



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA DE SUPERFÍCIES E MATERIAIS-GSUMA

Cirlei Xavier Correia

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS  
DE UMA MONOCAMADA DE NITRETO DE BORO  
COM E SEM ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Dissertação de Mestrado

Salvador-Ba

Julho de 2015

**Cirlei Xavier Correia**

**Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Uma  
Monocamada de Nitreto de Boro com e sem Adsorção  
de Hidrogênio**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Orientador:

*Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho*

Co-orientador:

*Prof. Dr. Fernando de Brito Mota*

Salvador-Ba

Julho de 2015

**Cirlei Xavier Correia**

**Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Uma  
Monocamada de Nitreto de Boro com e sem Adsoção  
de Hidrogênio**

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.*

Data de aprovação: .../.../...

BANCA EXAMINADORA

---

*Prof. Dr. Caio Mário Castro de Castilho*

Universidade Federal da Bahia

---

*Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno*

Universidade Federal da Bahia

---

*Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo*

Universidade Federal da Paraíba

*Dedico este trabalho a todos  
que acreditaram em mim.*

# Agradecimentos

Agradeço ao professor Caio Mário Castro de Castilho pelo incentivo, dedicação e orientação deste trabalho e ao professor Fernando de Brito Mota pela dedicação e ao conhecimento passado para a compreensão do código computacional VASP. Aos colegas do GSUMA pela ajuda em todos os momentos durante o curso de Mestrado. À UFBA pela oportunidade e ao CNPq pelo apoio financeiro.

# Sumário

Agradecimentos	ii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	ix
Resumo	1
Abstract	2
<b>1 Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2 Metodologia</b>	<b>5</b>
2.1 Introdução . . . . .	5
2.2 A Equação de Schrödinger . . . . .	6
2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	8
2.4 Aproximação de Hartree-Fock (HF) . . . . .	9
2.5 Aproximação de Thomas-Fermi (TF) . . . . .	9
2.6 Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	10
2.6.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK) . . . . .	10
2.6.2 Equações de Kohn-Sham (KS) . . . . .	13

2.6.3	Aproximação para o termo de troca e correlação . . . . .	18
2.7	Funções de Base . . . . .	19
2.8	Pseudopotencial . . . . .	21
2.9	Densidade de estados . . . . .	21
2.10	Estrutura de bandas . . . . .	23
2.11	Cálculo das Energias de Coesão e de Ligação . . . . .	25
<b>3</b>	<b>Detalhes Computacionais</b>	<b>26</b>
3.1	Estrutura Cristalina . . . . .	26
3.2	Métodos Computacionais . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Propriedades Estruturais e Eletrônicas</b>	<b>29</b>
4.1	Sistema $h_{ex}$ -BN . . . . .	29
4.2	Sistema $h_{ex}$ -BHNH . . . . .	36
4.3	Sistema $h_{ex}$ -BHN . . . . .	41
4.4	Sistema $h_{ex}$ -BNH . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Sumário e Conclusão</b>	<b>50</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>52</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>59</b>

# Lista de Figuras

2.1	Sistema de coordenadas. . . . .	7
2.2	Representação do ciclo autoconsistente da solução da equação de KS. O valor de $\varepsilon$ depende dos critérios de convergência. . . . .	17
2.3	Pontos num espaço dos $k$ em duas dimensões. . . . .	22
2.4	Bandas de energia. . . . .	24
3.1	(a) Estrutura do $h_{ex}$ -BN no espaço real. O retângulo representa a célula unitária delimitada pelos vetores de rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ . (b) Estrutura do $h_{ex}$ -BN no espaço recíproco. Os vetores da rede recíproca e a zona de Brillouin, região delimitada pela linha pontilhada, são também mostrados. . . . .	27
4.1	(a) Energia total em função da dimensão $n$ de uma malha de pontos $\vec{k}$ do tipo $n \times n \times 1$ . (b) Energia total do sistema em função de $z$ , onde $z$ é o tamanho do vácuo por parâmetro de rede, utilizado para evitar interação entre as folhas. . . . .	30
4.2	Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema $h_{ex}$ -BN. . . . .	31
4.3	Folha de BN otimizada, vista superior e lateral. Em (a) tem-se a célula oblíqua com dois átomos, um de boro e um de nitrogênio. (c) vista lateral da folha otimizada. Em (b) tem-se uma célula unitária retangular com quatro átomos, dois de boro e dois de nitrogênio. Em (d) vista lateral da monocamada de BN. Os átomos de boro estão em verde e os de nitrogênio em azul. . . . .	31

4.4	Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. . . . .	32
4.5	(a) DOS e PDOS do sistema $h_{ex}$ -BN. A linha azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetada nos orbitais $s$ , $p_x$ , $p_y$ e $p_z$ dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, e a linha de cor azul representa a DOS total do sistema. (b) DOS e LDOS do sistema $h_{ex}$ -BN. A linha azul representa a DOS total, a linha verde representa a contribuição dos átomos de B e a linha vermelha representa a contribuição dos átomos de N . . . . .	33
4.6	(a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema $h_{ex}$ -BN. . . . .	34
4.7	(a) Energia total em função da dimensão $n$ de uma malha de pontos $\vec{k}$ do tipo $n \times n \times 1$ . (b) Energia total do sistema em função de $z$ , onde $z$ é o tamanho do vácuo por parâmetro de rede, utilizado para evitar interação entre as folhas. . . . .	36
4.8	Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema $h_{ex}$ -BHNH . . . . .	37
4.9	Sistema $h_{ex}$ -BHNH otimizada. (a) vista superior do sistema . (b) vista lateral do sistema. Os átomos de boro estão representados em verde, os de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em preto. . . . .	38
4.10	(a) Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. (b) DOS e PDOS do sistema $h_{ex}$ -BN. As linhas azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetadas nos orbitais $s$ , $p_x$ , $p_y$ e $p_z$ dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, a linha de cor cinza (preto) é a PDOS dos átomos de hidrogênio adsorvidos no boro (nitrogênio) e a linha azul representa a DOS total do sistema. . . . .	39

4.11	(a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema $h_{ex}$ -BHNH . . . . .	40
4.12	Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema $h_{ex}$ -BHN. . . . .	42
4.13	Sistema $h_{ex}$ -BHN otimizada. (a) vista superior do sistema . (b) vista lateral do sistema. Os átomos de boro estão representados em verde, os de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em preto. . . . .	43
4.14	(a) Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. (b) PDOS do sistema $h_{ex}$ -BHN. A linha azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetada nos orbitais $s$ , $p_x$ , $p_y$ e $p_z$ dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, a linha de cor cinza é a PDOS dos átomos de hidrogênio adsorvido no boro e a linha azul representa a DOS total do sistema. . . . .	44
4.15	(a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema $h_{ex}$ -BHN. . . . .	45
4.16	Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema $h_{ex}$ -BNH. . . . .	47
4.17	Sistema $h_{ex}$ -BNH otimizada. Em (a) tem a vista superior do sistema e (b) vista lateral do sistema. Os átomos de boro estão representados em verde, os de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em preto. . . . .	48
4.18	(a) Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. (b) PDOS para o $h_{ex}$ -BNH. A linha azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetada nos orbitais $s$ , $p_x$ , $p_y$ e $p_z$ dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, a linha de cor preto é a PDOS dos átomos de hidrogênio adsorvido no nitrogênio e a linha azul representa a DOS total do sistema. . .	48

4.19 (a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema $h_{ex}$ -BNH. . . . .	49
--	----

# Lista de Tabelas

4.1	Propriedades estruturais do sistema $h_{ex}$ -BN: parâmetro de rede ( $a$ ), distância mínima entre átomos de boro e nitrogênio ( $d_{BN}$ ), o valor da energia de corte para a base de ondas planas ( $E_{cut}$ ), o critério de convergência da energia para relaxação eletrônica ( $\varepsilon_{elet.}$ ), o critério de convergência da força para relaxação iônica ( $\varepsilon_{iônica}$ ). A malha de pontos $\vec{k}$ para calcular a média das funções periódicas no espaço recíproco ( $k$ ), o funcional utilizado ( $F$ ), o intervalo de energia proibida ( $Gap$ ) e referências ( $R$ ), onde NT significa Neste Trabalho. . . . .	32
4.2	Energia de coesão ( $E_c$ ) e Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ). . . . .	34
4.3	Propriedades estruturais do sistema $h_{ex}$ -BHNH: parâmetro de rede ( $a$ ), distância mínima entre átomos de boro e nitrogênio ( $d_{BN}$ ), distância mínima entre átomos de hidrogênio e boro ( $d_{HB}$ ), distância mínima entre átomos de hidrogênio e nitrogênio ( $d_{HN}$ ). O valor da energia de corte para a base de ondas planas ( $E_{cut}$ ), o critério de convergência para relaxação eletrônica ( $\varepsilon_{elet.}$ ), o critério de convergência da energia para relaxação iônica ( $\varepsilon_{iônica}$ ). A malha de pontos $\vec{k}$ para calcular a média das funções periódicas no espaço recíproco ( $k$ ), o funcional utilizado ( $F$ ), o intervalo de energia proibida ( $Gap$ ) e referências ( $R$ ), onde NT significa Neste Trabalho. . . . .	38
4.4	Ângulos entre ligações para o sistema $h_{ex}$ -BHNH. . . . .	39

4.5	Energia de coesão ( $E_c$ ), Energia de ligação ( $E_l$ ), Energia de ligação por adsorbato ( $E_l/ad$ ). Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ) e Referências ( $R$ ). . . . .	41
4.6	Propriedades estruturais do sistema $h_{ex}$ -BHN. . . . .	43
4.7	Ângulos entre ligações para o sistema $h_{ex}$ -BHN. . . . .	44
4.8	Energia de coesão ( $E_c$ ), Energia de ligação ( $E_l$ ), Energia de ligação por adsorbato ( $E_l/ad$ ) e Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ). . . . .	44
4.9	Propriedades estruturais do sistema $h_{ex}$ -BNH. . . . .	46
4.10	Ângulos entre ligações para o sistema $h_{ex}$ -BNH. . . . .	47
4.11	Energia de coesão ( $E_c$ ), Energia de ligação ( $E_l$ ), Energia de ligação por adsorbato ( $E_l/ad$ ) e Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ). . . . .	47
1	Parâmetro encontrado na literatura sobre as diferentes formas de BN. Constantes de rede $a$ e $c$ , distância entre os vizinhos mais próximos $d$ , a hibridização de cada estrutura, valor da energia do $gap$ e as referências citadas. . . . .	59

# Resumo

Este trabalho busca determinar, mediante o método da Teoria do Funcional da Densidade, com aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca-correlação, as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas de uma folha hexagonal de nitreto de boro, tanto pura,  $h_{ex}$ -BN, como com a adsorção de hidrogênio,  $h_{ex}$ -BHNN,  $h_{ex}$ -BHN e  $h_{ex}$ -BNH. As simulações foram feitas utilizando-se o código computacional Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). Os cálculos para os sistemas  $h_{ex}$ -BN e  $h_{ex}$ -BHNN foram comparados com alguns trabalhos existentes. A análise da estabilidade energética dos sistemas foi feita através do cálculo da energia de coesão e da energia de ligação. Para as propriedades eletrônicas foram calculados a estrutura de bandas, a densidade de estados e a densidade de carga. O sistema  $h_{ex}$ -BN é um semicondutor de *gap* largo com hibridização  $sp^2$ . A folha de BN totalmente hidrogenada,  $h_{ex}$ -BHNN, é também um semicondutor com um *gap* menor do que o *gap* da folha de BN pura. A hidrogenação total da folha de BN fez com que a hibridização mudasse de  $sp^2$  para  $sp^3$ . Já os dois sistemas parcialmente hidrogenados,  $h_{ex}$ -BHN e  $h_{ex}$ -BNH são metálicos. Os sistemas  $h_{ex}$ -BHNN e  $h_{ex}$ -BHN apresentaram uma energia de ligação negativa. Isto indica que a folha de BN totalmente hidrogenada e a parcialmente hidrogenada nos átomos de boro são energeticamente mais favoráveis. Por outro lado, a energia de ligação da hidrogenação parcial da folha de BN nos átomos de nitrogênio é positiva. Isto significa que é mais difícil ocorrer a hidrogenação deste sistema do que os outros dois sistemas anteriormente apresentados.

# Abstract

This work has the aim of, by using the method of Density Functional Theory, within the approximation of the Generalized Gradient for the exchange-correlation term, determining the structural, electronic and energetic properties of a one atom thick layer of hexagonal boron nitride, either clean as well with hydrogen adsorption. Simulations were performed by using the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP). The calculations for some of the studied systems were compared with other works previously published. The stability analysis was done through the calculations of the binding energy and cohesive energy. With respect to the electronic properties it were calculated the band structures, density of electronic states and charge densities. One of the considered systems, the “clean” layer, is a semiconductor with a large gap and hybridisation  $sp^2$ . The hexagonal BN monolayer completely hydrogenated is also a semiconductor but with a smaller gap, as compared with the previous system. In this case the hybridisation changes from  $sp^2$  to  $sp^3$ . On the other hand, the partially hydrogenated systems present a metallic behaviour with a binding energy which is negative. The “clean” and partially hydrogenated monolayer, on the boron atoms, are stable while the one with hydrogenation on the nitrogen atoms are not.

# Capítulo 1

## Introdução

O nitreto de boro (BN), assim como o carbono, possui, na forma volumétrica, diferentes estruturas. No caso do BN ocorre a estrutura hexagonal (*h*-BN), semelhante ao grafite [1]; a romboédrica (*r*-BN); a wurtzita (*w*-BN) [1] e a cúbica (*c*-BN) [1]. Tem-se na Tabela 1 (Apêndice A) os parâmetros encontrados na literatura sobre as estruturas cristalinas do BN. As constantes de rede *a* e *c*, a distância entre os primeiros vizinhos *d* e, também, o *gap* são mostrados. Percebe-se que, na estrutura hexagonal, a constante de rede *a* tem uma variação de 2,485 Å a 2,511 Å e tem-se, também, uma variação no *gap* de 4,020 eV a 4,470 eV.

O grafeno foi investigado teoricamente por vários anos antes de sua observação experimental por Novoselov e Geim [2–4] e, desde então, surgiu um grande interesse por esse material e por sua funcionalização. Dentro de um vasto número de trabalhos na literatura a este respeito pode-se citar, por exemplo, o grafano [5], a adsorção de alcalinos e de halogênios sobre a superfície de grafeno [6–8] e oxidação da monocamada de grafeno [9–11].

Com a obtenção experimental do grafeno e sua grande expectativa de aplicabilidade sugeriram também estudos sobre monocamadas de Si [12–14], Ge [12, 14], ZnO [15–18], nitreto de boro (*h<sub>ex</sub>*-BN) [14, 19–35], nitreto de alumínio (*h<sub>ex</sub>*-AlN) [25], nitreto de gálio (*h<sub>ex</sub>*-GaN) [25, 36], *h<sub>ex</sub>*-BNC [21, 37] e nitreto de Tálcio (*h<sub>ex</sub>*-TiN) [38]. Existem muitos trabalhos determinando as propriedades eletrônicas do *h*-BN, tanto teóricos [1, 39–45], quanto

experimentais [46–51]. Em 2006 surgiram estudos sobre a formação de monocamadas de  $B_xC_yN_z$  [52, 53] e, a partir de 2007 é que surgem trabalhos teóricos [14, 19–26, 33–35, 54–56] e experimentais [27–32] sobre a monocamada de nitreto de boro pura, com defeitos e com funcionalização. Os trabalho teóricos publicados por Azevedo *et al* [19, 20] apresentaram alguns resultados constatados experimentalmente por Iijima *et al* [27]. A folha de nitreto de boro hexagonal é composta por átomos de nitrogênio (N) e boro (B) localizados nos vértices de uma rede hexagonal que se unem através de ligações covalentes. Os autores das referências [19], [20] e [27] encontraram um comprimento de ligação entre o boro e nitrogênio de aproximadamente 1,44 Å, sendo seu parâmetro de rede de 2,49 Å. Assim como o grafeno, o nitreto de boro hexagonal está entre os materiais mais resistentes e flexíveis.

Tendo em vista o que foi estudado até agora, buscou-se estudar as propriedades eletrônicas e estruturais da monocamada de nitreto de boro pura e com adsorção de hidrogênio. A monocamada de nitreto de boro pura, apesar de suas propriedades estruturais e eletrônica estarem bem definidas, foram feitos novamente análises estruturais para familiarizar com o código computacional utilizado. Estudou-se assim as energias das estruturas dos casos indicados, através da determinação das energias de coesão e de ligação, bem como a investigação das propriedades eletrônicas de tais estruturas, mediante a análise de suas estruturas de banda de energia e da densidade de estados.

# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Introdução

Na tentativa de resolver a equação de Schrödinger, independente do tempo, para sistemas de muitos elétrons e muitos núcleos, adota-se a aproximação de Born-Operheimer (BO) [57], que consiste em considerar os núcleos como fixos. O termo correspondente à energia cinética dos núcleos é desprezado e a energia de repulsão núcleo-núcleo é considerada constante. Adicionalmente foi incorporada a aproximação de Hartree [58], onde a função de onda é assumida como sendo um produto de funções de um elétron. A aproximação de Hartree não leva em conta a anti-simetria da função de onda. Esse problema foi resolvido por Fock [58], onde a função de onda é escrita como um determinante normalizado (determinante de Slater). O método transforma um problema de N elétrons em N problemas de um elétron.

Apesar dessas aproximações, ainda não se consegue resolver a equação de Schrödinger para grandes sistemas, como sólidos. Para contornar esta dificuldade sugeriram aproximações considerando como variável fundamental a densidade eletrônica. A primeira iniciativa foi com Thomas [59] e Fermi [60]. Contudo, somente em 1964, Hohenberg e Kohn obtiveram a solução exata para esse problema no estado fundamental. A Teoria do Funcional da densidade (Density Functional Theory - DFT) está fundamentada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [61]. O primeiro teorema nos diz que, dada a densidade

eletrônica de um sistema,  $\rho(\vec{r})$ , o potencial externo  $\nu(\vec{r})$  correspondente é determinado univocamente. O segundo teorema afirma que, para uma densidade qualquer,  $\rho(\vec{r})$ , a energia total do sistema,  $E[\rho(\vec{r})]$ , será maior que a energia correspondente ao estado fundamental  $E[\rho_0(\vec{r})]$ , isto é,  $E[\rho(\vec{r})] > E[\rho_0(\vec{r})]$ . Hohenberg e Kohn mostraram que todos os termos na energia total podem ser escritos como uma soma de funcionais da densidade eletrônica. O funcional de HK foi construído por Kohn-Sham (KS) [62] com a introdução da ideia dos orbitais monoelétrônicos. O funcional é escrito como uma soma do funcional,  $U_H[\rho]$ , conhecido como termo de Hartree, a energia cinética de um gás de elétrons não interagentes,  $T_{ks}[\rho]$ , o termo de troca e o termo de correlação eletrônica para um sistema de elétrons interagentes,  $E_{xc}[\rho]$ .

Existem várias aproximações para o termo de troca e correlação. Podemos destacar a aproximação da densidade local (Local Density Approximation - LDA) [62], a aproximação da densidade de spin local (Local Spin Density Approximation - LSDA) e a aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA) [63–67].

## 2.2 A Equação de Schrödinger

Considerando um sistema contendo  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, como na Figura 2.1, a equação de Schrödinger independente do tempo pra tal sistema pode ser escrita da seguinte forma

$$\hat{H}(\vec{r}; \vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}; \vec{R}). \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $\Psi$  é a função de onda do sistema,  $E$  é a energia total do sistema, e  $\vec{r}$  e  $\vec{R}$  são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Escrevendo explicitamente todos os potenciais do Hamiltoniano, obtém-se

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

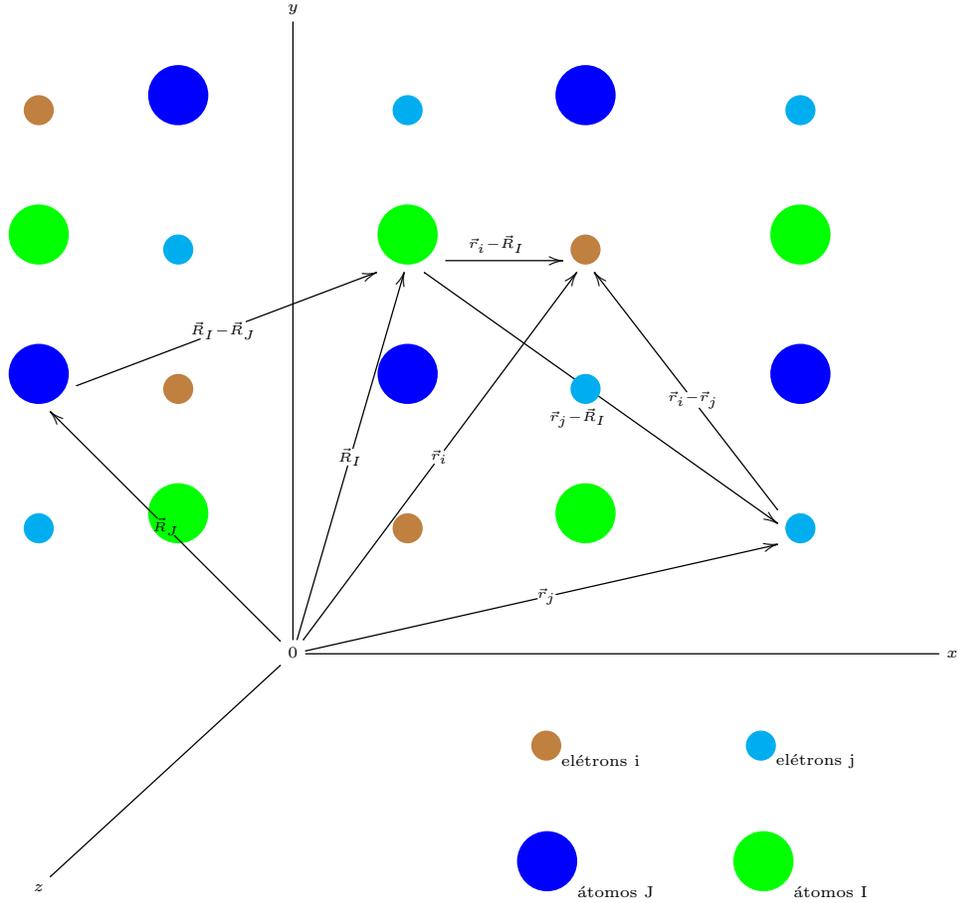


Figura 2.1: Sistema de coordenadas.

A primeira parcela corresponde ao operador energia cinética dos elétrons, com  $\vec{r}_i$  representando a coordenada do elétron  $i$ ; o segundo é o operador energia cinética dos núcleos, onde  $M_I$  representa a massa do núcleo  $I$ ; o terceiro é o operador que representa as interações entre os elétrons; o quarto as interações entre os elétrons e os núcleos, onde  $Z_I$  e  $\vec{R}_I$  são a carga e a coordenada do núcleo  $I$ , respectivamente, e o quinto, as interações entre os núcleos.

O operador Hamiltoniano, em unidades atômicas, é expresso como

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.3)$$

onde a carga do elétron, a sua massa e a constante de Planck, possuem valores iguais a 1.

Resolver a equação de Schrödinger para sistemas com elevado número de partículas

constitui um grande desafio para os físicos, então, torna-se necessário adotar algumas aproximações. A primeira aproximação que utilizamos, a aproximação de Born-Oppenheimer (BO), consiste em desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico, baseado no fato que os núcleos e os elétrons se movem com velocidades bem diferentes, devido à grande diferença entre suas massas.

## 2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação BO [57] tem como consequência a separação da equação de Schrödinger em uma equação eletrônica e uma equação para o movimento nuclear, onde o movimento nuclear ocorre em um potencial efetivo que é a solução da equação de Schrödinger eletrônica.

A equação de Schrödinger eletrônica é resolvida para os núcleos em posições fixas. O termo correspondente à energia cinética dos núcleos é desprezado, e a energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é considerada como constante. O Hamiltoniano eletrônico é então escrito como

$$\hat{H}_{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.4)$$

onde o primeiro termo,  $\hat{T}_e$ , corresponde ao operador energia cinética dos elétrons; o segundo termo,  $\hat{V}_{ee}$ , é o operador correspondente à interação elétron-elétron e o último termo,  $\hat{V}_{en}$ , é o potencial externo que age sobre os elétrons devido aos núcleos.

A função de onda eletrônica é função explícita das coordenadas eletrônicas e dependem parametricamente da configuração dos núcleos. Para o cálculo de propriedades eletrônicas, o interesse consiste na resolução da equação de Schrödinger para o movimento eletrônico. A energia total do sistema é uma soma da energia eletrônica mais a energia de repulsão nuclear:

$$E = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.5)$$

Mesmo após a aproximação ainda não se consegue encontrar a energia total para sistemas complexos e, dessa forma, foram necessárias mais aproximações.

## 2.4 Aproximação de Hartree-Fock (HF)

O método de Hartree [58] tenta aproximar a função de onda, solução da equação de Schrödinger para  $N$  elétrons, como um produto de funções de onda de único elétron, chamadas orbitais atômicos. Cada elétron interage com o potencial médio formado pelos núcleos fixos e por todos os outros elétrons do sistema. A melhor aproximação possível consiste em aplicar o princípio variacional, minimizando o valor esperado da energia  $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$  para o estado  $|\psi\rangle$ . No entanto, a aproximação de Hartree não leva em conta a anti-simetria de  $|\psi\rangle$ . Este fato cria algumas dificuldades adicionais no problema, mas foi resolvido por Fock [58]. Assim, a função de onda é assumida como sendo um determinante, chamado de determinante de Slater. Com isso, aparece um termo adicional devido a anti-simetria da função de onda que descreve uma energia, de origem quântica, chamada de energia de troca. A aproximação de Hartree-Fock torna o problema mais fácil de ser resolvido, porém não fornece a solução exata da equação de Schrödinger para os  $N$  elétrons.

## 2.5 Aproximação de Thomas-Fermi (TF)

Na aproximação de Thomas-Fermi (TF) [59, 60] a energia total eletrônica é escrita como um funcional da densidade,  $\rho$ . O funcional depende da interação elétron-elétron, que é substituída pela repulsão eletrostática de Hartree entre as densidades eletrônicas, incluindo o termo não-clássico, da energia cinética dos elétrons, da interação elétron-núcleo e da interação núcleo-núcleo. Esta aproximação não leva em conta o termo de troca e correlação que aparece devido à consideração das funções de ondas necessariamente serem anti-simétricas. Apesar da teoria de TF não levar em conta a aproximação de troca e correlação, ela contribuiu para a moderna teoria do funcional da densidade.

## 2.6 Teoria do Funcional da Densidade

### 2.6.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn (HK)

Anteriormente, um sistema multieletrônico era resolvido considerando a função de onda  $\psi$  como a variável fundamental. A ideia de TF trouxe como variável a densidade eletrônica, mas foi em 1964 que Hohenberg e Kohn (HK) [61] mostraram que se pode usar a densidade eletrônica,  $\rho$ , como variável básica e  $\rho$  determina todas as propriedades do sistema no estado fundamental.

Os teoremas de *HK*:

**Teorema 1:** *Dada a densidade eletrônica de um sistema,  $\rho(\vec{r})$ , o potencial externo  $\nu(\vec{r})$  é determinado univocamente.*

A prova é feita por absurdo, desde que consideremos que dois potenciais externos, que diferem por apenas uma constante, levam a uma mesma densidade de carga do estado fundamental do sistema considerado.

**Prova:** Seja  $\rho_1(\vec{r})$  um estado não-degenerado de densidade eletrônica de um sistema com  $N$  elétrons em um potencial  $\nu_1(\vec{r})$ , associado a um estado  $\psi_1$  de energia  $E_1$ :

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_1 \rangle + \int \nu_1(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.6)$$

onde  $\hat{H}_1$  é o Hamiltoniano referente a  $\nu_1$ ,  $\hat{T}$  é o operador de energia cinética e  $\hat{V}_{ee}$  é o operador de interação elétron-elétron.

Supondo que existe um segundo potencial  $\nu_2(\vec{r})$ , que não é equivalente a  $\nu_1(\vec{r})$ , ou seja,  $\nu_2(\vec{r}) \neq \nu_1(\vec{r}) + c$  e, que, conseqüentemente,  $\psi_2 \neq \psi_1$ , tem-se:

$$E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \psi_2 \rangle + \int \nu_2(\vec{r}) \rho_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Usando o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, tem-se:

$$E_1 < \langle \psi_2 | \widehat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \psi_2 \rangle + \int \nu_1(\vec{r}) \rho_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.8)$$

$$E_1 < E_2 + \int [\nu_1(\vec{r}) - \nu_2(\vec{r})] \rho_2(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.9)$$

A desigualdade anterior segue do fato de que  $\psi_2 \neq \psi_1$ . Analogamente:

$$E_2 < \langle \psi_1 | \widehat{H}_2 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \psi_1 \rangle + \int \nu_2(\vec{r}) \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.10)$$

$$E_2 < E_1 + \int [\nu_2(\vec{r}) - \nu_1(\vec{r})] \rho_1(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.11)$$

Somando as desigualdades 2.9 e 2.11, obtém-se

$$(E_1 + E_2) < (E_1 + E_2) + \int [\nu_1(\vec{r}) - \nu_2(\vec{r})] [\rho_2(\vec{r}) - \rho_1(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.12)$$

Agora, se  $\rho_2(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r})$ , tem-se que  $(E_1 + E_2) < (E_1 + E_2)$ . Assim,

$$\psi_1 \neq \psi_2 \Rightarrow \rho_1 \neq \rho_2$$

A energia total eletrônica do estado fundamental do sistema é dada por

$$E = \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \widehat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (2.13)$$

Assim, define-se o funcional da energia total do sistema como sendo:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

onde

$$F_{HK}[\rho] \equiv \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \psi \rangle \quad (2.15)$$

e

$$\langle \psi | \widehat{V}_{ext} | \psi \rangle = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \nu(\vec{r}_i) | \psi \rangle = \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

onde  $F_{HK}$  é universal no sentido em que realmente não depende do potencial externo  $\nu$ , isto é, depende somente de  $\rho$ , via  $\psi$ .

Explicitamente,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.17)$$

onde  $T[\rho(\vec{r})]$  é a energia cinética e  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  é a interação entre os elétrons, incluindo a repulsão clássica  $U_H[\vec{r}]$  e os termos não-clássicos.

**Teorema 2:** *Seja um sistema de densidade  $\rho_0(\vec{r})$  no estado fundamental e  $\rho(\vec{r})$  uma densidade tentativa. A energia do estado fundamental  $E(\rho_0)$  é mínima para a densidade  $\rho_0(\vec{r})$ .*

**Prova:** Conforme o teorema 1, tem-se que a densidade  $\rho(\vec{r})$  está associada a um potencial  $\nu$  e a um Hamiltoniano  $\widehat{H}$ , assim como a densidade  $\rho'(\vec{r})$  arbitrária está associada a um potencial  $\nu'$  e a um Hamiltoniano  $\widehat{H}'$ . Da mesma forma, a densidade  $\rho(\vec{r})$  está associada a uma função de onda  $\psi$ , assim como  $\rho'(\vec{r})$  está associada a  $\psi'$ . Assim,

$$E[\rho'] = \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \psi' \rangle + \int \nu(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.18)$$

$$E[\rho'] = \langle \psi' | \widehat{H} | \psi' \rangle = F_{HK}[\rho'] + \int \nu(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.19)$$

De acordo com o princípio variacional de Rayleigh-Ritz, deve-se ter

$$F_{HK}[\rho'] + \int \nu(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} \geq \langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \psi \rangle + \int \nu(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

ou

$$E[\rho'] \geq E[\rho(\vec{r})] = E_0[\rho] \quad (2.21)$$

portanto,

$$\rho' \neq \rho \rightarrow \psi' \neq \psi \Rightarrow E[\rho'] > E_0$$

e

$$\rho' = \rho \rightarrow \psi' = \psi \Rightarrow E[\rho] = E_0$$

Tendo um conhecimento da forma explícita do funcional  $F_{HK}[\rho]$  é permitido aplicar esse formalismo a qualquer sistema, independentemente do número de elétrons  $N$ . Aplicando o princípio estacionário, obtém-se:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{E[\rho(\vec{r})] - \mu N\} = 0 \quad (2.22)$$

ou

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho} = \nu(\vec{r}) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0 \quad (2.23)$$

$\mu$  é definido como o potencial químico do sistema.

Os Teoremas de Hohenberg e Kohn garantem que a densidade eletrônica é suficiente para descrever um sistema. Eles mostraram que todos os termos na expressão da energia total podem ser escritos como uma soma de funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental do sistema em questão. Porém, não mostraram como calcular a energia do sistema. O procedimento que calcula a energia foi, posteriormente, descrito por W. Kohn e L. J. Sham.

## 2.6.2 Equações de Kohn-Sham (KS)

Em 1965 Kohn-Sham [62] propuseram uma forma prática para a construção do funcional  $F_{HK}[\rho]$ , ou seja, a separação do funcional de  $HK$ . A ideia do Kohn-Sham é a seguinte: *Considerando um sistema qualquer de partículas interagentes, existe um potencial monoelétrônico  $\nu_{ks}(\vec{r})$  (potencial fictício) tal que a exata densidade do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  do sistema interagente (sistema real) satisfaz  $\rho(\vec{r}) = \rho_{ks}(\vec{r})$ .*

Considerando um sistema não interagente de  $N$  elétrons em um potencial externo

$\nu_{ks}$ , tem-se o seguinte Hamiltoniano  $\widehat{H}_{ks}$ :

$$\widehat{H}_{ks} = \widehat{T} + \widehat{V}_{ks} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N \nu_{ks}(\vec{r}_i) \quad (2.24)$$

As funções monoelétrônicas,  $\phi_i$ , conhecidas como orbitais de *KS*, definem  $\rho_{ks}$ :

$$\rho_{ks}(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.25)$$

Os  $N$  orbitais ocupados são obtidos de modo equivalente ao procedimento usado na equação de Schrödinger monoelétrica:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{ks} \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.26)$$

O funcional da energia cinética  $T_{ks}$  fica sendo

$$\begin{aligned} T_{ks}[\rho] &= \langle \psi[\rho] | \widehat{T} | \psi[\rho] \rangle = \langle \psi_{ks} | -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 | \psi_{ks} \rangle \\ &= \sum_i^N \langle \phi_i | \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \phi_i \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (2.27)$$

e o potencial externo se torna

$$V_{ks}[\rho] = \langle \psi[\rho] | V | \psi[\rho] \rangle = \int \nu_{ks}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) = \int \nu_{ks}(\vec{r}) \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.28)$$

Então, o funcional da energia, de acordo com o primeiro teorema de *HK*, equação 2.14, é dado por

$$E_{ks}[\rho] = T_{ks}[\rho] + \int \nu_{ks}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.29)$$

Substituindo as equações 2.27 e a 2.28, obtém-se

$$E_{ks}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \nu_{ks}(\vec{r}) \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

$$E_{ks}[\rho] = \sum_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \nu_{ks}(\vec{r}) \right\} \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.31)$$

$$E_{ks}[\rho] = \sum_i \varepsilon_i \quad (2.32)$$

ou seja, a energia total é a soma dos autovalores (energias das partículas individuais independentes).

O funcional da energia cinética pode assim ser escrito como

$$T_{ks}[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \nu_{ks}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (2.33)$$

Em outras palavras, a energia cinética das partículas não interagentes é igual à soma dos autovalores, menos a energia potencial proveniente do potencial efetivo total,  $\nu_{ks}$ , utilizados para construir os orbitais de uma única partícula  $\phi_i$ . A densidade do estado fundamental do sistema pode agora equivalentemente ser obtida pela solução das equações de Euler-Lagrange, como em 2.22. Então, obtém-se

$$\frac{\delta E_{ks}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_{ks}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{ks}}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_{ks}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \nu_{ks} = 0 \quad (2.34)$$

De acordo com o primeiro teorema de HK, a energia do gás de elétrons real (interagentes) é a mesma do gás de elétrons fictício (não interagentes) pois eles possuem a mesma densidade (e obviamente, por hipótese, o mesmo hamiltoniano).

Definindo-se o funcional da energia de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$  por

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - T_{ks}[\rho] \quad (2.35)$$

assim,

$$F_{HK}[\rho] = T_{ks}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (2.36)$$

Portanto, a energia total é

$$E[\rho] = T_{ks}[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.37)$$

ou

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{ks}[\rho(\vec{r})] + U_H[\rho(\vec{r})] + \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.38)$$

onde  $U_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'$

Procede-se então no sentido de minimizar a energia,

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \{E[\rho(\vec{r})] - \mu N\} = 0 \quad (2.39)$$

$$\frac{\delta T_{ks}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} + \nu(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = 0 \quad (2.40)$$

se é definido o potencial de troca-correlação  $\nu_{xc}$  por

$$\nu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.41)$$

e o potencial de Hartree,  $\nu_H$ , por

$$\nu_H(\vec{r}) = \frac{\delta U_H[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (2.42)$$

portanto, o potencial efetivo é definido por

$$\nu_{ef}(\vec{r}) = \nu_{ks}(\vec{r}) = \nu(\vec{r}) + \nu_H(\vec{r}) + \nu_{xc}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

Finalmente, chega-se à equação de Kohn-Shan:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{ef}\right\}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2.44)$$

As equações de Kohn-Sham permitem encontrar a densidade que minimiza o funcional da energia. Na Figura 2.2 tem-se um esquema da solução da equação de Kohn-Sham

autoconsistente. Dada uma densidade tentativa,  $\rho'(\vec{r})$ , calcula-se o potencial efetivo  $\nu_{ef}$  que é introduzido na equação de KS, calcula-se os orbitais e as energias. A partir destes orbitais, calcula-se uma nova densidade  $\rho(\vec{r})$ . Se essa for igual a  $\rho'(\vec{r})$  esta será a densidade resultante que dará a energia mais baixa do sistema ( energia do estado fundamental), se não forem próximos (de acordo com o critério de convergência),  $\rho(\vec{r})$  passa a ser  $\rho'(\vec{r})$ , e assim sucessivamente, até que  $\rho(\vec{r}) \simeq \rho'(\vec{r})$ .

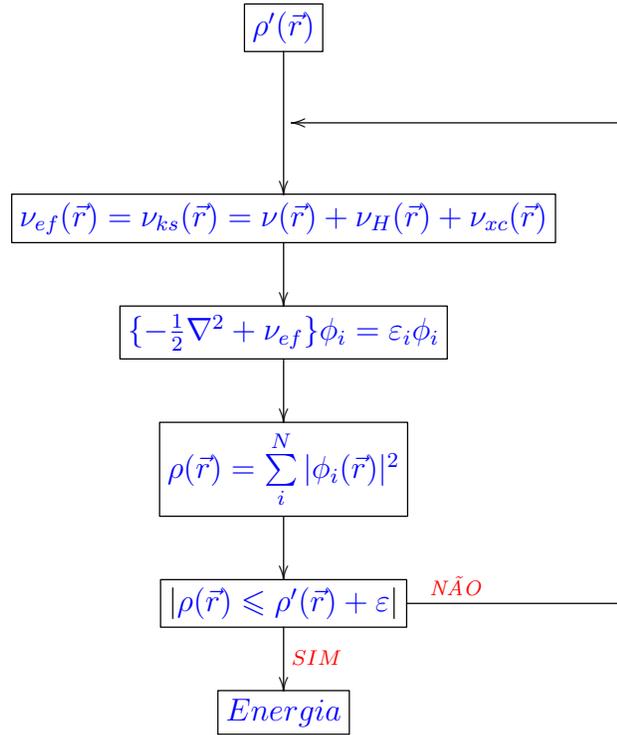


Figura 2.2: Representação do ciclo autoconsistente da solução da equação de KS. O valor de  $\varepsilon$  depende dos critérios de convergência.

Substituindo a equação 2.33 na equação da energia total 2.38, encontra-se

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i + U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \nu_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \int \nu(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.45)$$

agora, substituindo o potencial efetivo tem-se

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i + U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \nu_H(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} - \int \nu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.46)$$

sabendo-se que  $\nu_H = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$ , logo

$$\int \nu_H(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' = 2U_H[\rho(\vec{r})] \quad (2.47)$$

substituindo esse valor na 2.46, obtém-se a energia total do sistema

$$E[\rho(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - U_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \int \nu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.48)$$

Costuma-se separar o termo desconhecido,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , em duas partes

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.49)$$

onde a energia de troca é

$$E_x[\rho] = \langle \psi[\rho] | V_{ee} | \psi[\rho] \rangle - U_H[\rho] \quad (2.50)$$

e a energia de correlação é

$$E_c[\rho] = T[\rho] - T_{ks}[\rho] \quad (2.51)$$

### 2.6.3 Aproximação para o termo de troca e correlação

#### Aproximação da Densidade local (LDA)

Como não se tem uma expressão analítica para a  $E_{xc}$ , buscou-se uma aproximação para esse termo. A aproximação mais simples para  $E_{xc}[\rho]$  foi apresentada por Kohn-Sham. Esta aproximação é conhecida como aproximação da densidade local (Local Density Approximation - LDA) para a energia de troca e correlação. É assumido que, localmente,  $\rho$  varia muito pouco e pode ser tratada como um gás uniforme de elétrons. Assim a energia  $E_{xc}[\rho]$  pode ser escrita como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}[\rho]d\mathbf{r} \quad (2.52)$$

onde  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  é a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons com densidade  $\rho$ . Tomando a derivada do funcional  $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ , obtém-se o potencial de troca-correlação

$$\nu_{xc}^{LDA} = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (2.53)$$

As equações 2.52 e 2.53 são usadas para resolver as equações de KS.

### Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

A aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA) considera o gradiente da densidade eletrônica, expressão dada por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{up}, \rho^{down}] = \int f[\rho^{up}(\mathbf{r}), \rho^{down}(\mathbf{r}), \nabla \rho^{up}(\mathbf{r}), \nabla \rho^{down}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.54)$$

onde  $f$  é uma função da densidade eletrônica de spin *up* e de spin *down*, assim como do gradiente da densidade de spin *up* e spin *down*.

O funcional  $E_{xc}^{GGA}$  é usualmente dividido nas partes de correlação e troca:

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.55)$$

Os funcionais de troca e correlação mais comuns são os de Perdew e Wang [63], Perdew [64], Perdew-Burke-Erzenhof [65], de Becke [66] e o Lee-Yang-Parr-Beck [67]. O funcional que se usou neste trabalho foi o *GGA – PW91*.

## 2.7 Funções de Base

Uma rede de Bravais é um arranjo infinito de pontos distribuídos sobre todo o espaço que parecem exatamente os mesmos, de qualquer um dos pontos do qual o arranjo é visualizado. Utilizamos o método da supercélula [68], onde os pontos no espaço podem ser divididos em várias células unitárias, compostas por um número finito de átomos cada uma. Ao transladar a célula unitária por um vetor de translação, vetor geral da rede de Bravais,

dado por

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (2.56)$$

consegue-se reproduzir todo o cristal, onde  $n_1, n_2, n_3$  são números inteiros quaisquer e  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  são os vetores da célula primitiva. Assim, os elétrons no sólido interagem com um potencial periódico que se repete por todo o cristal. Desta forma, as autofunções que descrevem os elétrons seguem a mesma periodicidade do potencial, conforme é descrito no teorema de Bloch.

O teorema de Bloch propõe que a solução da equação de Schrödinger para um potencial periódico  $V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R})$  devem ser expressas da seguinte forma:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (2.57)$$

onde a função  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  apresenta a periodicidade da rede, com condição de contorno  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$  e o sub índice  $\vec{k}$  mostra que  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  depende do vetor de onda  $\vec{k}$ .

No teorema Bloch as autofunções dos elétrons  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  são escritas como um produto de ondas planas vezes uma função  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  com a periodicidade da rede de Bravais. Essa função  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  pode ser expandida usando um conjunto de ondas planas [69]. Então, expandindo estas, tem-se

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.58)$$

onde  $\vec{G}$  são os vetores de translação da rede recíproca e, portanto, a soma nos orbitais de Kohn-Sham da equação é efetuada no espaço dos momentos, ou seja, no espaço recíproco. Sendo que essa expansão (soma em  $\vec{G}$ ) na base de ondas planas pode ser truncada, respeitando a seguinte condição:

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut}, \quad (2.59)$$

onde  $E_{cut}$  é definida como *energia de corte* na base de ondas planas [70]. O conjunto de todos os  $\vec{G}$  está delimitado por uma esfera centrada na origem do espaço recíproco, de raio  $\vec{G}_{cut}$ , onde os vetores que são levados em conta são aqueles  $\vec{G}$  que obedecem  $\vec{G} \leq \vec{G}_{cut}$ . Dessa

forma, a energia de corte é definida como

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{cut}^2}{2m_e} \quad (2.60)$$

## 2.8 Pseudopotencial

O método do pseudopotencial divide o átomo em duas partes: o caroço atômico, formado pelo núcleo e os elétrons mais internos (potencial gerado pelo caroço atômico é o pseudopotencial) e os elétrons mais afastados do núcleos, os elétrons de valência, os quais ficam sujeitos ao potencial externo.

Existem dois tipos de pseudopotencial *ab initio* mais utilizados, são eles: os de norma conservada [71, 72] e os de norma não conservada [73]. Os de norma conservada usam ondas planas como base. Neste trabalho utiliza-se o método PAW, proposto por Blöchl [74]. Para determinar as forças atuantes nos núcleos atômicos utilizou-se o método proposto no teorema de Hellmann-Feynman [75].

## 2.9 Densidade de estados

A densidade eletrônica de estados (DOS), no estado fundamental, de um sistema de  $N$  elétrons livres, é determinada como sendo o número de orbitais por intervalo de energia,  $D(E) = dN/dE$ . No estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons, os orbitais ocupados podem ser representados como pontos em uma esfera, de raio  $\vec{k}$ , no espaço recíproco. A energia na esfera é a energia de Fermi e é definida como

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} k^2 = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.61)$$

onde as componentes de  $\vec{k}$  são os números quânticos. A energia só depende do módulo do vetor de onda,  $E = E(k)$ . O número de estados com energia compreendida entre  $E$  e  $E + dE$  é igual ao existente na camada esférica oca com raio  $k$  e  $k + dk$ . Assim, o volume na camada

esférica é  $4\pi k^2 dk$  e o volume no espaço dos  $k$  ocupado por cada estado permitido (ver Figura 2.3) é  $(2\pi)^3/V$ , onde  $V$  é o volume do cristal.

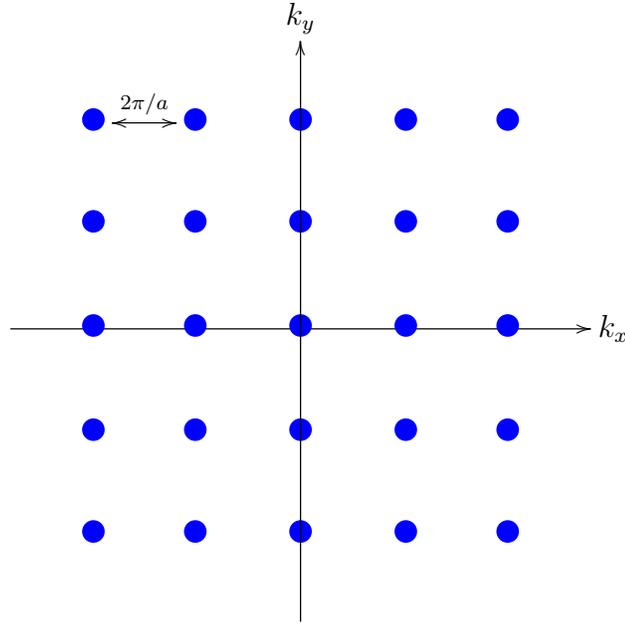


Figura 2.3: Pontos num espaço dos  $k$  em duas dimensões.

O número de estados eletrônicos com energia compreendida entre  $E$  e  $E + dE$  é então

$$dN = 2 \cdot \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3/V} = V \frac{k^2}{\pi^2} dk. \quad (2.62)$$

onde o fator 2 significa que, para cada vetor de onda  $\vec{k}$  permitido, há dois estados possíveis, correspondentes às duas orientações do spin eletrônico.

Diferenciando a equação 2.61, obtém-se

$$dE = \frac{\hbar^2}{m_e} k dk \quad (2.63)$$

Substituindo em 2.62, tem-se

$$dN = \frac{V m_e}{\pi^2 \hbar^2} k dE = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^3 E} dE, \quad (2.64)$$

onde se usou 2.61 para substituir  $k$ . A função densidade de estados é então

$$D(E) = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2m_e^3 E} \quad (2.65)$$

Considerando, agora, os elétrons num potencial periódico, ou seja, a função de onda com índice de banda  $n$  e vetor de onda  $\vec{k}$ , tem-se que a expressão geral para a densidade de estados eletrônica é dada por

$$D(E)_n = \frac{dN(k)}{dE_n(k)} = \frac{dN}{d\vec{k}} \frac{d\vec{k}}{dE_n} \quad (2.66)$$

onde  $n$  é o índice de banda e  $dN/d\vec{k}$  é o número de estados permitidos por unidade de volume no espaço dos  $k$  que é igual a  $V/(2\pi)^3$ , também chamada de densidade de estados no espaço dos  $k$ . Obtém-se

$$D(E)_n = \frac{V}{(2\pi^3)} \frac{d\vec{k}}{dE_n} \quad (2.67)$$

Considera-se o elemento de volume no espaço dos  $k$ ,  $d\vec{k}$ , como o produto de um integral de superfície,  $\int dS$ , ao longo da superfície de energia constante,  $S(E)$ , pelo diferencial  $dK_\perp$ , normal à superfície. Chega-se assim a

$$D(E)_n = \frac{V}{(2\pi^3)} \int_{S(E)} dS \frac{dk_\perp}{dE_n} \quad (2.68)$$

## 2.10 Estrutura de bandas

A função de onda do estado de Bloch, 2.58, para cada valor de  $\vec{k}$ , apresenta um conjunto de funções próprias  $u_{nk}$ , que corresponde a valores próprios, níveis de energia,  $E_n(\vec{k})$ , (ver Figura 2.4). Além de considerar o índice  $k$ , agora, tem-se o índice de banda  $n$ . Nota-se que os diversos níveis de energia  $E_n(\vec{k})$  são funções periódicas de  $\vec{k}$ . Dessa forma, a função de onda para os elétrons livres se torna

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{n}\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.69)$$

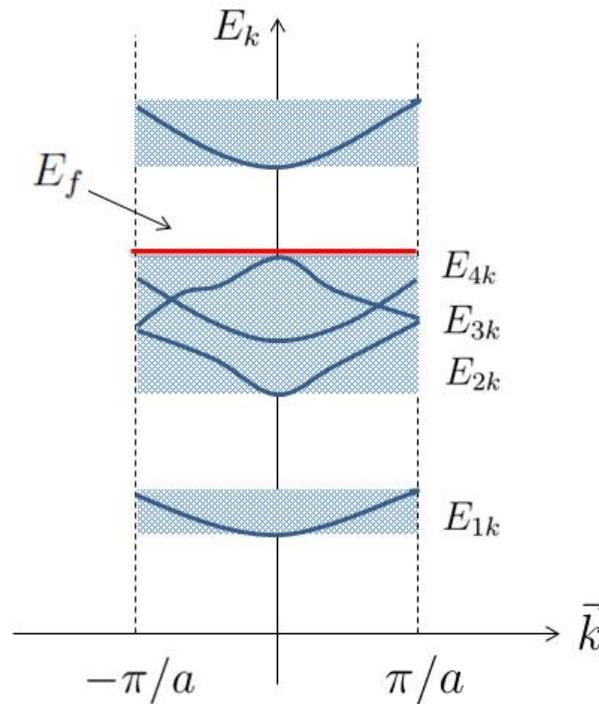


Figura 2.4: Bandas de energia.

Sabe-se que os valores permitidos para os vetores de onda  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin são os valores  $0, \pm 2\pi/a, \pm 4\pi/a, \dots, N\pi/a$ , onde  $a$  é a constante de rede. O número total de pontos é exatamente igual a  $N$ , que é o número de células primitivas. Cada célula primitiva contribui com um valor independente de  $k$  para cada banda de energia, ou seja, existe  $2N$  estados independentes para cada banda de energia considerando as duas orientações do spin. Na Figura 2.4 percebe-se que a última banda ocupada e a primeira banda vazia estão separadas por um intervalo de energias proibidas. Este intervalo de energia chama-se *gap de energia*.

Os elétrons são agrupados levando-se em conta o princípio de exclusão de Pauli. O último estado ocupado logo abaixo do nível de Fermi,  $E_f$ , chama-se *banda de valência* e o estado desocupado logo acima do nível de Fermi chama-se *banda de condução*. Por exemplo, num sólido que contém 8 elétrons de valência por célula unitária, tem-se no estado fundamental, as quatro primeiras bandas preenchidas e as restantes, banda de condução, vazias. Uma vez que cada nível pode conter dois elétrons, um para cada estado de spin. Quando ocorre de existir bandas parcialmente preenchidas, a energia do último nível ocupado,  $E_f$ , fica no interior de uma ou mais bandas. Para cada banda parcialmente preenchida, haverá

superfícies no espaço dos  $k$ , separando os níveis ocupados dos não ocupados. O conjunto de todas essas superfícies tem o nome de superfície de Fermi. A superfície de Fermi para os elétrons livres é uma superfície esférica.

## 2.11 Cálculo das Energias de Coesão e de Ligação

Para investigar a energia dos sistemas, calculou-se a energia de coesão. Este cálculo é feito de acordo com a equação:

$$E_c(s) = E_s - n_A E_A - n_B E_B - n_N E_N \quad (2.70)$$

onde  $E_s$  é a energia total do sistema,  $n_A$  é o número de adsorbato,  $E_A$  é a energia do adsorbato em seu estado fundamental, enquanto  $n_B$  e  $n_N$  são os números de átomos de B e de N presentes no sistema,  $E_B$  ( $E_N$ ) é a energia de um átomo livre de Boro (Nitrogênio).

A energia de ligação é definido como

$$E_l = E_s - E_{BN} - n_A E_A \quad (2.71)$$

onde  $E_{BN}$  é a energia da folha de nitreto de boro pura.

# Capítulo 3

## Detalhes Computacionais

### 3.1 Estrutura Cristalina

A estrutura hexagonal planar é composta por duas redes que se entrelaçam formando um hexágono com cada ponto da rede no vértice. A célula unitária que adotou-se contém 4 átomos na célula, como pode ser visto na Figura 3.1(a). Os vetores da rede direta são dados por,

$$\vec{a}_1 = (3l, 0, 0) = a(\sqrt{3}, 0, 0), \quad \vec{a}_2 = a(0, 1, 0), \quad \vec{a}_3 = a(0, 0, z) \quad (3.1)$$

onde  $l$  é a distância de um ponto da rede a outro e seu valor é  $l = a\frac{\sqrt{3}}{3}$ , sendo  $a$  a constante de rede (ou parâmetro de rede) do sistema e  $z$  é um fator na direção do eixo de coordenada  $\vec{z}$ . Os vetores da rede recíproca são definidos como

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}, 0, 0\right), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(0, 1, 0), \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\left(0, 0, \frac{1}{z}\right) \quad (3.2)$$

A primeira Zona de Brillouin (ZB) é um retângulo, como se observa na Figura 3.1(b). Os pontos de simetria na Zona de Brillouin, em coordenadas cartesianas, são:  $\Gamma = (0, 0)$ ,

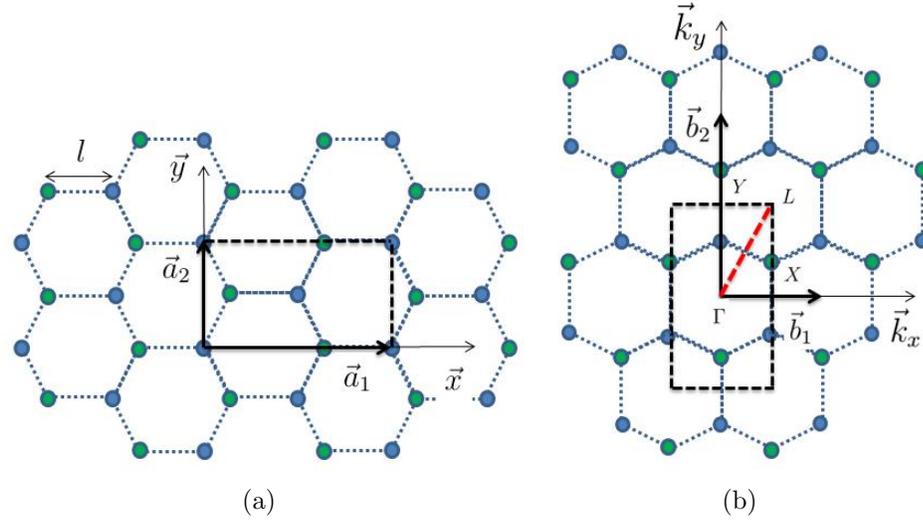


Figura 3.1: (a) Estrutura do  $h_{ex}$ -BN no espaço real. O retângulo representa a célula unitária delimitada pelos vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . (b) Estrutura do  $h_{ex}$ -BN no espaço recíproco. Os vetores da rede recíproca e a zona de Brillouin, região delimitada pela linha pontilhada, são também mostrados.

$$X = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{6}, 0 \right), L = \frac{2\pi}{a} \left( \frac{\sqrt{3}}{6}, \frac{1}{2} \right) \text{ e } Y = \frac{2\pi}{a} \left( 0, \frac{1}{2} \right).$$

## 3.2 Métodos Computacionais

Neste trabalho foi utilizado o código computacional Vienna Ab-initio Simulation Program (VASP) [76–80]. O VASP é um dos vários códigos computacionais fundamentados na DFT para executar cálculos associados à estrutura eletrônica de agregados de átomos que apresentam periodicidade ou, quando esta não ocorre, trata-se o sistema como uma unidade bem distante das demais. Esta periodicidade pode ser real, como nos cristais, como também pode ser simulada, no caso de apenas agregados. Esse código utiliza ondas planas para expandir os orbitais de Kohn-Sham, como dito anteriormente.

Neste estudo, utilizou-se o pseudopotencial de norma conservada [71, 72]. Para o termo de troca-correlação foi feito uso da aproximação do gradiente generalizado (GGA) [63–67]. Na otimização das estruturas, que serão mostradas no próximo capítulo, utilizou-se o procedimento do gradiente conjugado. Nas ocupações parciais das funções de onda no cálculo da DOS usou-se o método do tetraedro com as correções de Blöchl. Já para o cálculo

da estruturas de banda utilizou-se o método de *smearing* gaussiano. A energia de corte utilizada para a base de ondas planas,  $E_{cut}$  na equação 2.60, em todos os casos, foi de 500 eV. O método para gerar os pontos  $\vec{k}$ , como utilizado pelo código computacional VASP, é o método de Monkhorst e Pack [81]. Em todos os cálculos, exceto no cálculo da estrutura de bandas, foram adotados um número de pontos  $\vec{k}$  com um *grid* de (25x25x1). Para o cálculo das estruturas de bandas utilizou-se 80 pontos ao longo das direções de alta simetria na Zona de Brillouin.

# Capítulo 4

## Propriedades Estruturais e Eletrônicas

Os sistemas físicos considerados neste trabalho foram uma folha hexagonal de BN pura, ( $h_{ex}$ -BN); uma folha ( $h_{ex}$ -BN) com hidrogênio adsorvido tanto no boro quanto no nitrogênio, em lados distintos da folha, ( $h_{ex}$ -BHNH); uma folha ( $h_{ex}$ -BN) com átomos de hidrogênio adsorvidos de modo alternado somente no boro, ( $h_{ex}$ -BHN) e, semelhantemente, átomos de hidrogênio adsorvidos alternadamente somente no Nitrogênio, ( $h_{ex}$ -BNH).

### 4.1 Sistema $h_{ex}$ -BN

Inicialmente procedeu-se à otimização da malha de pontos  $\vec{k}$  para o sistema  $h_{ex}$ -BN. Para analisar os resultados produziu-se um gráfico da energia do sistema em função da malha, dimensão esta indicada como  $n \times n \times 1$ . Observa-se no gráfico da Figura 4.1(a) que uma malha ( $9 \times 9 \times 1$ ) de pontos  $\vec{k}$  é suficiente para representar as propriedades estruturais da folha hexagonal de BN, mas, por segurança, adotou-se uma malha ( $25 \times 25 \times 1$ ) em todos os casos, exceto para a representação das estruturas de bandas, conforme já foi mencionado.

Neste trabalho também calculou-se a energia total do sistema para diferentes valores de  $z$ , onde  $z$  é a largura do vácuo por parâmetro de rede, com resultados apresentados na Figura 4.1(b). Percebe-se que, a partir do valor 4,0, não se detecta mais uma possível interação significativa entre as folhas de nitreto de boro (BN) mas, por prudência, adotou-se o

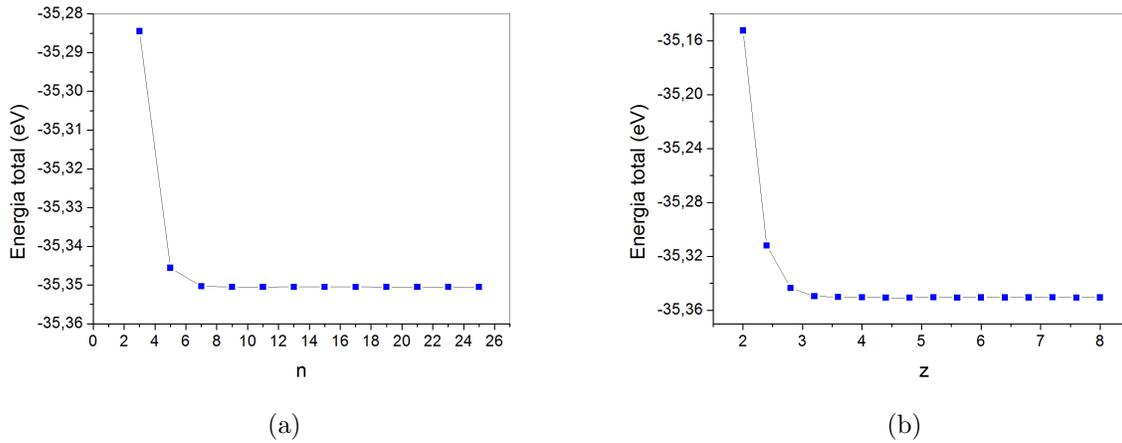


Figura 4.1: (a) Energia total em função da dimensão  $n$  de uma malha de pontos  $\vec{k}$  do tipo  $n \times n \times 1$ . (b) Energia total do sistema em função de  $z$ , onde  $z$  é o tamanho do vácuo por parâmetro de rede, utilizado para evitar interação entre as folhas.

fator 8, 0, que corresponde a um vácuo de aproximadamente 20, 14 Å. Utilizou-se uma energia de corte de 500 eV para a base de ondas planas. O sistema foi considerado como relaxado quando as forças por átomo fossem menores que  $1.10^{-04}$  eV/Å e a convergência eletrônica foi obtida quando a diferença das energias entre dois ciclos consecutivos fosse menor que  $1.10^{-05}$  eV. Definida a malha de pontos  $\vec{k}$  e o vácuo, passou-se a calcular o parâmetro de rede que minimiza a energia total do sistema. Para isso calculou-se vários valores para a energia total com diferentes parâmetros de rede, tendo sido feito um ajuste parabólico, conforme mostrado na Figura 4.2.

O parâmetro de rede foi calculado adotando-se uma célula oblíqua com dois átomos, um de boro e outro de nitrogênio, assim como uma célula retangular com quatro átomos, dois de boro e dois de nitrogênio (Figura 4.3). O valor do parâmetro de rede que minimiza a energia total do sistema é aproximadamente 2, 52 Å nos dois casos, como esperado, o que concorda com alguns valores encontrado na literatura (ver Tabela 4.1). Como os cálculos obtidos a partir da célula retangular coincidem com os cálculos a partir da célula oblíqua, então, serão apresentados aqui somente os dados obtidos com a célula retangular. Na Figura 4.3 tem-se a estrutura otimizada para o primeiro caso, uma folha hexagonal de BN pura,  $h_{ex}$ -BN. Os átomos de boro e nitrogênio fazem uma ligação covalente com distância de ligação de 1, 45 Å, sendo uma boa aproximação com os valores obtidos em trabalhos teóricos anteriores

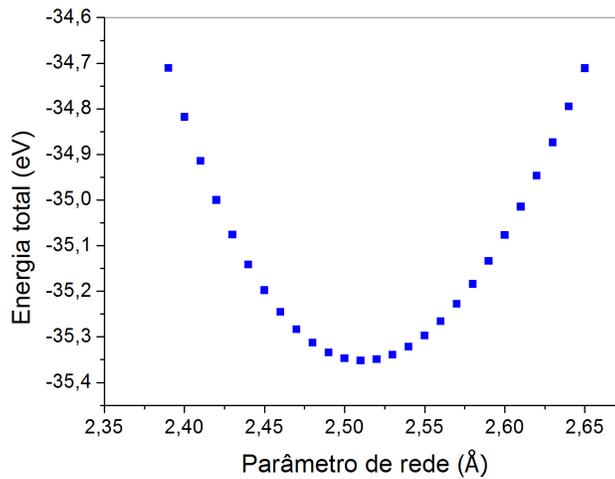


Figura 4.2: Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema  $h_{ex}$ -BN.

[21, 23, 24]. Nesse caso tem-se uma hibridização  $sp^2$  assim como acontece no grafeno. Os ângulos entre as ligações no hexágono são de  $120^\circ$ .

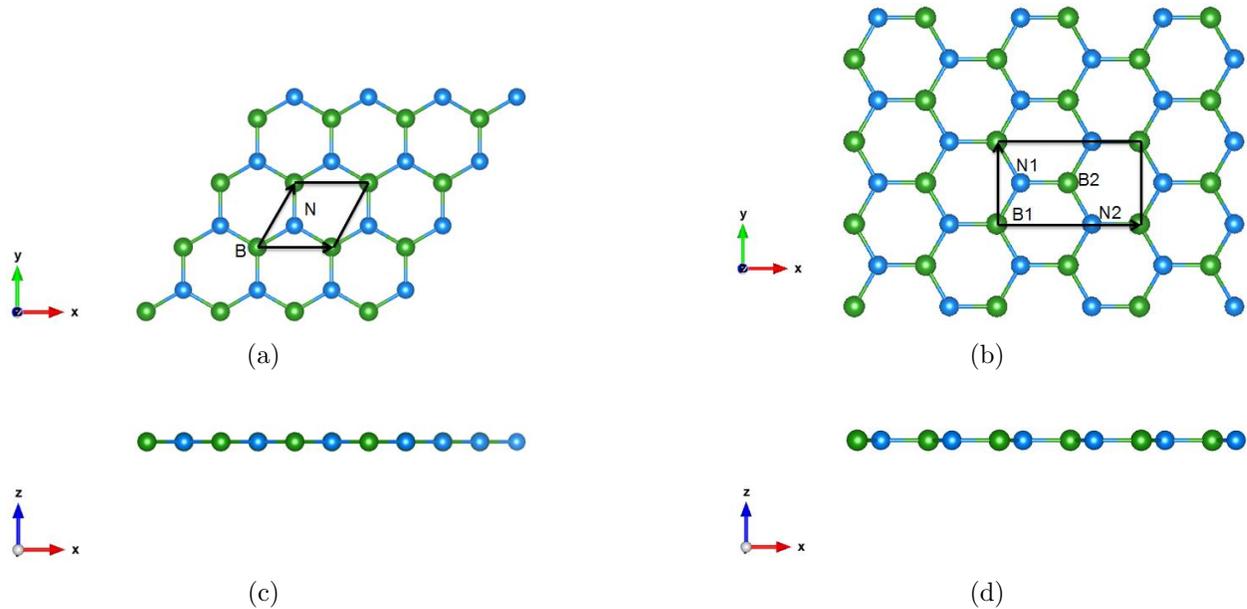


Figura 4.3: Folha de BN otimizada, vista superior e lateral. Em (a) tem-se a célula obliqua com dois átomos, um de boro e um de nitrogênio. (c) vista lateral da folha otimizada. Em (b) tem-se uma célula unitária retangular com quatro átomos, dois de boro e dois de nitrogênio. Em (d) vista lateral da monocamada de BN. Os átomos de boro estão em verde e os de nitrogênio em azul.

A estrutura de bandas e a densidade eletrônica de estados estão mostradas na Figura

Tabela 4.1: Propriedades estruturais do sistema  $h_{ex}$ -BN: parâmetro de rede ( $a$ ), distância mínima entre átomos de boro e nitrogênio ( $d_{BN}$ ), o valor da energia de corte para a base de ondas planas ( $E_{cut}$ ), o critério de convergência da energia para relaxação eletrônica ( $\varepsilon_{elet.}$ ), o critério de convergência da força para relaxação iônica ( $\varepsilon_{iônica}$ ). A malha de pontos  $\vec{k}$  para calcular a média das funções periódicas no espaço recíproco ( $k$ ), o funcional utilizado ( $F$ ), o intervalo de energia proibida ( $Gap$ ) e referências ( $R$ ), onde NT significa Neste Trabalho.

$a(\text{Å})$	$d_{BN}(\text{Å})$	$E_{cut}(eV)$	$\varepsilon_{elet.}(eV)$	$\varepsilon_{iônica}(eV/\text{Å})$	$k$	$F$	$Gap$	$R$
2,490	1,440	—	$1.10^{-04}$	$6.10^{-02}$	—	GGA-PBE	—	[20]
2,512	1,450	520,00	$1.10^{-06}$	$1.10^{-03}$	19x19x1	PAW-PBE	4,680	[21]
—	1,450	—	—	—	—	GGA-PBE	4,650	[23]
2,511	1,452	500,00	$1.10^{-05}$	$2.10^{-02}$	25x25x1	PAW-PW91	4,640	[24]
2,488	—	—	—	—	—	LDA	4,606	[26]
2,490	1,440	—	—	—	—	—	—	[27]
—	1,446	400,00	$1.10^{-04}$	$1.10^{-02}$	7x7x1	GGA-PBE	4,710	[54]
2,520	1,460	400,00	—	$2.10^{-02}$	7x7x1	PAW-PW91	—	[82]
2,488	—	650,00	$1.10^{-03}$	$5.10^{-03}$	15x15x1	PAW-LDA	4,613	[83]
2,518	1,454	500,00	$1.10^{-05}$	$1.10^{-04}$	25x25x1	PAW-PW91	4,635	NT

4.4, onde a linha tracejada em vermelho representa a energia de Fermi. A monocamada  $h_{ex}$ -BN pura é, portanto, um semicondutor com um  $gap$  de energia indireto calculado de 4,64 (eV). O  $gap$  concorda com o valor encontrado na referência [21,23], sendo o valor experimental encontrado de 5,56 (eV) [28]. Na Tabela 4.1 tem-se alguns valores encontrados na literatura para o  $gap$  da monocamada de BN pura.

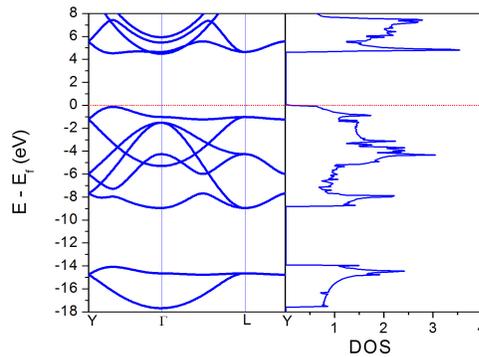


Figura 4.4: Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi.

No gráfico da Figura 4.5(a) mostra-se a densidade de estados projetada (Projected

Density of States-PDOS) nos orbitais  $s$  e  $p$ , dos dois átomos de B e de N presentes na célula unitária considerada. Percebe-se que o orbital  $p$ , mais precisamente o orbital  $p_z$ , do átomo de nitrogênio contribui mais para o último estado de valência do que o átomo de boro. Por outro lado, o primeiro estado de condução tem a maior contribuição do orbital  $p_z$  do átomo de boro e uma menor contribuição do orbital  $p_z$  do átomo de nitrogênio. O gráfico da Figura 4.5(b) mostra a DOS total e a densidade de estados local (Local Density of States-LDOS) dos átomos de boro e dos átomos de nitrogênio. A maior contribuição para o estado ocupado vem do átomo de nitrogênio e, para o primeiro estado vazio, a contribuição mais significativa vem do átomo de boro.

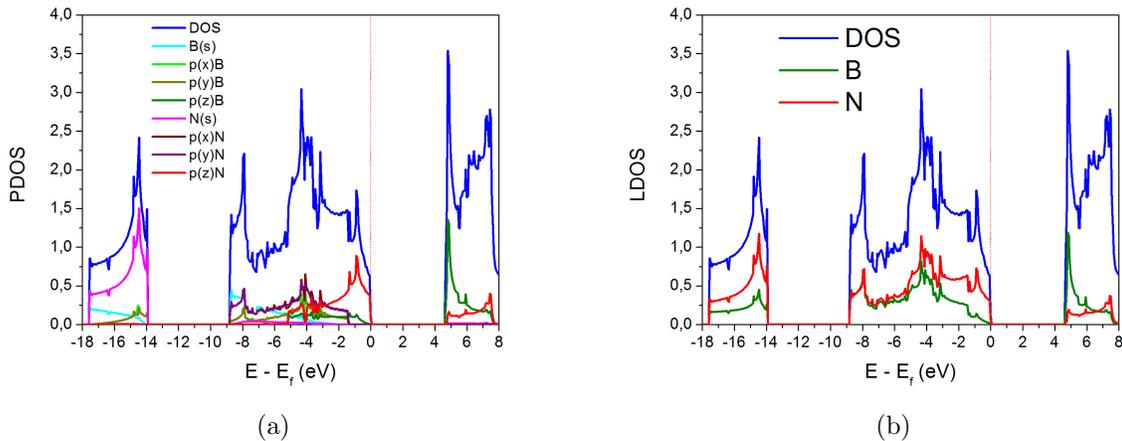


Figura 4.5: (a) DOS e PDOS do sistema  $h_{ex}$ -BN. A linha azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, e a linha de cor azul representa a DOS total do sistema. (b) DOS e LDOS do sistema  $h_{ex}$ -BN. A linha azul representa a DOS total, a linha verde representa a contribuição dos átomos de B e a linha vermelha representa a contribuição dos átomos de N

Na Figura 4.6(a) tem-se a densidade de carga parcial para o nível mais alto ocupado e na Figura 4.6(b) a densidade de carga parcial para o nível mais baixo desocupado. Percebe-se que no último estado ocupado a densidade de carga, Figura 4.6(a), está mais localizada nos átomos de nitrogênio, fato que pode ser explicado devido o átomo de nitrogênio apresentar cinco elétrons na camada de valência enquanto o átomo de boro apresenta três elétrons. Este resultado está de acordo com o que encontrou-se na LDOS, onde, como pode-se observar na Figura 4.5(b), somente os átomos de nitrogênio contribuem para o nível mais alto ocupado.

Pode-se observar, na Figura 4.6(b), que a densidade de carga para o primeiro estado vazio concentra-se mais sobre os átomos de nitrogênio e bem pouco sobre os átomos de boro.

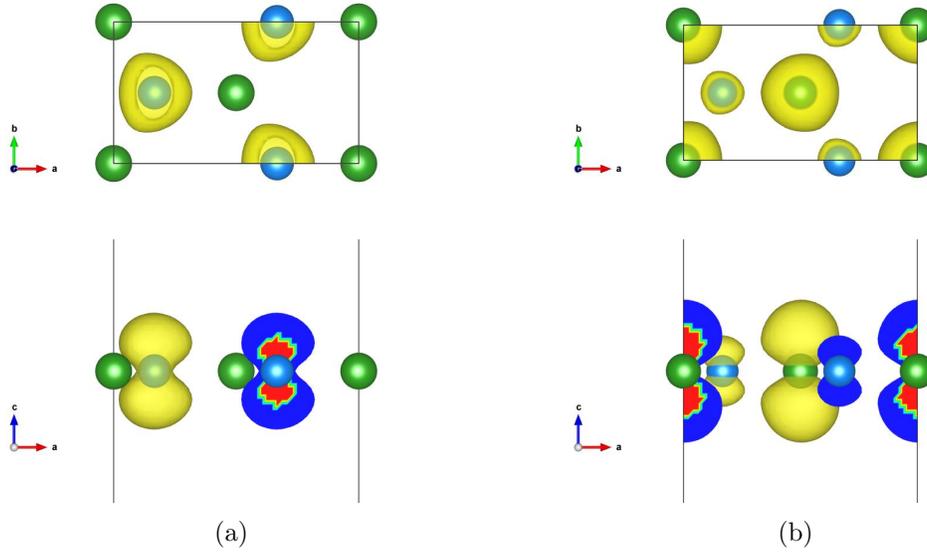


Figura 4.6: (a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema  $h_{ex}$ -BN.

A energia de coesão  $E_c$ , definida na equação 2.70, permite analisar a estabilidade energética dos sistemas.  $E_c$  calculada para a folha de BN é mostrada na Tabela 4.2, ela apresenta uma boa concordância com a energia encontrada por Averill *et al* [33] de -7,10 eV/átomo. A. Bahattacharya *at al* [34] determinam uma energia de ligação correspondente como sendo 7,04 eV/átomo. Na mesma tabela também é ilustrada a transferência de carga entre os átomos. Nota-se que a transferência de carga calculada, utilizando o método de Bader [84], ocorre dos átomos de boro para os átomos de nitrogênio.

Tabela 4.2: Energia de coesão ( $E_c$ ) e Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ).

$E_c(\text{eV}/\text{átomo})$	$TC - B1(e)$	$TC - B2(e)$	$TC - N1(e)$	$TC - N2(e)$
-7,100	+2,1276	+2,1276	-2,1276	-2,1276

As propriedades obtidas através dos cálculos feitos neste trabalho para a folha de  $h_{ex}$ -BN infinita estão em pleno acordo com as mesmas propriedades encontradas para este mesmo sistema disponível na literatura. Isto mostra que o nosso nível de cálculo reproduz

bem os resultados obtidos por outros para este tipo de sistema.

## 4.2 Sistema $h_{ex}$ -BHNH

Tendo-se um conhecimento sobre as propriedades estruturais e eletrônicas da folha de BN pura, passou-se a calcular e, posteriormente, analisar a estabilidade energética da folha funcionalizada, com átomos de hidrogênio em lados distintos da folha. Na parte superior da folha foram adsorvidos átomos de hidrogênio nos átomos de boro e, na parte inferior da folha, átomos de hidrogênio nos átomos de nitrogênio, como mostram as Figuras 4.9(a) e 4.9(b). Os oito átomos na célula unitária foram enumerados para melhor identificá-los.

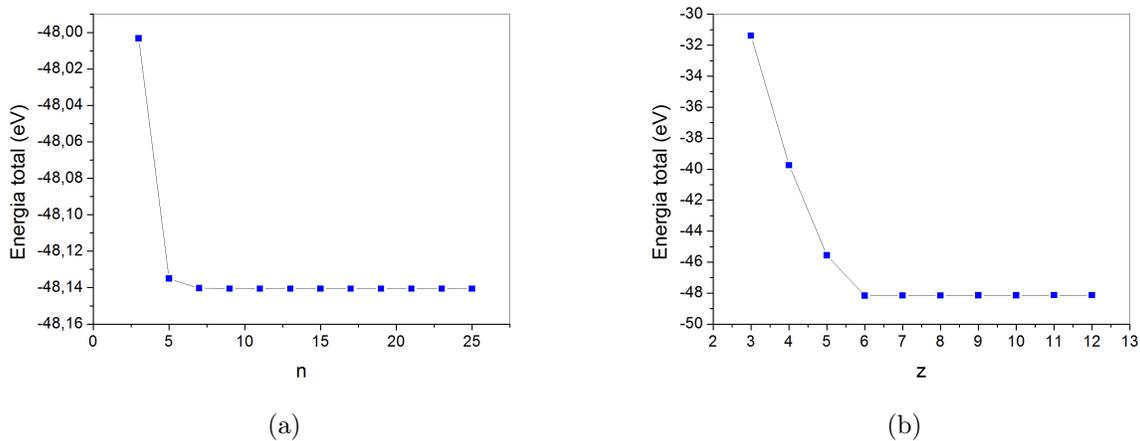


Figura 4.7: (a) Energia total em função da dimensão  $n$  de uma malha de pontos  $\vec{k}$  do tipo  $n \times n \times 1$ . (b) Energia total do sistema em função de  $z$ , onde  $z$  é o tamanho do vácuo por parâmetro de rede, utilizado para evitar interação entre as folhas.

Assim como no caso da monocamada de BN pura, foi produzido o gráfico 4.7(a) para definir a malha de pontos  $\vec{k}$  utilizado para a integração na zona de Brillouin. Encontrou-se uma convergência na energia total a partir de uma malha de  $9 \times 9 \times 1$ . Além disso, foi necessário definir um fator  $z$  igual a 10, vácuo de  $25,98 \text{ \AA}$ , para evitar interação entre as folhas, como mostra a Figura 4.7(b). Assim como a folha de BN pura, o novo sistema com hidrogenação total da folha de BN foi considerado como relaxado quando as forças por átomo fossem menores que  $1.10^{-04} \text{ eV/\AA}$ , a convergência eletrônica foi obtida quando a diferença das energias entre dois ciclos consecutivos fossem menores que  $1.10^{-05} \text{ eV}$  e utilizou-se uma energia de corte de  $500 \text{ eV}$ . Na Figura 4.8 mostra-se o parâmetro de rede para o sistema. Percebe-se que o parâmetro de rede que minimiza a energia total é de aproximadamente  $2,60$

Å. Este parâmetro de rede teve um aumento comparado com o parâmetro da folha pura (2,52 Å), uma variação de 3,17 %.

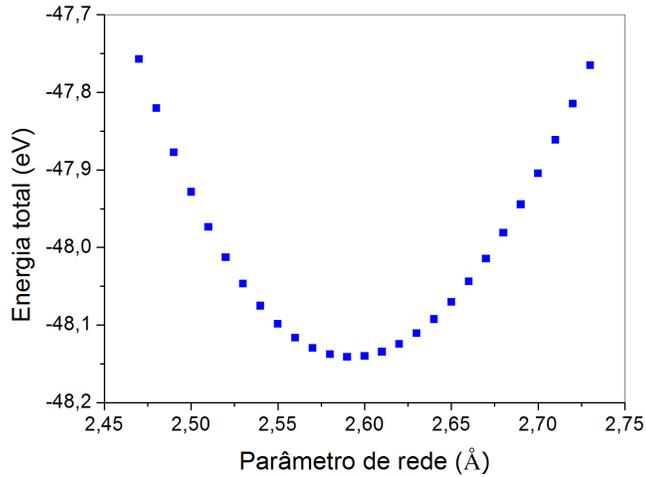


Figura 4.8: Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema  $h_{ex}$ -BHHN .

A distância de ligação entre B e N é aproximadamente 1,59 Å. Já a distância de ligação entre os átomos de H e os átomos de B e entre os átomos de H e os átomos de N são 1,20 Å e 1,03 Å, respectivamente. Os átomos de B e N tem um deslocamento de  $\sim 0,51$  Å em uma direção perpendicular ao plano devido à hibridização  $sp^3$ , como se pode ver na Figura 4.9(b). O ângulo de ligação  $B1\widehat{N}1B2$  e  $N1\widehat{B}2N2$  no hexágono é de  $109,98^\circ$  como mostra a Tabela 4.4. Como foi visto, a folha pura tem uma hibridização  $sp^2$ , então a hidrogenação da folha  $h_{ex}$ -BN modifica sua hibridização  $sp^2$  para  $sp^3$ , isto acontece porque o hidrogênio faz uma quarta ligação com os átomos de B e de N. Embora a configuração da ligação  $sp^3$  seja ligeiramente distorcida.

Existem vários trabalhos publicados com a hidrogenação total da monocamada de BN, por exemplo os trabalhos que constam nas referências [33–35,54,55,82,85]. Os resultados encontrados neste trabalho tem uma boa aproximação com os resultados encontrados na literatura (ver Tabela 4.3). Os valores encontrados na literatura para o *gap* de energia, com funcionais PBE e PW91, variam de 3,05 Å a 3,76 Å, mas os valores do parâmetro de rede encontrado são praticamente iguais. Na Figura 4.10(a) tem-se a estrutura de bandas e a densidade de estados e na Figura 4.10(b) a PDOS da folha de BN totalmente hidrogenada.

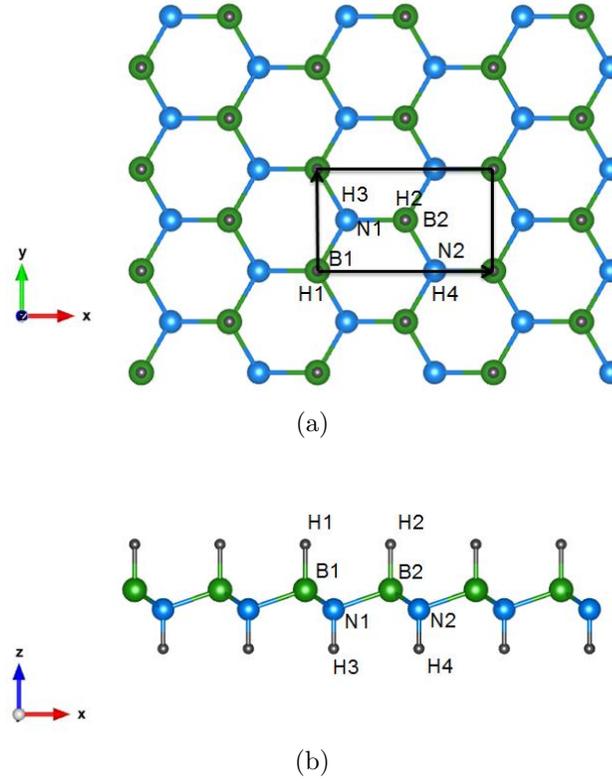


Figura 4.9: Sistema  $h_{ex}$ -BHNH otimizada. (a) vista superior do sistema. (b) vista lateral do sistema. Os átomos de boro estão representados em verde, os de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em preto.

Tabela 4.3: Propriedades estruturais do sistema  $h_{ex}$ -BHNH: parâmetro de rede ( $a$ ), distância mínima entre átomos de boro e nitrogênio ( $d_{BN}$ ), distância mínima entre átomos de hidrogênio e boro ( $d_{HB}$ ), distância mínima entre átomos de hidrogênio e nitrogênio ( $d_{HN}$ ). O valor da energia de corte para a base de ondas planas ( $E_{cut}$ ), o critério de convergência para relaxação eletrônica ( $\varepsilon_{elet.}$ ), o critério de convergência da energia para relaxação iônica ( $\varepsilon_{iônica}$ ). A malha de pontos  $\vec{k}$  para calcular a média das funções periódicas no espaço recíproco ( $k$ ), o funcional utilizado ( $F$ ), o intervalo de energia proibida ( $Gap$ ) e referências ( $R$ ), onde NT significa Neste Trabalho.

$a(\text{Å})$	$d_{BN}(\text{Å})$	$d_{HB}(\text{Å})$	$d_{HN}(\text{Å})$	$E_{cut}(eV)$	$\varepsilon_{elet.}(eV)$	$\varepsilon_{iônica}(eV/\text{Å})$	$k$	$F$	$Gap$	$R$
2,600	1,590	1,200	1,030	600,00	—	—	11x11x1	PAW-PBE	3,750	[33]
—	1,580	1,200	1,030	600,00	$1.10^{-04}$	$1.10^{-03}$	—	PAW-PW91	3,100	[34]
—	1,566-1,581	1,198	1,036	400,00	$1.10^{-04}$	$1.10^{-03}$	—	PAW-PW91	3,050	[35]
—	—	1,201	1,036	400,00	$1.10^{-04}$	$1.10^{-02}$	7x7x1	GGA-PBE	3,330	[54]
2,600	1,590	1,200	1,030	400,00	—	$2.10^{-02}$	7x7x1	PAW-PW91	3,760	[82]
2,590	1,580	1,200	1,030	$\sim 476,19$	—	—	11x11x1	US-PW91	3,530	[85]
2,598	1,586	1,197	1,034	500,00	$1.10^{-05}$	$1.10^{-04}$	25x25x1	PAW-PW91	3,132	NT

Tabela 4.4: Ângulos entre ligações para o sistema  $h_{ex}$ -BHNH.

$\widehat{B1\hat{N}1B2}$	$\widehat{N1\hat{B}2N2}$	$\widehat{H1\hat{B}1N1}$	$\widehat{B1\hat{N}1H3}$	$\widehat{N1\hat{B}2H2}$	$\widehat{H3\hat{N}1B2}$	$\widehat{H2\hat{B}2N2}$	$\widehat{B2\hat{N}2H4}$
109,98°	109,98°	108,96°	108,96°	108,96°	108,96°	108,96°	108,96°

A estrutura de banda e a densidade de estados indicam que o sistema é um semicondutor de *gap* direto de 3,13 eV. O *gap* de energia diminuiu comparada com a folha pura uma redução de 32,43 %. Pela análise da PDOS percebe-se que a contribuição para a banda de valência e de condução vem do orbital  $p$  do N. A banda de valência é formada principalmente pelo orbital  $p_x$  e  $p_y$  do N, enquanto a banda de condução é formada, principalmente, pelo orbital  $p_z$  do N e uma pequena contribuição do orbital  $s$  dos átomos de hidrogênio adsorvidos no nitrogênio.

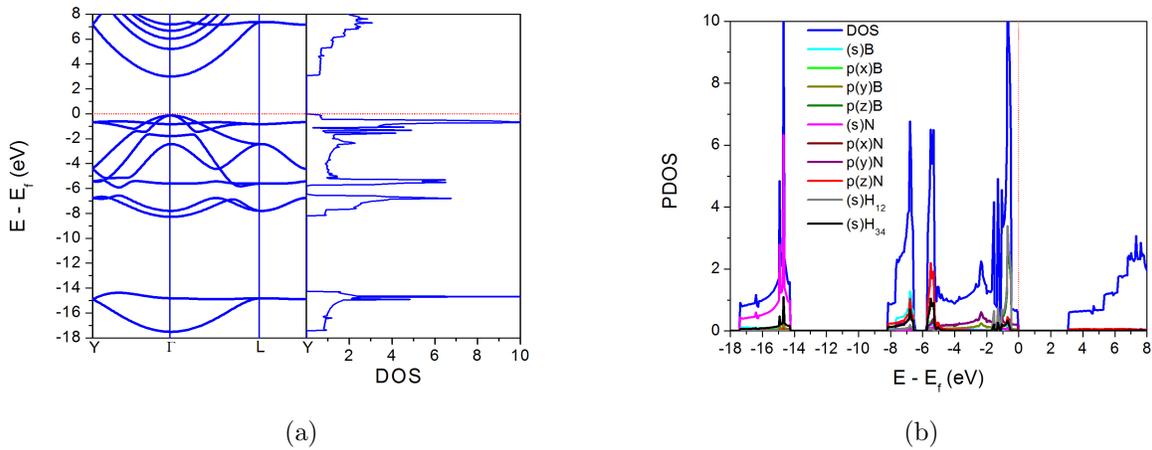


Figura 4.10: (a) Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. (b) DOS e PDOS do sistema  $h_{ex}$ -BN. As linhas azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetadas nos orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, a linha de cor cinza (preto) é a PDOS dos átomos de hidrogênio adsorvidos no boro (nitrogênio) e a linha azul representa a DOS total do sistema.

Nota-se na Figura 4.11(a) que há uma maior concentração de densidade de carga parcial para a última banda ocupada (banda de valência) sobre o átomo de boro. Por outro lado, tem-se uma maior concentração de densidade de carga parcial para a primeira banda vazia (banda de condução) sobre o átomo de nitrogênio, como se pode ver na Figura 4.11(b).

A estabilidade energética do sistema foi determinada pela energia de coesão, equação 2.70, e a energia de ligação, equação 2.71. Na Tabela 4.5 pode ser vista a energia de coesão de  $-4,59$  eV/átomo, a energia de ligação de  $-1,04$  eV/átomo, a energia de ligação por adsorbato de  $-2,09$  eV e também as transferências de carga entre os átomos do sistema. A energia de coesão encontrada neste trabalho está em boa aproximação com a energia de coesão apresentadas por Averill *et al* [33] e Mohammad *et al* [56] de  $-4,59$  eV/átomo e  $-4,57$  eV/átomo, respectivamente. Alguns autores definiram a energia de ligação positiva que está próximo com o

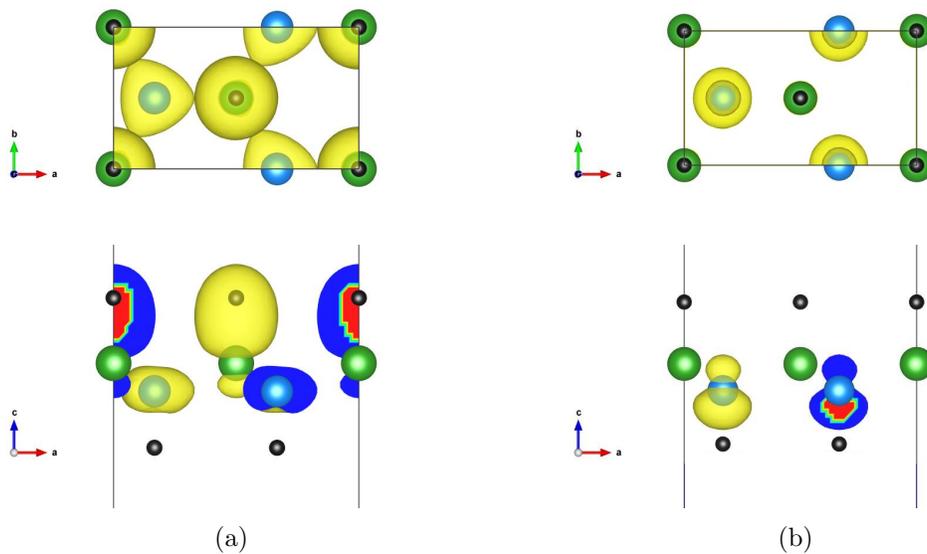


Figura 4.11: (a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema  $h_{ex}$ -BHNH .

valor absoluto da energia de coesão definida neste trabalho. Por exemplo, Bhattacharya *et al* [34] e Shaobin Tang *et al* [82] encontraram uma energia de ligação de  $4,57$  eV/átomo e  $4,71$  eV/átomo, respectivamente. O autor Yanli Wang [85] apresentou uma energia de ligação de  $-1,04$  eV/átomo, valor que concorda com a energia de ligação encontrada neste trabalho. O autor A. Mohammad *et al* [56] apresentou uma energia de formação com valor igual a  $-1,04$  eV/átomo e Shaobin Tang *et al* [82] encontrou um valor de  $-0,93$  eV/átomo para este sistema. Analisando agora a transferência de carga entre os átomos (B, N e H), percebe-se que existe uma transferência de carga do boro (B1) tanto para o nitrogênio (N1) quanto para o hidrogênio (H1), sendo esta transferência de  $1,43e$  para o nitrogênio e um valor de  $0,53e$  para o hidrogênio. No caso do hidrogênio (H3) adsorvido no nitrogênio houve uma trans-

ferência de carga no valor de 0,31e do hidrogênio para o nitrogênio. Estes valores encontrados neste trabalho para o sistema  $h_{ex}$ -BHNH estão em bom acordo com aqueles encontrados no trabalho da referência [56], os valores da transferência de carga podem ser vistos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Energia de coesão ( $E_c$ ), Energia de ligação ( $E_l$ ), Energia de ligação por adsorbato ( $E_l/ad$ ). Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ) e Referências ( $R$ ).

$E_c(eV/\text{átomo})$	$E_l(eV/\text{átomo})$	$E_l/ad(eV)$	$TC - B1(B2)(e)$	$TC - N1(N2)(e)$	$TC - H1(H2)(e)$	$TC - H3(H4)(e)$	$R$
-4,570	—	—	+1,980	-1,790	-0,490	+0,310	[56]
-4,594	-1,044	-2,088	+1,963	-1,740	-0,531	+0,308	$NT$

Os resultados encontrados para este sistema estão de acordo com as mesmas propriedades encontradas na literatura.

### 4.3 Sistema $h_{ex}$ -BHN

A folha de BN totalmente hidrogenada apresentou ser energeticamente menos favorável do que a folha BN pura e o seu *gap* teve uma diminuição significativa. Contudo, existindo outras formas de funcionalizar a folha de BN, então passou-se a estudar a semi-hidrogenação da folha de BN tanto no boro quanto no nitrogênio. Desta forma, será mostrado aqui as propriedades estruturais e eletrônicas da folha de BN semi-hidrogenada nos átomos de B,  $h_{ex}$ -BHN. Encontrou-se uma malha de pontos  $k$  a partir de 19x19x1 para a convergência da energia total do sistema considerado. Usou-se o fator  $z$  igual a 8 para a largura do vácuo por parâmetro de rede, sendo o vácuo nesse caso de 20,57 Å. Na Figura 4.12 tem-se o gráfico da energia total versus o parâmetro de rede, foi obtido um parâmetro de 2,57 Å como sendo aquele que minimiza a energia total do sistema.

Na Figura 4.13(a) e 4.13(b) tem-se a estrutura otimizada para o sistema. Utilizou-se uma energia de corte de 500 eV. O sistema foi considerado relaxado, igualmente aos sistemas anteriores, quando as forças por átomo fossem menores que  $1.10^{-04}$  eV/Å e a convergência eletrônica foi obtida quando a diferença das energias entre dois ciclos consecutivos fossem menores que  $1.10^{-05}$  eV. A distância de ligação dos átomos de B e N é de 1,50 Å e de 1,28

Å para os átomos de H e B. Percebe-se que a distância entre os átomos de H e os átomos

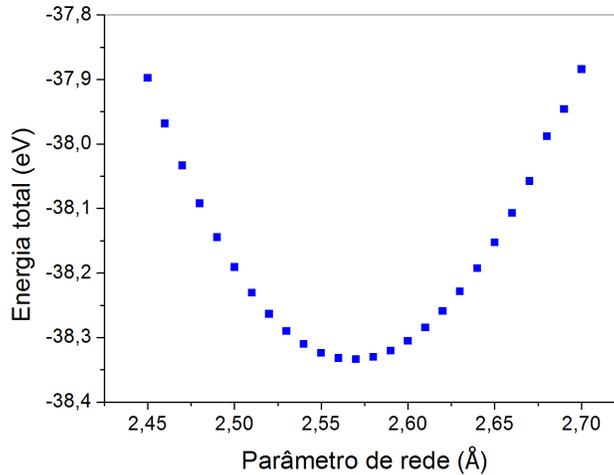


Figura 4.12: Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema  $h_{ex}$ -BHN.

de B aumentaram e a distância entre os átomos de B e N diminuíram, quando comparados com o sistema  $h_{ex}$ -BHNH. Os átomos de B1(B2) e N1(N2) tem um deslocamento de  $\sim 0,21$  Å em direção perpendicular ao plano, conforme é possível ver na Figura 4.13(b). Por outro lado, o átomo de N1 e B2 tem um deslocamento de  $\sim 0,17$  Å. Na Tabela 4.6 tem-se os dados estruturais utilizados para a relaxação e os valores obtidos para este sistema. Os ângulos entre as ligações estão mostrados na Tabela 4.7.

A estrutura de bandas e a densidade de estados, mostradas na Figura 4.14(a), indicam que a folha de BN semi-hidrogenada, com a configuração que se adotou, é metálico, pois a banda de valência está parcialmente preenchida. Pode ser visto na PDOS, Figura 4.14(b), que a maior contribuição para a banda de valência, parcialmente preenchida, e para a banda de condução vem dos orbitais  $p_z$  do átomo de N e do orbital  $s$  do átomo de hidrogênio adsorvido no boro. Na figura 4.15(a) tem-se a densidade de carga parcial para a banda de valência, parcialmente preenchida, e na Figura 4.15(b) a densidade de carga parcial para a banda de condução. Este resultado está de acordo com o que encontrou-se na PDOS.

Os átomos de hidrogênio foram adsorvidos nos átomos de boro em lados distintos da folha de BN. Este sistema tem uma energia de coesão de  $-4,86$  eV/átomo, porém ele mostra ser energeticamente menos favorável do que a hidrogenação total da folha de BN. Calculou-se

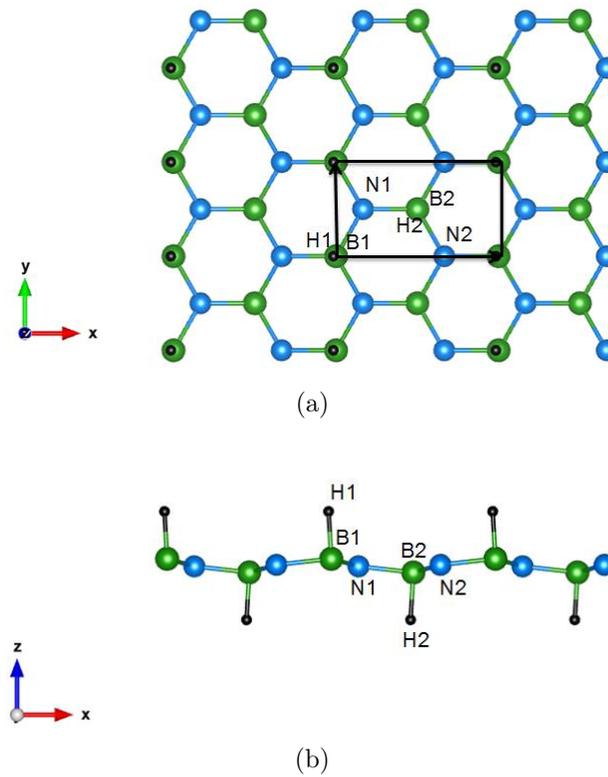


Figura 4.13: Sistema  $h_{ex}$ -BHN otimizada. (a) vista superior do sistema . (b) vista lateral do sistema. Os átomos de boro estão representados em verde, os de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em preto.

Tabela 4.6: Propriedades estruturais do sistema  $h_{ex}$ -BHN.

$a(\text{Å})$	$d_{BN}(\text{Å})$	$d_{HB}(\text{Å})$	$d_{HN}(\text{Å})$	$E_{cut}(eV)$	$\varepsilon_{elet.}(eV)$	$\varepsilon_{iônica}(eV/\text{Å})$	$k$	$F$	$Gap$	$R$
2,580	1,510	1,270	—	$\sim 476,19$	—	—	11x11x1	US-PW91	—	[85]
2,572	1,497	1,284	—	500,00	$1.10^{-05}$	$1.10^{-04}$	25x25x1	PAW-PW91	—	NT

também a energia de ligação e a energia de ligação por adsorbato de  $-0,13$  eV/átomo e de  $-0,38$  eV, respectivamente. Os resultados encontrados neste trabalho para este sistema estão de acordo com os dados encontrados, com exceção da energia de ligação, no sistema estudado por Yanli Wang [85] (ver Tabela 4.6), onde a adsorção dos átomos de hidrogênio foram feitos somente num lado da folha de BN. Yanli Wang [85] encontrou uma energia de ligação de  $-0,04$  eV/átomo. A Tabela 4.8 mostra a energia de coesão, a energia de ligação, a energia de ligação por adsorbato e a transferência de carga, com a análise de Bader, obtidas neste trabalho. A transferência de carga se deu dos átomos de B para os átomos de N e para os átomos de H. Percebe-se que houve uma transferência de carga de  $1,76e$  do átomo de boro

para o de nitrogênio e um valor de 0,25e para o hidrogênio.

Tabela 4.7: Ângulos entre ligações para o sistema  $h_{ex}$ -BHN.

$B1\widehat{N}1B2$	$N1\widehat{B}2N2$	$H1\widehat{B}1N1$	$B1\widehat{N}1H3$	$N1\widehat{B}2H2$	$H3\widehat{N}1B2$	$H2\widehat{B}2N2$	$B2\widehat{N}2H4$
120,34°	118,35°	99,47°	—	93,10°	—	99,47°	—

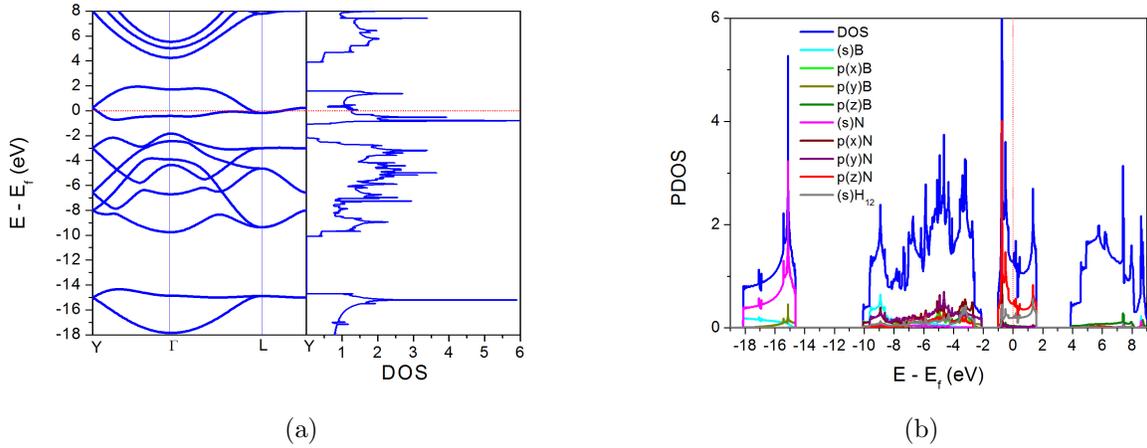


Figura 4.14: (a) Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. (b) PDOS do sistema  $h_{ex}$ -BHN. A linha azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, a linha de cor cinza é a PDOS dos átomos de hidrogênio adsorvido no boro e a linha azul representa a DOS total do sistema.

Tabela 4.8: Energia de coesão ( $E_c$ ), Energia de ligação ( $E_l$ ), Energia de ligação por adsorbato ( $E_l/ad$ ) e Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ).

$E_c(eV/\text{átomo})$	$E_l(eV/\text{átomo})$	$E_l/ad(eV)$	$TC - B1(B2)(e)$	$TC - N1(N2)(e)$	$TC - H1(H2)(e)$
-4,861	-0,127	-0,382	+2,0089	-1,7631	-0,2458

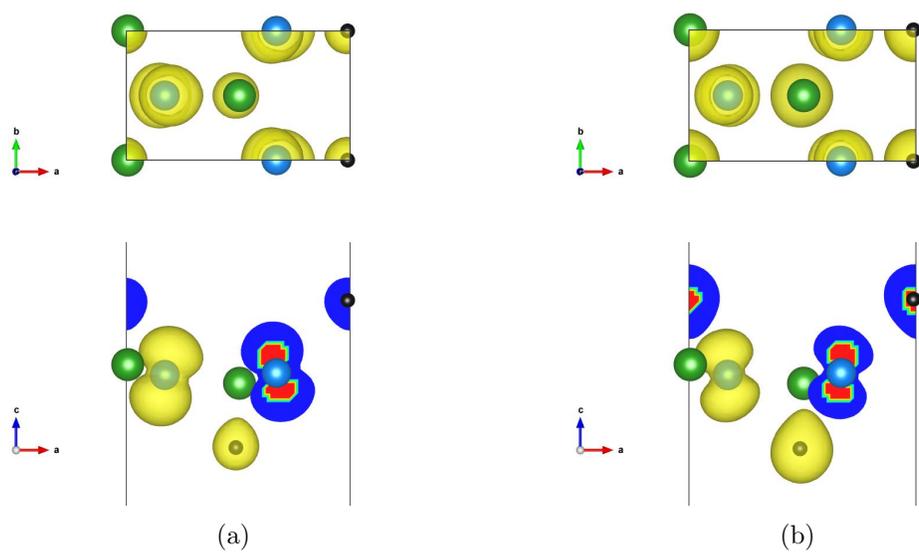


Figura 4.15: (a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema  $h_{ex}$ -BHN.

## 4.4 Sistema $h_{ex}$ -BNH

Agora, será realizado um estudo da folha de BN com átomos de hidrogênio adsorvidos de modo alternado somente no Nitrogênio,  $h_{ex}$ -BNH. Assim como os sistemas anteriores, foi feito a análise da energia total do sistema em função da dimensão  $n$  de uma malha de pontos  $k$ . Usou-se uma malha de pontos  $\vec{k}$  de 25x25x1 por não mostrar mudanças significativas na energia total, na densidade de estados e nem na estrutura de bandas. Também, foi feito um teste na energia total em função do tamanho do vácuo e adotou-se um vácuo de 19,91 Å, dessa forma não se tem mais interação significativa entre as folhas. O parâmetro de rede encontrado, que minimiza a energia total do sistema, é de 2,49 Å, como mostra o gráfico da Figura 4.16. Utilizou-se para este sistema, assim como em todos os outros sistemas anteriores, uma energia de corte de 500 eV. Para o critério de convergência eletrônica e para o critério de convergência iônica utilizou-se o valor de  $1.10^{-05}$  eV e  $1.10^{-04}$  eV/Å, respectivamente.

Na Tabela 4.9 podem ser vistos alguns parâmetros utilizados para a relaxação, assim como o valor da distância de ligação entre os átomos envolvidos. Encontrou-se uma distância de ligação de 1,54 Å entre o átomo de B e N e uma distância de 1,08 Å entre o átomo de H e N. O deslocamento perpendicular ao plano entre B1(B2) e N1(N2) nesse caso foi de 0,65 Å. Já do deslocamento entre N1 e B2 é de 0,14 Å, como se pode ver na Figura 4.17(a) e 4.17(b). Pode-se ver também, na Tabela 4.10, os ângulos entre as ligações. O ângulo entre as ligações  $B1\widehat{N1}B2$  é 116,20°, enquanto o ângulo  $N1\widehat{B2}N2$  é 111,43°. Houve uma drástica deformação na folha de BN, o que fez a energia do sistema aumentar. A transferência de carga se deu do átomo de boro para o átomo de nitrogênio e para o átomo de hidrogênio.

Tabela 4.9: Propriedades estruturais do sistema  $h_{ex}$ -BNH.

$a(\text{Å})$	$d_{BN}(\text{Å})$	$d_{HB}(\text{Å})$	$d_{HN}(\text{Å})$	$E_{cut}(eV)$	$\epsilon_{elet.}(eV)$	$\epsilon_{iônica}(eV/\text{Å})$	$k$	$F$	$Gap$
2,489	1,540	—	1,079	500,00	$1.10^{-05}$	$1.10^{-04}$	25x25x1	PAW-PW91	—

Assim como para o sistema  $h_{ex}$ -BHN, o sistema  $h_{ex}$ -BNH também é metálico, como mostra a Figura 4.18(a). A contribuição para a banda de valência, parcialmente preenchida e para a banda de condução vem, principalmente, do orbital  $p_z$  dos átomos de boro e uma

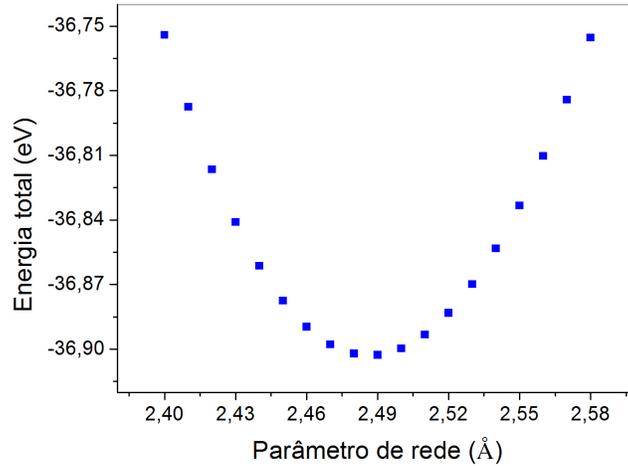


Figura 4.16: Energia total versus o parâmetro de rede para o sistema  $h_{ex}$ -BNH.

pequena contribuição do orbital  $s$  dos átomos de boro, do orbital  $s$  do hidrogênio adsorvido no nitrogênio e, também, uma pequena contribuição do orbital  $p_z$  dos átomos de nitrogênio (como pode-se observar na Figura 4.18(b)). Pode-se ver na Figura 4.19(a) e 4.19(a) a densidade de carga parcial para este sistema. A Tabela 4.11 mostra as energias do sistema e a transferência de carga com análise de Bader. Encontrou-se uma energia de coesão negativa de aproximadamente  $-4,62$  eV/átomo, enquanto que a energia de ligação encontrada foi positiva de  $+0,11$  eV/átomo e a energia de ligação por adsorbato de  $+0,33$  eV. Yanli Wang [85] obteve uma energia de ligação de  $+0,12$  eV/átomo. Este valor está próximo do encontrado neste trabalho.

Tabela 4.10: Ângulos entre ligações para o sistema  $h_{ex}$ -BNH.

$B1\widehat{N1}B2$	$N1\widehat{B2}N2$	$H1\widehat{B1}N1$	$B1\widehat{N1}H3$	$N1\widehat{B2}H2$	$H3\widehat{N1}B2$	$H2\widehat{B2}N2$	$B2\widehat{N2}H4$
$116,20^\circ$	$111,43^\circ$	—	$103,85^\circ$	—	$106,88^\circ$	—	$103,85^\circ$

Tabela 4.11: Energia de coesão ( $E_c$ ), Energia de ligação ( $E_l$ ), Energia de ligação por adsorbato ( $E_l/ad$ ) e Transferência de carga, em unidades de carga elementar, utilizando a análise de Bader, entre os átomos da célula unitária ( $TC$ ).

$E_c(eV/\text{átomo})$	$E_l(eV/\text{átomo})$	$E_l/ad(eV)$	$TC - B1(B2)(e)$	$TC - N1(N2)(e)$	$TC - H3(H4)(e)$
-4,622	+0,111	+0,333	+1,5474	-1,9278	+0,3805

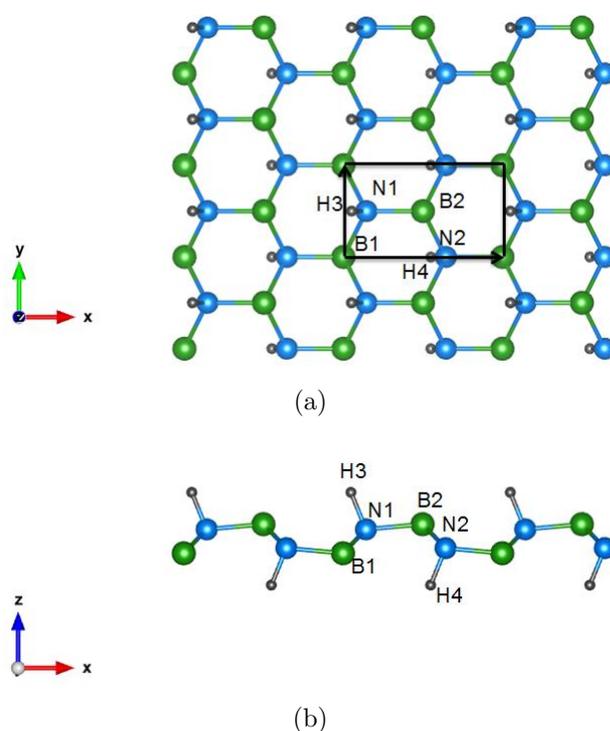


Figura 4.17: Sistema  $h_{ex}$ -BNH otimizada. Em (a) tem a vista superior do sistema e (b) vista lateral do sistema. Os átomos de boro estão representados em verde, os de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em preto.

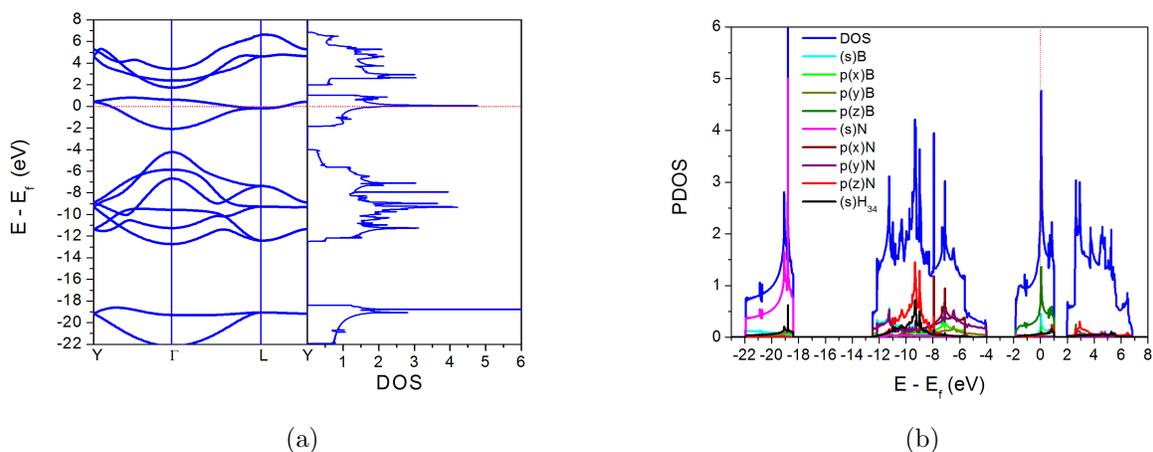


Figura 4.18: (a) Estrutura de bandas ao longo de direções específicas da zona de Brillouin e densidade eletrônica de estados em função da energia total medida em relação ao nível de Fermi. (b) PDOS para o  $h_{ex}$ -BNH. A linha azul claro (lilás), verde claro (marrom), amarelo escuro (roxo), verde escuro (vermelho) são a DOS projetada nos orbitais  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  dos átomos de boro (nitrogênio), respectivamente, a linha de cor preto é a PDOS dos átomos de hidrogênio adsorvido no nitrogênio e a linha azul representa a DOS total do sistema.

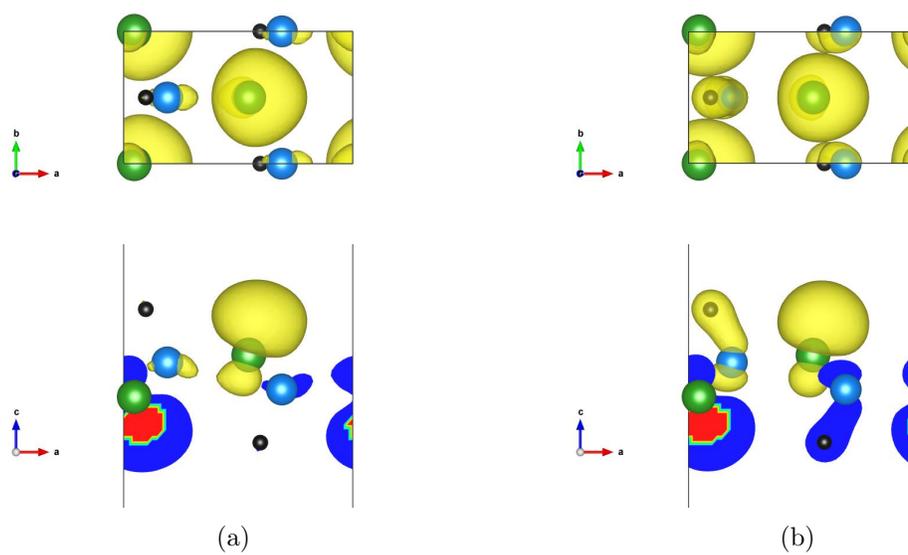


Figura 4.19: (a) Densidade de carga parcial para o último estado ocupado da banda de valência e (b) o primeiro estado vazio da banda de condução para o sistema  $h_{ex}$ -BNH.

# Capítulo 5

## Sumário e Conclusão

Os estudos, neste trabalho, das propriedades estruturais e eletrônicas indicaram que a folha de BN purra,  $h_{ex}$ -BN, é um semicondutor de *gap* largo. Ocorre uma hibridização  $sp^2$  assim como acontece no grafeno. O átomo de N contribui com o orbital  $p$  para o topo da banda de valência, enquanto o fundo da banda de condução a contribuição vem do orbital  $p$  do átomo de B. A análise de transferência de carga de Bader confirma essa contribuição dos átomos na banda de valência e de condução. A transferência de carga ocorre do B para o N. Contudo, a hidrogenação total da folha de BN,  $h_{ex}$ -BHNH, modifica suas propriedades estruturais e eletrônicas. Ocorre uma modificação na hibridização, isto é, a hidrogenação modifica a hibridização de  $sp^2$  para  $sp^3$ . A estrutura de bandas e densidade de estados indicam que a folha hidrogenada é um semicondutor de *gap* direto menor que o *gap* da folha de BN. A análise de transferência de Bader mostraram uma transferência de carga do B para o átomo de N e uma menor transferência de carga para o H, este adsorvido no B. Por outro lado, houve uma transferência de carga do H, adsorvido no N, para o N. A energia de coesão e a energia de ligação por adsorbato calculada foi de -4,59 eV/átomo e -2,09 eV, respectivamente. Portanto, a hidrogenação total da folha de nitreto de boro hexagonal, com a configuração estudada neste trabalho, é energeticamente favorável. A hidrogenação parcial sobre o átomo de B na folha de BN,  $h_{ex}$ -BHN, também apresentou-se energeticamente favorável, com uma energia de coesão de -4,86 eV/átomo e energia de ligação por adsorbato de -0,38 eV. A estrutura de bandas e a densidade de estados indicam que o sistema é metálico.

Contudo, o sistema  $h_{ex}$ -BNH apresentou uma energia de coesão de -4,62 eV/átomo e uma energia de ligação por adsorbato positiva de +0,33 eV. Isto indica que o sistema é pouco energeticamente desfavorável e não pode ser obtida a hidrogenação pela reação da folha de BN com átomos de hidrogênio isolado com esta configuração proposto neste trabalho. A estrutura de bandas e a densidade de estados indicam que a folha de BN semi-hidrogenada é metálica.

Os diferentes valores da energia de coesão encontrados,  $E_c$ , permitem analisar qual dos sistemas é o mais energeticamente favorável. Verificou-se que a hidrogenação total da folha de BN,  $h_{ex}$ -BHNH, é o menos energeticamente favorável, embora a energia de ligação por adsorbato apresentou ser menor, enquanto que o sistema semi-hidrogenado,  $h_{ex}$ -BHN, apresentou uma energia de coesão por átomo menor, sendo assim mais energeticamente favorável, embora a energia de ligação por adsorbato é maior em relação ao sistema anterior e menor do que o sistema  $h_{ex}$ -BNH. O sistema  $h_{ex}$ -BNH, apresentou ser mais energeticamente favorável do que o sistema  $h_{ex}$ -BHNH e menos energeticamente favorável do que o sistema  $h_{ex}$ -BHN, sendo que sua energia de ligação por adsorbato é positiva. Analisando a energia de ligação por adsorbato dos sistemas hidrogenados, conclui-se que os átomos de hidrogênio tem maior facilidade em se ligar com os átomos de boro do que com os átomos de nitrogênio.

# Referências Bibliográficas

- 1 XU, Y.-N.; CHING, W. Y. Calculation of ground state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures. *Physical Review B*, v. 44, n. 15, p. 7787–7798, October 1991.
- 2 NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of Modern Physics*, v. 83, n. 3, p. 837–849, August 2011.
- 3 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, October 2004.
- 4 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences.*, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, July 2005.
- 5 SOFO, J. O.; CHAUDHARI, A. S.; BARBER, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, v. 75, n. 15, p. 153401, April 2007.
- 6 MEDEIROS, P. V. C. et al. Adsorption of monovalent metal atoms on graphene: a theoretical approach. *Nanotechnology*, v. 21, n. 11, p. 115701, February 2010.
- 7 MEDEIROS, P. V. C. et al. A DFT study of halogen atoms adsorbed on graphene layers. *Nanotechnology*, v. 21, n. 48, p. 485701, November 2010.
- 8 SILVA, J. J. A. da. *Adsorção de átomos alcalinos e halogênios em uma superfície de grafeno: um estudo de primeiros princípios*. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, Fevereiro 2008.
- 9 LAWSON, D. B.; BEREGSZASZY, E. J. Incremental oxidation of the surface of monolayer and bilayer graphene: A computational study. *Physica E*, v. 68, p. 164–170, 2015.
- 10 ROSAS, J. J. H. et al. First principles calculations of the electronic and chemical properties of graphene, graphane, and graphene oxide. *Journal of Molecular Modeling*, v. 17, n. 5, p. 1133–1139, August 2011.
- 11 PENG, Q.; DE, S. Mechanical properties and instabilities of ordered graphene oxide  $C_6O$  monolayers. *RSC Advances*, v. 3, n. 46, p. 24337–24344, October 2013.
- 12 TAKEDA, K.; SHIRAIISHI, K. Theoretical possibility of stage corrugation in Si and Ge analogs of graphite. *Physical Review B*, v. 50, n. 20, p. 14916–14922, november 1994.

- 13 DURGUN, E.; TONGAY, S.; CIRACI, S. Silicon and III-V compound nanotubes: Structural and electronic properties. *Physical*, v. 72, n. 7, p. 075420, August 2005.
- 14 WANG, S. Studies of physical and chemical properties fo two-dimensional hexagonal crystals by first-principles calulation. *Journal of the Physical of Japan*, v. 79, n. 6, p. 064602, June 2010.
- 15 CLAEYSSSENS, F. et al. Growht of ZnO thin fims-experiment and theory. *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 1, p. 139, December 2005.
- 16 FREEMAN, C. L. et al. Graphitic nanofilms as precursors to wurtizite films: Theory. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 6, p. 066102, February 2006.
- 17 TUSCHE, C.; MEYERHEIM, H.; KIRSCHNER, J. Observation of depolarized ZnO(0001) monolayers: Formation of unreconstructed planar sheets. *Physical Review Letters*, v. 99, n. 2, p. 026102, July 2007.
- 18 PENG, Q. et al. A first principles investigation of the mechanical properties of *g*-ZnO: The graphene-like hexagonal zinc oxide monolayer. *Computational Materials Science*, v. 68, p. 320–324, February 2013.
- 19 AZEVEDO, S. et al. Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *The European Physical Journal B*, v. 67, n. 4, p. 507–512, February 2009.
- 20 AZEVEDO, S. et al. A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology*, v. 18, n. 49, p. 495707, November 2007.
- 21 PENG, Q.; DE, S. Tunable band gaps of mono-layer hexagonal BNC heterostructures. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 44, n. 7-8, p. 1662–1666, April 2012.
- 22 PENG, Q.; JI, W.; DE, S. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: *Ab initio* study. *Computational Materials Science*, v. 56, n. 9, p. 11–17, January 2012.
- 23 ZHAO, Y.; YANG, X. W. J.; ZENG, X. C. Oxidation of a two-dimensional hexgonal boron nitride monolayer: a first-principles study. *Physical Chemmistry Chemical Physics*, v. 14, n. 16, p. 5545–5550, February 2012.
- 24 TOPSAKAL, M.; AKTürk, E.; CIRACI, S. First-principles study of two-and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Physical Review B*, v. 79, n. 11, p. 115442, March 2009.
- 25 SAHIN, H. et al. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: Frist-principles calculations. *Physical Review B*, v. 80, n. 15, p. 155453, 2009.
- 26 MUKHOPADHYAY, G.; BEHERA, H. Strain-tunable band gap in graphene/h-bn hetero-bilayer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 73, n. 7, p. 818–821, February 2012.

- 27 JIN, C. et al. Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 19, p. 195505, May 2009.
- 28 SONG, L. et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Letters*, v. 10, n. 8, p. 3209–3215, July 2010.
- 29 SAINSBURY, T. et al. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets. *Journal of the american chemical society*, v. 134, n. 45, p. 18758–18771, October 2012.
- 30 MEYER, J. C. et al. Selective sputtering and atomic resolution american imaging of atomically thin boron nitride. *Nano Letters*, v. 9, n. 7, p. 683–689, 2009.
- 31 PACILÉ, D. et al. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 13, p. 133107, April 2008.
- 32 ARENAL, R. et al. Electron energy loss spectroscopy measurement of the optical gaps on individual boron nitride single-walled and multiwalled nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 12, p. 127601, September 2005.
- 33 AVERILL, F. W.; MORRIS, J. R.; COOPER, V. R. Calculated properties of fully hydrogenated single layers of bn,  $BC_2N$ , and graphene: Graphane and its bn-containing analogues. *Physical Review B*, v. 80, n. 19, p. 195411, November 2009.
- 34 BHATTACHARYA, A.; BHATTACHARYA, S.; DAS, G. P. Band gap engineering by functionalization of bn sheet. *Physical Review B*, v. 85, n. 3, p. 035415, January 2012.
- 35 CHEN, W. et al. Hydrogenation: A simple approach to realize semiconductor-half-metal-metal transition in boron nitride nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 5, p. 1699, February 2010.
- 36 PENG, Q. et al. Mechanical properties of  $g$ -GaN: a first principles study. *Applied Physics A*, v. 113, n. 2, p. 483–490, November 2013.
- 37 CI, L. et al. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials*, v. 9, n. 5, p. 430–435, May 2010.
- 38 PENG, Q. et al. A first principles investigation of mechanical properties of  $g$ -TiN. *Modeling and Numerical Simulation of Material Science*, v. 2, p. 76–84, October 2012.
- 39 LIU, L.; FENG, Y. P.; SHEN, Z. X. Structural and electronic properties of  $h$ -BN. *Physical Review B*, v. 68, n. 10, p. 104102, September 2003.
- 40 BLASE, X. et al. Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems. *Physical Review B*, v. 51, n. 11, p. 6868–6875, March 1995.
- 41 ARNAUD, B. et al. Huge excitonic effects in layered hexagonal boron nitride. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 2, p. 026402, January 2006.

- 42 FURTHMÜLLER, J.; HAFNER, J.; KRESSE, G. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, v. 50, n. 21, p. 15606–15622, December 1994.
- 43 CATELLANI, A. et al. Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, v. 36, n. 11, p. 6105–6111, October 1987.
- 44 ZUNGER, A. A molecular calculation of electronic properties of layered crystals: II. periodic small cluster calculation for graphite and nitride boron. *Journal of Physics C Solid State Physics*, v. 7, n. 1, p. 96–106, January 1974.
- 45 DOVESI, R.; PISANI, C.; ROETTI, C. Exact-exchange hartree-fock calculations for periodic systems. II. results for graphite and hexagonal boron nitride. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 17, n. 3, p. 517–529, 1980.
- 46 SOLOZHENKO, V. L.; PETITET, A. G. L. adn J. P.; KANAIEV, A. V. Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 62, n. 7, p. 1331–1334, 2001.
- 47 TEGELER, E. et al. On the electronic structure of hexagonal boron nitride. *Physica Status Solidi*, v. 91, n. 1, p. 223–231, 1979.
- 48 ZUNGER, A.; KATZIR, A.; HALPERIN, A. Optical properties of hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5560–5573, June 1976.
- 49 HOFFMAN, D. M.; DOLL, G. L.; EKLUND, P. C. Optical properties of pyrolytic boron nitride in the energy range 0.05-10 eV. *Physical Review B*, v. 30, n. 10, p. 6051–6056, June 1984.
- 50 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature Materials*, v. 3, n. 6, p. 404–409, June 2004.
- 51 LOPATIN, V. V.; KONUSOV, F. V. Energetic states in the boron nitride band gap. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 53, n. 6, p. 847–854, 1992.
- 52 AZEVEDO, S. Energetic stability of B-C-N monolayer. *Physics Letters A*, v. 351, n. 1-2, p. 109–112, October 2006.
- 53 AZEVEDO, S.; PAIVA, R. de. Structural stability and electronic properties of carbon-boron nitride compounds. *Europhysics Letters*, v. 75, n. 1, p. 126–132, July 2006.
- 54 ZHOU, J. et al. Electronic and magnetic properties of a bn sheet decorated with hydrogen and fluorine. *Physical Review B*, v. 81, p. 085442, 2010.
- 55 AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. R. Hydrogenated bn monolayers: A first principles study. *The European Physical Journal B*, v. 86, n. 9, p. 395, September 2013.

- 56 NOOR-A-ALAM, M.; KIM, H. J.; SHIN, Y.-H. Dipolar polarization and piezoelectricity of a hexagonal boron nitride sheet decorated with hydrogen and fluorine. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, p. 6575–6582, February 2014.
- 57 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 58 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. 2. ed. Mineola, New York: Dover Publishing, 1996.
- 59 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, n. 5, p. 542–548, January 1927.
- 60 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928.
- 61 HOHENBERG, P. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864, November 1964.
- 62 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133, November 1965.
- 63 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, June 1986.
- 64 PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, June 1986.
- 65 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, October 1996.
- 66 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, September 1988.
- 67 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, January 1988.
- 68 PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, October 1992.
- 69 KITTEL, C. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 5. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A., 1978.
- 70 BOCKSTEDTE, M. et al. Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and *ab initio* molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, v. 107, n. 3, p. 187–222, May 1997.

- 71 HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, November 1979.
- 72 BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, v. 26, n. 8, p. 4199–4228, October 1982.
- 73 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, v. 41, n. 11, p. 7892–7895, April 1990.
- 74 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, December 1994.
- 75 FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Physical Review*, v. 56, n. 4, p. 340–343, August 2039.
- 76 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, v. 47, n. 1, p. 558–561, January 1993.
- 77 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, October 1996.
- 78 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, January 1999.
- 79 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, v. 6, n. 1, p. 15–50, March 1996.
- 80 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, v. 49, n. 20, p. 14251–14269, May 1994.
- 81 MONKHORST, H.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, v. 13, n. 12, p. 5188–5192, January 1976.
- 82 TANG, S.; CAO, Z. Structural and electronic properties of the fully hydrogenated boron nitride sheets and nanoribbons: Insight from first-principles calculations. *Chemical Physics Letters*, v. 488, n. 1-3, p. 67–72, February 2010.
- 83 LI, J.; GUI, G.; ZHONG, J. Tunable bandgap structures of two-dimensional boron nitride. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 9, p. 094311, 2008.
- 84 TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 8, p. 084204, January 2009.
- 85 WANG, Y. Electronic properties of two-dimensional hydrogenated and semihydrogenated hexagonal boron nitride sheets. *Physica Status Solidi RRL*, v. 4, n. 1-2, p. 34–36, December 2010.

- 86 SUNG, C.-M.; TAI, M.-F. The reversible transition of graphite under high pressure: implications for the kinetic stability of lonsdaleite at intermediate temperature. *High Temperatures-High Pressures*, v. 29, n. 6, p. 631–648, 1997.

# Apêndice A

Tabela 1: Parâmetro encontrado na literatura sobre as diferentes formas de BN. Constantes de rede  $a$  e  $c$ , distância entre os vizinhos mais próximos  $d$ , a hibridização de cada estrutura, valor da energia do  $gap$  e as referências citadas.

Estrutura	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$d$ (Å)	Hibridização	gap (eV)	Referência
	2,494	6,660	1,440	$sp^2$	4,070	[1]
	2,511	6,679	1,450	$sp^2$	4,470	[24]
	2,485	6,490	—	$sp^2$	4,027	[39]
$h$ -BN	2,504	6,660	—	—	4,020	[46]
	2,504	6,661	1,4457	$sp^2$	—	[86]
	3,615	—	1,565	$sp^3$	5,180	[1]
$c$ -BN	3,615	—	1,5670	$sp^3$	—	[86]
$r$ -BN	2,504	10,010	1,4500	$sp^2$	—	[86]
	2,536	4,199	1,555	$sp^3$	5,810	[1]
$w$ -BN	2,542	4,143	1,561	$sp^3$	5,726	[24]
	2,550	4,230	1,5760	$sp^3$	—	[86]