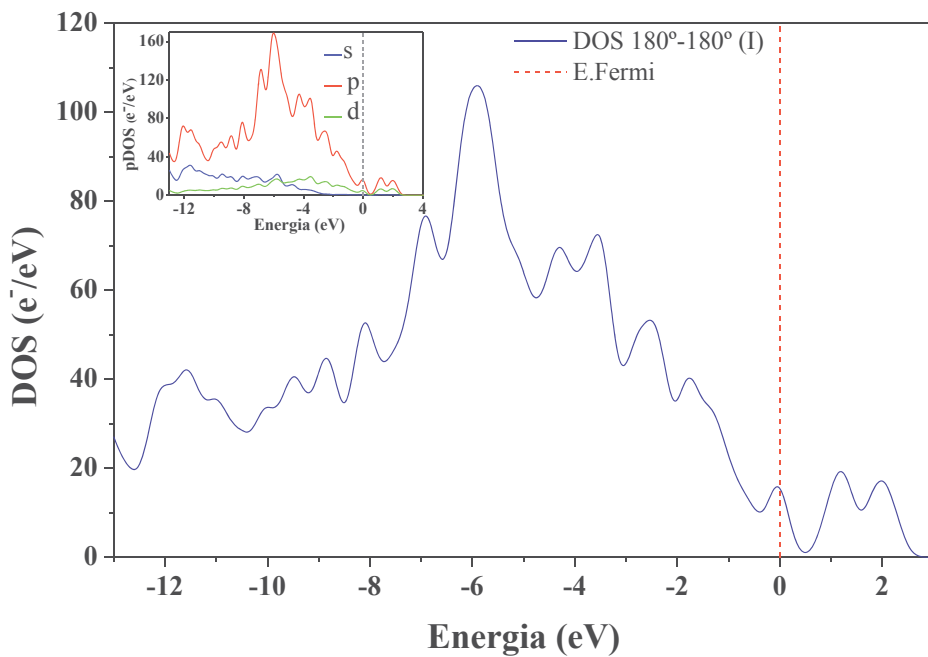


Figura 4.7: Densidade de estado do cone duplo 180° – 180° do modelo-I.

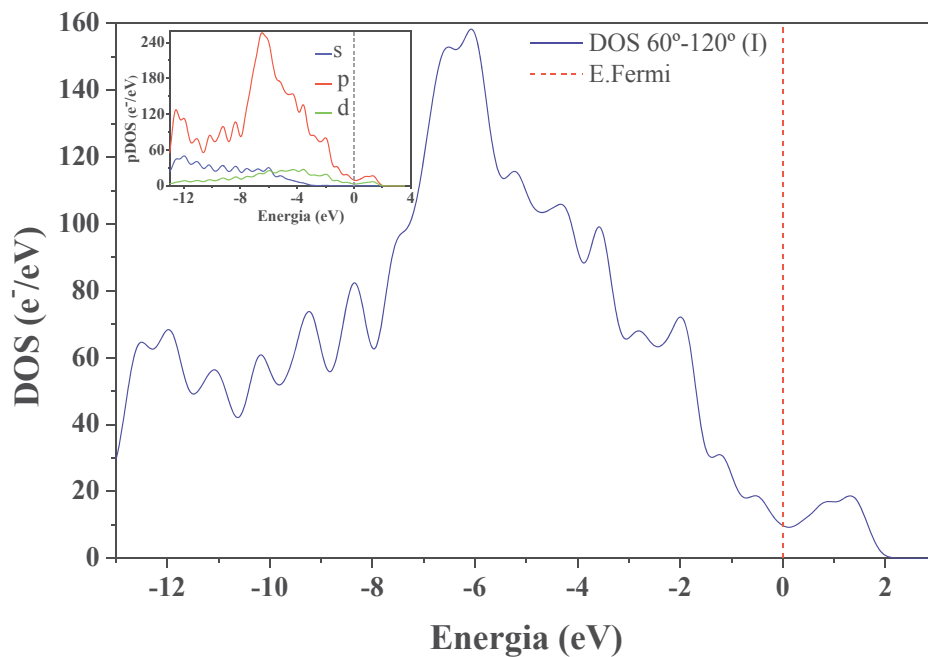


Figura 4.8: Densidade de estado do cone duplo 60° – 120° do modelo-I.

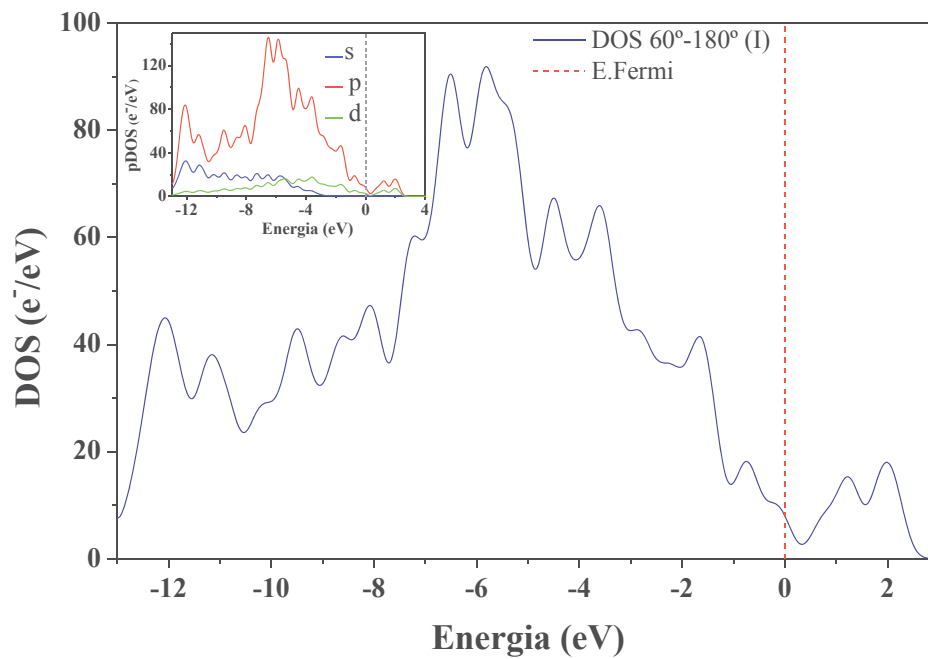


Figura 4.9: Densidade de estado do cone duplo 60° – 180° do modelo-I.

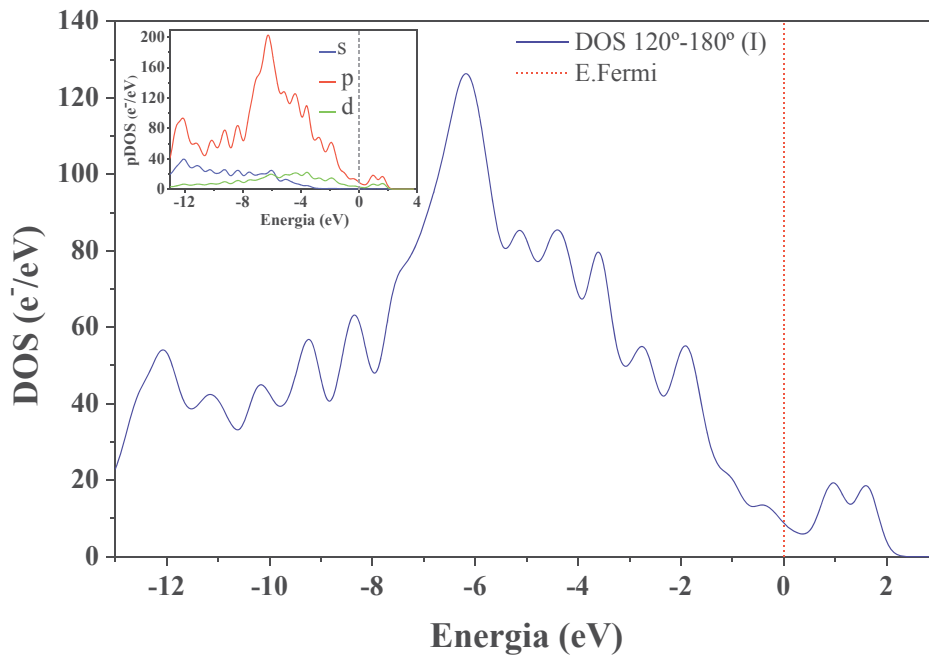


Figura 4.10: Densidade de estado do cone duplo 120° – 180° do modelo-I.

60° – 180° e 120° – 180° (linha azul), onde encontramos que a energia de Fermi (linha pontilhada vermelha) para essas estruturas foi e aproximadamente -0.151742, -0.141052, -0.158581, -0.138222, -0.145324 e -0.144365 *u.a.*, respectivamente. Analisando os gráficos, facilmente percebemos que há estados sobre o nível de Fermi, portanto essas estruturas são metálicas. Através dos gráficos das pDOS, observamos que os orbitais p das estruturas são os que apresentam maior contribuição para estados em cima do nível de Fermi.

As figuras 4.17, 4.18 e 4.19 mostram a densidade de estado dos cones isolados 60°, 120° e 180° (linha azul). Onde encontramos que a energia de Fermi (linha pontilhada vermelha) para estas estruturas foram de aproximadamente -0.166136, -0.163149 e -0.168860 *u.a.*, respectivamente. Analisando os gráficos, é visível que há estados ocupados sobre o nível de Fermi para es três estruturas, o que significa que elas são metálicas. Através dos gráficos das pDOS, observamos que os orbitais p das estruturas são os que mais contribui para a presença de estados em cima do nível de Fermi.

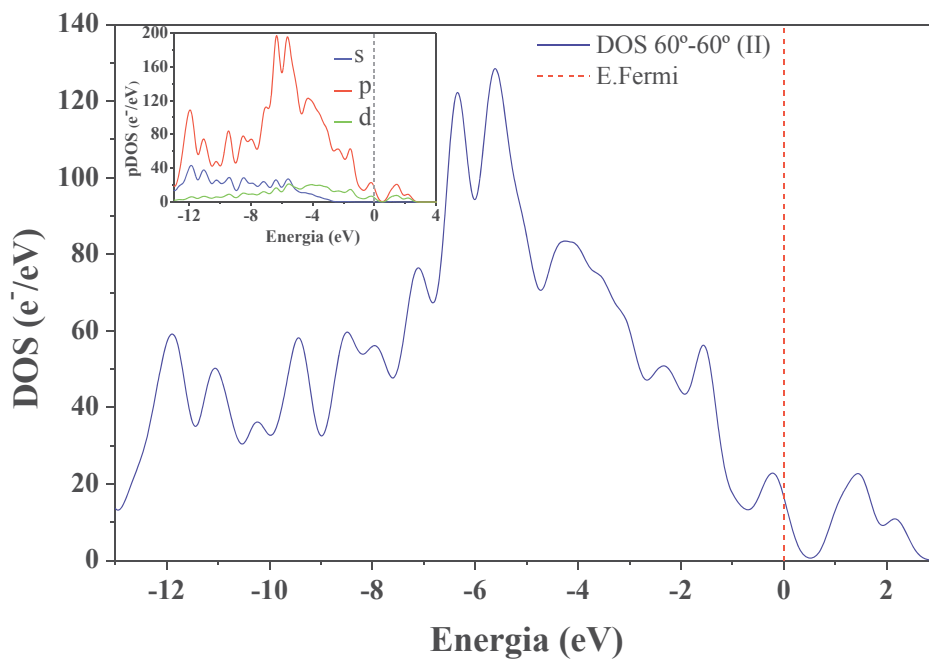


Figura 4.11: Densidade de estado do cone duplo 60° – 60° do modelo-II.

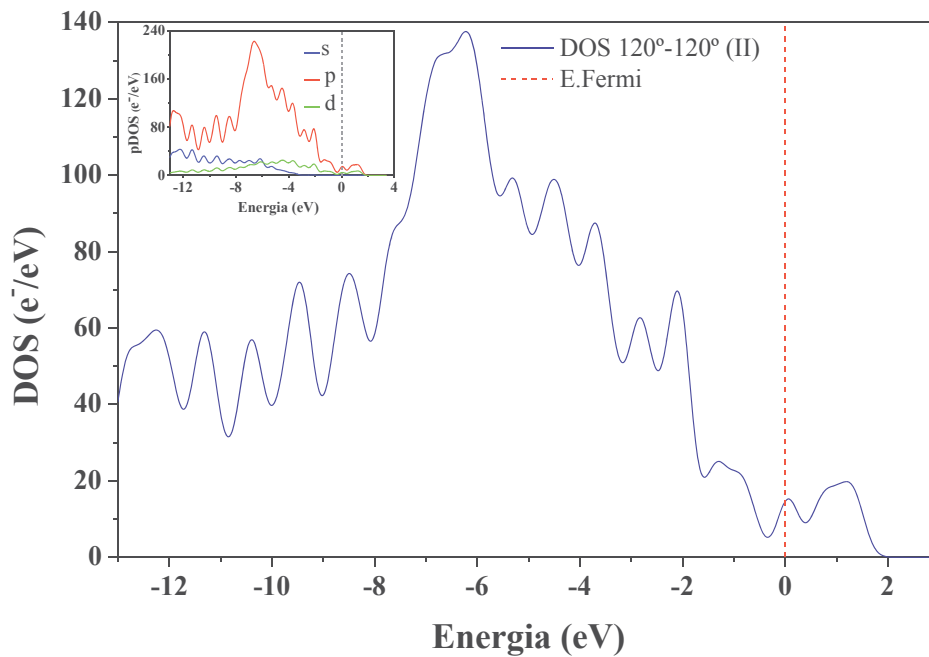


Figura 4.12: Densidade de estado do cone duplo 120° – 120° do modelo-II.

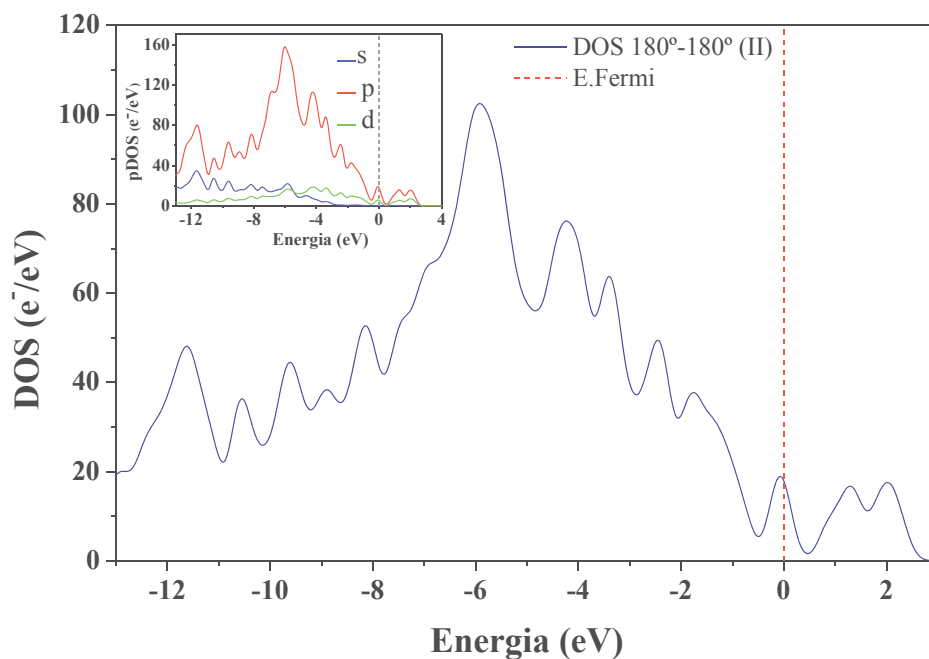


Figura 4.13: Densidade de estado do cone duplo 180° – 180° do modelo-II.

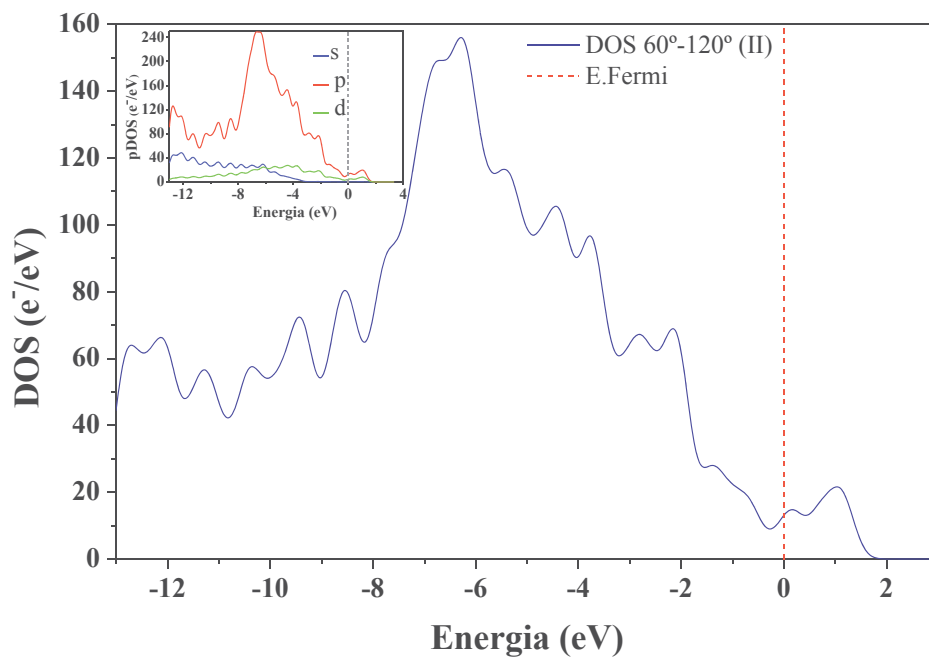


Figura 4.14: Densidade de estado do cone duplo 60° – 120° do modelo-II.

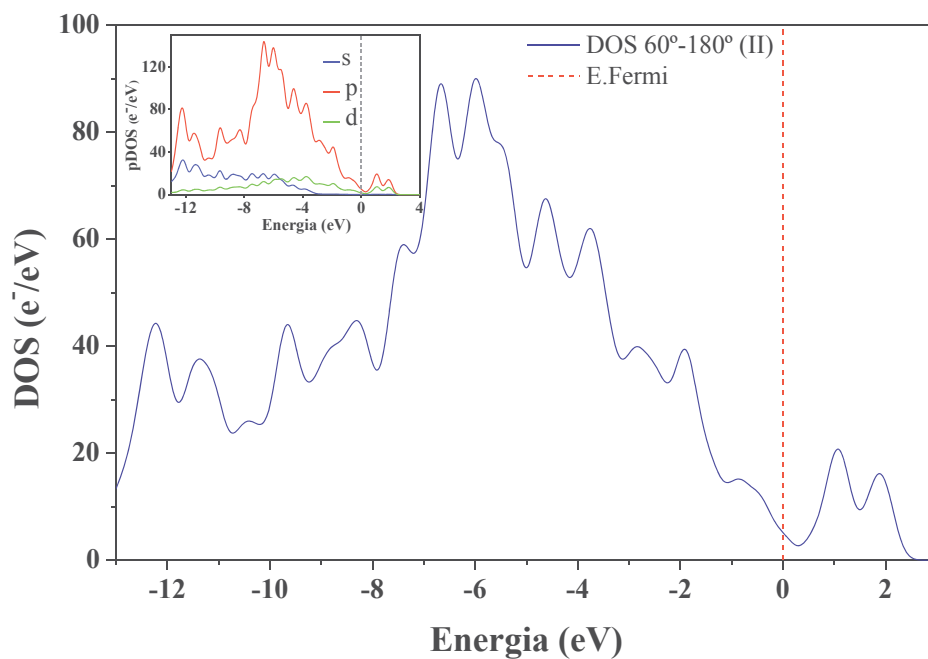


Figura 4.15: Densidade de estado do cone duplo 60° – 180° do modelo-II.

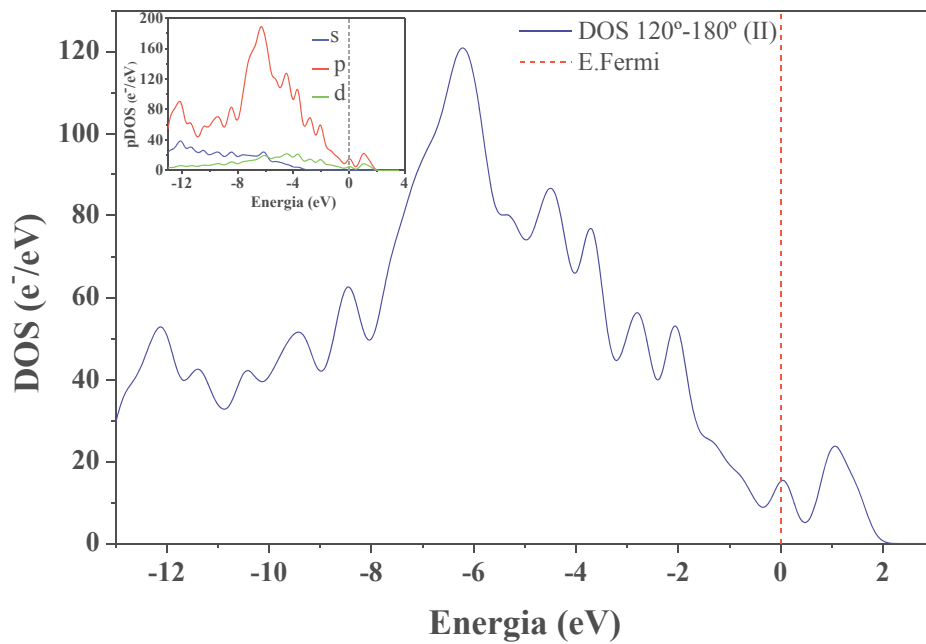


Figura 4.16: Densidade de estado do cone duplo 120° – 180° do modelo-I.

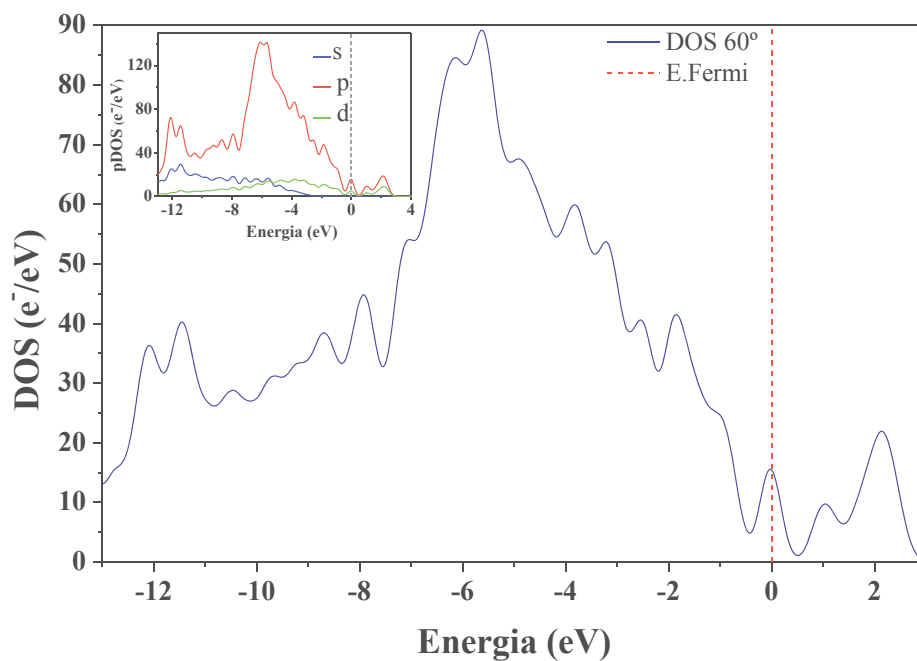


Figura 4.17: Densidade de estado do cone isolado com ângulo de disclinação de 60°.

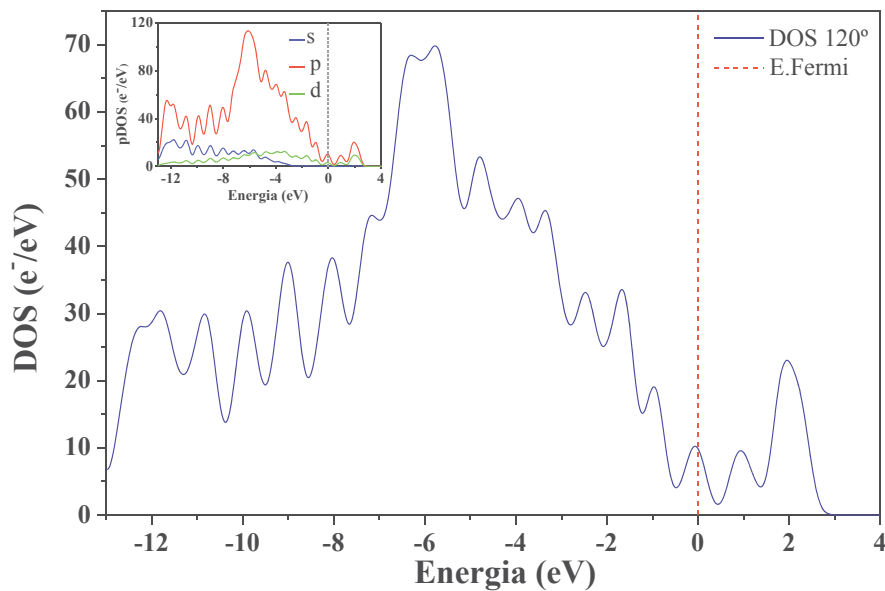


Figura 4.18: Densidade de estado do cone isolado com ângulo de disclinação de 120°.

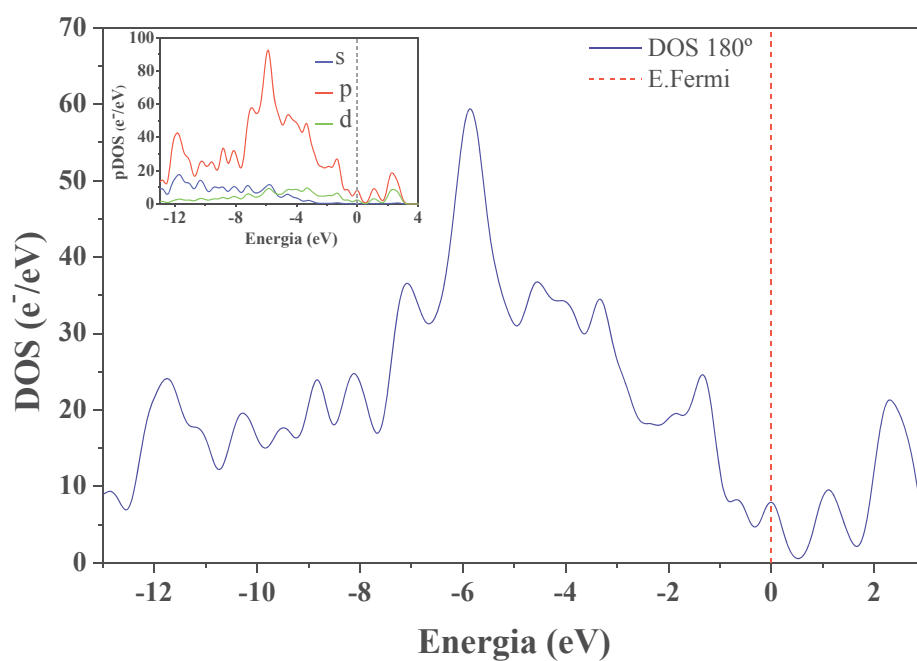


Figura 4.19: Densidade de estado do cone isolado com ângulo de disclinação de 180°.

Capítulo 5

Conclusão

Na investigação de todas as estruturas apresentado neste trabalho, realizamos cálculos quânticos fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT), onde está presente a aproximação do gradiente generalizado (GGA) na parametrização de *Perdew-Burke-Ernzehof* (PBE) com a finalidade de determinar o funcional de troca e correlação, ou seja, utilizando toda a metodologia apresentada no capítulo 2.

Usando esta metodologia, nós observamos que os cálculos GGA para a otimização da energia é ótimo para a realização dos cálculos, pois apresentou uma distância entre os átomos de aproximadamente 1.453 Å, mas é claro que essa distância não é constante ao longo de todas as estruturas, no phaBN quando temos ligações do tipo B-B a distância entre estas ligações aumenta chegando a 1.61 Å, já para os nanocones de carbono essas ligações podem aumentar ou diminuir à medida que se aproximam dos picos, variando de 1.37 até 1.68 Å. Assim, conseguimos construir as estruturas de menor energia para o phaBN e os NCCs.

Na representação da estrutura de bandas do phaBN e de suas densidades, total (DOS) e parcial (pDOS), percebemos que a estrutura apresenta um gap de 2,739 eV. Assim, há uma diferença de aproximadamente 2 eV em comparação com a estrutura hexagonal de nitreto de boro (h-BN). Observamos também que há muito poucos estados ocupados próximo ao nível de Fermi e devido ao gap. Concluimos que a estrutura de phaBN tem características de um material semiconductor de gap largo, onde consideramos um resultado bastante interessante, pois a estrutura h-BN que é similar ao phaBN apresenta um caráter isolante. As

propriedades ópticas e vibracionais são como características específicas de cada composto químico, sendo uma espécie de “impressão digital”. O que foi notado na absorção óptica é que os maiores picos estão presente depois de 3 eV, nos informando que o phaBN é uma estrutura transparente ao espectro visível, podendo ser identificada no espectro ultravioleta. Com o intuito de analisar a estabilidade da estrutura fizemos os cálculos de dispersão de fónons, sendo obtido uma faixa de frequência bem definida que vai de 0 a 25cm^{-1} , com a contribuição de 3 modos acústicos, confirmando a estabilidade, tendo em vista que não há a presença de frequências negativas na primeira zona de brillouin. Finalmente, os resultados das propriedades térmicas nos informam que o processo de formação do phaBN é espontâneo tendendo ao equilíbrio. Concluimos que a estrutura do phaBN poderá ser considerada um novo material para ser aplicado a fabricação de dispositivos eletrônicos em escala nanométricas, bem como na produção de matérias tão duro quanto o diamante e com resistência térmica maior que a do ferro.

As respectivas densidades de estados de cada nanocone de carbono foram calculadas e apresentadas através dos gráficos, como é mostrado no capítulo 4, na qual observamos que em todos os casos existem estados ocupados próximo ao nível de Fermi. Desta forma, todos os nanocones de carbonos com bordas hidrogenadas são de caráter metálico. Na análise dos gráficos das pDOS percebemos que os orbitais p são os maiores contribuintes para a presença de estados sobre o nível de Fermi. Sendo importante ressaltar que as quinze estruturas apresentaram energia de Fermi aproximadamente iguais com uma média de $-0,15248 \text{ u.a.}$ Este resultado também foi importante para determinarmos se todas as quinze estruturas manteriam a sua conformação depois da otimização. O que foi observado é que as estruturas $60^\circ - 120^\circ$, $60^\circ - 180^\circ$ e $120^\circ - 180^\circ$ tiveram as ligações quebradas entre os dois cones devido a grande tensão entre eles, mostrando que não é possível a sintetização dessas três estruturas.

Como perspectivas para este trabalho, pretendemos calcular a estrutura eletrônica do phaBN utilizando o modelo de *Tight-Binding* para fazermos uma comparação com os resultados já obtidos na teoria o funcional da densidade. Além do mais, planejamos fazer os cálculos das propriedades ópticas dos nanocones de carbono, bem como os cálculos de dinâmica molecular.

Referências Bibliográficas

- [1] Carbon nanotechnology: Recent developments in chemistry, materials science and device applications. *Elsevier*, vol. 1:7, 2006.
- [2] P. C. DRESSELHAUS, M. S.; EKLUND. Science of fullerenes and carbon nanotubes. *USA, Academic Press*, vol. 1:110-129, 1995.
- [3] I. KATANAEV, M.; VOLOVICH. Theory of defects in solids and three-dimensional gravity. *Annals of Physics*, vol. 216:1-28, 1992.
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer. *Ann Physik*, vol. 84:457, 1927.
- [5] S. MEDDINA, G.; SANTANGELO. Carbon: The future material for advanced technology applications. *SpringerLink*, vol. 100:26-28, 2005.
- [6] H. W. Kroto et al. KROTO. c_{60} buckminsterfullerene. *Nature*, vol. 318:162-163, 1985.
- [7] Eduardo G. C. Neiva Sergio H. Hiany Mehl, Carolina F. Matos. *Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil*, page 5, 2014.
- [8] C. J.; BERNHOLE J. MAITI, A.; BRABEC. Structure and energetics of single and multilayer fullerene cages. *Physical Review Letters*, vol. 70:3023-3027, 2006.
- [9] Leandro José dos Santos; Guilherme Pereira Rocha; Rosemeire Brondi Alves; Rosimíriam Pereira de Freitas. *Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil*, 2010.
- [10] José Antônio Maciel Pereira. *Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro UENF*, pages 3-10, 2012.

-
- [11] K. S. GEIM, A. K.; NOVOSELOV. The rise of grafene. *Nature Materials*, vol. 6:183–191, 2007.
- [12] S. IJIMA. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature Materials*, vol. 354:56–58, 1991.
- [13] P. R. WALLACE. The band theory of graphite. *Physical Review*, vol. 71:622–634, 1947.
- [14] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. Quantum mechanics (non-relativistic theory). *Pergamon, Oxford*, 1958.
- [15] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Solid state physics. *Harcourt College Publishers*, 1976.
- [16] T. IJIMA, S.; ICHIHASHI. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, vol. 363:603–605, 1993.
- [17] K. Sattler M. Ge. *Chem. Phys. Lett*, vol. 220:192, 1994.
- [18] M. M. J. Hugdahl T. W. Ebbesen A. Krishnan, E. Dujardin. *Nature*, vol. 388:451, 1997.
- [19] M. Terrones H. Terrones M. Muñoz-Navia, J. Dorantes-Dávila. *Phys. Rev B72*, 235403, 2005.
- [20] L. Adamowicz B. Trzaskowski, A. F. Jalbout. *Chem. Phys. Lett*, vol. 444:314, 2007.
- [21] J. J. Han, R. Jaffe. *Chem. Phys. Lett*, vol. 108:2817, 1998.
- [22] G. M. Rignanese J. C. Charlier. *Phys. Rev. Lett*, vol. 86:5970, 2001.
- [23] Taíse M.; DE OLIVEIRA Alan B.; BATISTA Ronaldo J. C. MORAES, Elizane E.; MANNIABOSCO. Tunable band gap of boron nitride interfaces under uniaxial pressure. *Journal of Physics*, vol. 24:475502, 2012.
- [24] F.; K. S. Novoselov; R. PEREZ M. N. A. K. Geim; CASTRO NETO, A. II.; GUINEA. The electronic properties of graphene. *Reviews Of Modern Physics*, vol. 81:10–55, 2009.

- [25] Alexander G.; KVASHININ Dmitry G.; LOU Jun; LU Hao; NI Jie; SOROKIN Pavel B.; JIN Chuanhong; SI Lijie; SONG Li; YAKOBSON Boris I. AJAYAN, Pulickel M.; KVASHININ. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers.*, vol. 3:3209 3215, 2010.
- [26] N. Troullier and José Luís Martins. *Phys. Rev. B* 48(3), 1993.
- [27] Ricardo Cunha Gonçalves da Silva. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, Brasil*, 2004.
- [28] CAROLINE JASKULSKI. *Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, Brasil*, 2015.
- [29] NESTOR JAVIER FAJARDO REINA. *UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS DEPARTAMENTO DE FÍSICA GRUPO DE ESTRUTURA ELETRÔNICA, BELO HORIZONTE - MG*, 2016.
- [30] Artem R. Oganov. Phagraphene, a low-energy graphene allotrope composed of 5,6,7 carbon rings with distorted dirac cones. *NanoLetters*, vol. 1:1 5, 2017.
- [31] M. P.; ALLAN D. C.; ARIAS T. A.; JOANNOPOULOS J. D. PAYNE, M. C.; TETER. Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *The American Physical Society*, vol. 64:1045 1097, 1992.
- [32] A. R. BRODY, D. E.; BRODY. As sete maiores descobertas científicas da história e seus autores. *São Paulo: Cia. Das Letras*, 7199.
- [33] N. L. ALLINGER. A hydrocarbon force field utilizing v1 and v2 torsional terms. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99:8127, 1997.
- [34] ALBUQUERQUE M. G.; SANTANNA C. M. R. e ALENCASTRO R. B. BARREIRO, E. J.; RODRIGUES C. R. Modelagem molecular: Uma ferramenta para o planejamento racional de fármacos em química medicinal. *Química Nova*, vol. 20:300 310, 1997.

- [35] J. E. DELUCCA, DE LUCCA, G.V.; LIANG. I. stereospecific synthesis, structure-activity relationship, and oral bioavailability of tetrahydropyrimidin-2-one hiv protease inhibitors. *J. Med. Chem.*, vol. 42:135-152, 1999.
- [36] E.G.; HEALY E.F. e STEWART J.J.P. DEWAR, M.J.S.; ZOEBISCH. Am1: A new general purpose quantum mechanical molecular model. *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107:3902-3909, 1985.
- [37] W. HOHENBERG, P.; KOHN. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, vol. 136:864-871, 1964.
- [38] L. J. KOHN, W.; SHAM. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review A*, vol. 140:1133-1138, 1965.
- [39] Density functional theory of 3d-transition element atoms. Harris, j.; jones, r. o. *J. Chem. Phys.*, vol. 68:2785-2789, 1981.
- [40] E. R.; ZUNGER A. PERDEW, J. P.; MCMULLEN. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge. *Physical Review A*, vol. 23:2785-2789, 1981.
- [41] A. MELO. Teoria do funcional da densidade. *Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física*, 2009.
- [42] A. M. GUEDES. Espectrometria raman, uv, dos e circular dicroísmo de alcaloides do cigarro. 2011. 74 folhas. *Dissertação (Mestre em Ciências-Física) Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-graduação em Física, Belém., 2011.*
- [43] J. R. de L. JUNIOR. Estudo teórico e experimental de cfcs e hcfcs isolados em matrizes criogênicas. *Tese (Doutor em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Programa de Pós-graduação em Química, João Pessoa - PB*, 155 folhas, 2008.
- [44] A. C. OLIVEIRA. Estudo teórico de efeitos da adsorção de hidrogênio sobre a superfície (beta)sic(001)c(2x2) terminada em carbono via teoria do funcional da densidade. *Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal da Bahia*, 90 folhas, 2008.

- [45] P. P. FÁVERO. Análise da representatividade de nanopartículas via teoria do funcional da densidade. *Tese (Doutor em Física) - Universidade de Brasília, Brasília, 265 folhas, 2009.*
- [46] II. M. PINTO. Estudo das propriedades físicas do oxicarboneto de titânio usando a teoria do funcional da densidade. *Dissertação (Mestre em Física) - Universidade do Minho, Escola de Ciências, Guimarães - Portugal, 59 folhas, 2008.*
- [47] L. de J. M. PEREIRA. Estudo teórico do c60 sólido intercalado com fecl₃ e cro₃. *Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-graduação em Física, São Luís, 55 folhas, 2008.*
- [48] R. F. DIAS. Investigação por métodos de primeiros princípios do metanol. *Dissertação (Mestre em Física dos Materiais) Universidade Federal de Ouro Preto, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Curso de Pós-graduação em Física dos Materiais, Ouro Preto - MG, 66 folhas, 2008.*
- [49] Nilton Ferreira et al. FRAZÃO. Estudo de estrutura eletrônica de nanofitas de nitreto de boro utilizando cálculos de primeiros princípios. 2009.
- [50] Hélio Anderson. DUARTE. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional da densidade: formalismo e perspectivas. *Quim. Nova*, vol. 24:501-508, 2001.
- [51] A. R. SILVA. Teoria do funcional da densidade exata para o modelo de hubbard de dois sítios. *Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Vale do São Francisco, UNIVASF, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Juazeiro - BA, 108 folhas, 2009.*
- [52] B. J. CEPERLEY, D. M.; ALDER. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, vol. 45:566-569, 1980.
- [53] D. R. Hamman e M. Schluter G. B. Bachelet. *Phys. Rev. B*, 84:4199, 1982.
- [54] L. Kleinman e D. M. Bulander. *Phys. Rev. Lett*, 48:1425, 1982.
- [55] R. Stumpf e M. Scheffler x. Gonze. *Phys. Rev B*, 44:8503, 1991.

-
- [56] M. Ishigami; S. Aloni and A. Zettl. Properties of boron nitride nanotubes. *National Berkeley Laboratory, USA*, 2004.
- [57] E. K. Sichel; R. E. Miller; M. S. Abrahams ean C. J. Buiochi. *Phys. rev. B*, vol. 13:4607-11, 1976.
- [58] Adriano M. S. Propriedades vibracionais dos nitretos do grupo iii e de suas ligas. *Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Programa de Pós-graduação em Física, São Paulo - SP*, 233 folhas, 2004.
- [59] F. Moraes D. M. Lopes, S. Azevedo and M. Machado. *The European Physical Journal.*, 88:1, 2015.