

Alan Custódio dos Reis Souza

**Transformações estruturais e eletrônicas em
nanomateriais bidimensionais sob pressão**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Sérgio de Carvalho Mazzoni

Coorientador: Matheus Josué de Souza Matos

Belo Horizonte

2018

*Este trabalho é dedicado aos meus pais Carlinhos e Rodriga,
e a minha amada Idaiane.*

Agradecimentos

Agradecer a todos que contribuíram para este trabalho não é uma tarefa fácil, pois mesmo as coisas mais simples são cruciais para o sucesso individual e coletivo. Portanto me esforçarei para não cometer a injustiça de não esquecer ninguém que de algum modo, mesmo sem saber, possa ter me ajudado a chegar onde estou.

Não poderia deixar de começar os agradecimentos sem, em primeiro lugar, falar das duas pessoas que merecem mais do que ninguém tal honraria. Meus pais, Carlinhos e Rodriga, que através de incontáveis sacrifícios permitiram que eu estudasse, me ensinaram o verdadeiro valor do respeito e do amor, da sabedoria e da humildade. Hoje mais uma vez lhes digo que todos os sacrifícios não foram em vão, todo o suor e lágrimas, todas as dores no corpo, toda a apreensão e medo. Todos os dias vendendo suas balas e seus churros só me mostraram que não há limites para o que possamos fazer por quem amamos. A vocês devo tudo, e tudo lhes ofereço, hoje e sempre, o que por vocês eu puder fazer, eu farei. Obrigado por tudo. Agradeço também ao meu irmão Alex.

Agradeço à minha amada Idaiane, que escolheu estar sempre ao meu lado, suportando minha maluquices e me dando apoio em todas as decisões. Nesses dois anos juntos, sorrimos, choramos e cantamos juntos, e espero sempre contar contigo.

Agradeço enormemente aos meus professores, desde a graduação, o Léo, Natália, Romeu e Douglas pelas aulas e ensinamentos, ao Fabrício e ao Robson pela orientação durante tantos anos, pelos conselhos e ajuda. Aos professores da UFMG Reinaldo, Dickman e Rachid pelas aulas. Agradeço muito ao Mário, pelas aulas e pela orientação, pela amizade e por estar sempre disposto a ajudar e ao Matheus pela orientação, discussões e pela amizade. Agradeço aos meus amigos, que estão aqui e que já partiram, ao Black, Henrique, Bravim, Kassio, Titu, Peu, Aislan, David, Deivide, Latino, Vinicius (Biologia), Léo, Persona, Gilber, George, Paulinho, Pedrinho, Oraldo, Tulio, Badin, Nicolau, Judeu, Miguilin, Daniel, João, Letícia, Maria Clara, Jéssica, Sabrina, Nataia, Beterraba, Clara, Carol. Todos vocês de alguma forma contribuíram para que este momento acontecesse. Aos amigos que fiz na UFMG, Gustavo, Izabel, Monalisa, Zé, Luana, Orlando, Nestor, Samuca, Natália, Guilherme.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Com o acelerado avanço nas técnicas de síntese e caracterização dos materiais bidimensionais, há uma crescente demanda por teorias que possibilitem o estudo e a previsão de tais estruturas. Uma das teorias mais bem sucedidas nessa área é a Teoria do Funcional de Densidade, que permite a descrição de sistemas com células unitárias da ordem de centenas de átomos. Buscamos nessa dissertação estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de materiais obtidos em laboratórios por colaboradores experimentais. Em primeiro lugar, estudamos uma transição metal-semicondutora que acontece ao submeter heteroestruturas de grafeno sobre de nitreto de boro hexagonal a altas pressões em um experimento de Microscopia de Força Atômica. Em segundo lugar, estudamos a formação de estruturas tipo diamante obtidas ao submeter multicamadas de grafeno a altas pressões em um experimento de espectroscopia Raman. Por último, investigaremos o comportamento de um defeito em tais estruturas, chamado de centro de nitrogênio-vacância, e sua possível aplicação em sistemas biológicos e de informação quântica. Em síntese, obtivemos estruturas por modelos teóricos com comportamentos eletrônicos em excelente acordo com os resultados experimentais, tanto para o grafeno sobre nitreto de boro quanto para os filmes finos de diamante. Os resultados teóricos reforçam a viabilidade da utilização de nanodiamantes com centro de nitrogênio-vacância, pois apresentam fenomenologia semelhante as que são obtidas no bulk.

Palavras-chave: DFT, grafeno, nitreto de boro, centro nitrogênio-vacância

Abstract

With the fast advance in the techniques of synthesis and characterization of two-dimensional materials, there is a rising demand for theories which allow the study and prediction of these structures. One of the most successful theories in this field is the Density Functional Theory, which allows the description of systems with unit cells with hundreds of atoms. We seek in this dissertation to study the electronic and structural properties of materials obtained in laboratories by our experimental collaborators. First, we study a metal-semiconductor transition that takes place when heterostructures of graphene over boron-nitride are submitted to pressure in an atomic force microscopy experiment. Second, we study the formation of diamond-like structures in multi-layers of graphene that are submitted to a high-pressure Raman spectroscopy experiment. And lastly, we investigate the behavior of a structural defect in such structures, named nitrogen-vacancy center, and its possible application in biological systems and quantum information. In summary, using theoretical models we found structures that have electronic behavior in excellent agreement with the experimental results, both for graphene on boron nitride and for the diamond-like two-dimensional structures. The theoretical results reinforce the feasibility of using nanodiamonds with nitrogen-vacancy center, since they present a phenomenology similar to that obtained for the bulk phase.

Keywords: DFT, graphene, boron nitride, nitrogen-vacancy center.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
2	MÉTODOS DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	13
2.1	O problema eletrônico	13
2.2	Aproximação de partícula independente	15
2.2.1	Aproximação de Hartree	15
2.2.2	Aproximação Hartree-Fock	16
2.3	Teoria do Funcional de Densidade	17
2.3.1	Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac	18
2.3.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn	18
2.3.3	As Equações de Kohn-Sham	21
2.3.4	Definição exata para energia de troca e correlação	22
2.3.5	Aproximações na DFT	23
2.4	Pseudopotenciais	24
2.4.1	Introdução	24
2.4.2	Pseudopotenciais de norma conservada	24
2.4.3	Construindo Pseudopotenciais	25
2.5	Implementação do Método: SIESTA	27
2.5.1	Funções da Base	28
2.5.2	Hamiltoniano Eletrônico	29
3	HETEROESTRUTURAS GRAFENO-NITRETO DE BORO SOB PRESSÃO	30
3.1	Introdução	30
3.2	Motivação experimental	32
3.3	Modelo	33
3.3.1	Heteroestrutura grafeno-hBN	34
3.3.2	Heteroestrutura bicamada de grafeno-hBN	36
3.3.3	Modelo para aplicação de pressão	36
3.4	Parâmetros computacionais	37
3.5	Resultados e Discussão	37
3.5.1	Heteroestrutura grafeno-hBN.	37
3.5.2	Heteroestruturas bicamada de grafeno-hBN	41
3.6	Considerações finais	43

4	TRANSFORMAÇÕES ESTRUTURAIS EM GRAFENO MULTICA-	
	MADA SOB PRESSÃO	46
4.1	Introdução	46
4.2	Modelos	47
4.3	Parâmetros computacionais	47
4.4	Resultados dos modelos e discussão	47
4.5	Conclusão	51
5	CENTRO DE VACÂNCIA-NITROGÊNIO	53
5.1	Introdução	53
5.2	Caracterização do defeito	54
5.2.1	Propriedades óticas	55
5.2.2	Hamiltoniano de Spin	55
5.3	Modelo	55
5.4	Parâmetros computacionais	57
5.5	Resultados e Discussão	57
5.6	Conclusão	61
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
	APÊNDICES	63
	APÊNDICE A – TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN	64
	APÊNDICE B – CONEXÃO ADIABÁTICA	65
	ANEXOS	69
	REFERÊNCIAS	70

1 Introdução

Em 1959 o grande físico Richard Feynman deu uma palestra intitulada “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” (*Há Muito Espaço Lá Embaixo*) em que já vislumbrava as grandes possibilidades que as menores escalas conhecidas pelo homem poderiam oferecer. A habilidade de manipular matéria nos níveis atômicos para criar máquinas nanométricas era um sonho para Feynman, mas é algo que a cada dia se torna mais real. Os nanomateriais, matéria ordinária mas que devido as suas dimensões apresentam uma fenomenologia peculiar, estão evoluindo rapidamente e atraindo cada vez mais atenção. Materiais como grafeno [1] e fulereno [2] (para citar apenas dois) colocam o elemento carbono como um dos grandes protagonistas nesse cenário.

A evolução das teorias que descrevem esses materiais também é necessária, buscando ferramentas que consigam descrever com precisão sistemas cada vez maiores e mais complexos. Nesse quesito a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) se destaca, sendo uma das teorias mais bem sucedidas no estudo e previsão das propriedades eletrônicas, óticas e estruturais dos nanomateriais. Por combinar um esquema de primeiros princípios com altíssima eficiência computacional, pode ser aplicado a uma vasta gama de sistemas com resultados com excelente acordo com experimentos, como veremos ao longo deste trabalho, cujo foco é a aplicação de técnicas teóricas no estudo de nanomateriais.

Propriedades mecânicas de heteroestruturas bidimensionais são extensas na literatura. Cálculos de dinâmica molecular da tração uniaxial de nanoestruturas de bicamadas de grafeno giradas [3,4], onde as ligações entre camadas são induzidas através da funcionalização química, revelam a dependência entre a densidade de ligações entre as camadas e os mecanismo de fratura das heteroestruturas. Tais informações são relevantes na engenharia de nanoestruturas baseadas em carbono que podem estar sujeitos a condições termodinâmicas severas em sistemas reais.

Além dessas propriedades mecânicas, há um crescente interesse no comportamento do grafeno (um material essencialmente 2D) ao ser submetido a pressão (uma conceito 3D por definição). Resultados de espectroscopia Raman sob pressão em uma camada [5], já evidenciavam a importância do substrato e do meio transmissor de pressão nos desvios Raman e na produção de tensão biaxial em altas pressões.

Mais recentemente, resultados obtidos por grupos experimentais colaboradores, obtiveram indícios da formação de estruturas bidimensionais semelhantes ao diamante através da aplicação de pressão em bicamadas de grafeno por microscopia Raman [6] com água como meio transmissor de pressão e por microscopia de força atômica [7]. Esses resultados indicam uma rica fenomenologia por trás dessas transformações estruturais,

que se estendem para mais camadas de grafeno. Grande parte desse trabalho é dado pela continuação dessas investigações.

Além do interesse na formação de estruturas tipo diamantes bidimensionais [8], estudar o comportamento de defeitos em tais estruturas também atrai grande atenção [9]. Cálculos de primeiros princípios caracterizaram com precisão o estado negativo do defeito centro de vacância e nitrogênio em diamantes, através de métodos de correção do gap de energia [10]. Estudos desse defeito em nanofios [11] já revelaram a dependência da posição do defeito com os seus estados eletrônicos e o surgimento de estados polarizados no gap.

Portanto, através da Teoria do Funcional da Densidade, buscaremos nesta dissertação entender como que materiais bidimensionais, como grafeno sobre nitreto de boro e multicamadas de grafeno, se comportam ao serem submetido a extrema pressão, comparando com resultados obtidos em colaboração com grupos experimentais, além de investigar possíveis defeitos em estruturas que chamaremos de nanodiamantes bidimensionais.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: No capítulo 2, discutiremos toda a metodologia para o estudo de sistemas de muitos corpos utilizando teorias de primeiros princípios, suas principais aproximações e a implementação do método. No capítulo 3, estudaremos a aplicação da teoria em transições metal-semicondutor que ocorre em compostos de grafeno sobre nitreto de boro sob pressão. No capítulo 4, estudaremos a formação de estruturas tipo diamante bidimensional em um composto de multicamadas de grafeno sob pressão. Já no capítulo 5 investigaremos a possibilidade de utilizar as estruturas de nanodiamantes bidimensionais obtidas no capítulo 3 como hospedeiras de um defeito chamado centro de vacância-nitrogênio. No capítulo 6 apresentaremos as conclusões e considerações finais.

2 Métodos de estrutura eletrônica

Descreveremos ao longo deste capítulo os conceitos teóricos fundamentais para se estudar a estrutura eletrônica e as principais propriedades de sólidos. Construiremos todo o formalismo partindo da descrição quântica do problema. A partir daí, introduziremos as abordagens mais utilizadas no tratamento. Nossa descrição será baseada no livro “*Electronic Structure*” de Richard M. Martin [12].

2.1 O problema eletrônico

Para determinarmos as propriedades de átomos, moléculas ou sólidos devemos resolver a equação de Schroedinger para o movimento dos elétrons e núcleos, o que constitui um problema de muitos corpos quântico. A equação de Schroedinger dependente do tempo para um sistema composto por N elétrons e M núcleos é

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}; t) = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador Hamiltoniano, Ψ é a função de onda de todas as coordenadas atômicas e eletrônicas denotadas por \mathbf{R}_α e \mathbf{r}_i , respectivamente. Para um sistema quântico de muitos corpos, a solução de tal equação exige a utilização de um conjunto de aproximações. Assim, começamos pela introdução de um hamiltoniano não relativístico, composto pela soma da energia cinética e interação de Coulomb dos elétrons e núcleos¹:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \\ &= \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_e é operador de energia cinética dos elétrons, \hat{T}_N é o operador de energia cinética nuclear, M_α é a massa do núcleo denotado por α na posição \mathbf{R}_α , \hat{V}_{ee} é o operador energia potencial repulsiva elétron-elétron, \hat{V}_{NN} é o operador da energia potencial repulsiva núcleo-núcleo, \hat{V}_{Ne} é a energia potencial atrativa elétron-núcleo. Os índices i e j referem-se a elétrons e α e β aos núcleos.

Além da omissão de correções relativísticas, outra aproximação básica para o tratamento desse hamiltoniano é considerar que os elétrons se movem mais rapidamente

¹ O Hamiltoniano nessa seção foi escrito utilizando o sistema de unidades atômicas, onde $\hbar = |e| = m_e = 1$

do que os núcleos devido à grande diferença entre suas massas. Sendo assim, podemos desconsiderar a energia cinética nuclear e a energia potencial entre os núcleos se torna uma constante aditiva. A chamada aproximação de Born-Oppenheimer faz com que o movimento dos elétrons seja desacoplado do movimento dos núcleos e, portanto, passa a ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{ele} + \hat{V}_{NN} \quad (2.3)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}. \quad (2.4)$$

Podemos então definir a equação de Schroedinger independente do tempo a partir de:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) e^{-iEt/\hbar}. \quad (2.5)$$

Substituindo 2.5 em 2.1 e considerando a aproximação de Born-Oppenheimer temos:

$$\hat{\mathcal{H}}_{ele} \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_{ele} \Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}). \quad (2.6)$$

A função $\Phi_{ele}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$, que descreve o movimento eletrônico, depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e parametricamente das coordenadas nucleares. A energia total do sistema para os núcleos fixos será dada por :

$$E_{total} = E_{ele} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (2.7)$$

e, dentro das aproximações citadas, pode-se mostrar que E_{ele} fornece um potencial para o movimento nuclear.

A função de onda dos elétrons deve ainda satisfazer o postulado de anti-simetrização, ou seja, pelo fato dos elétrons serem férmions indistinguíveis que obedecem à distribuição de Fermi-Dirac, a função de onda deve ser anti-simétrica com respeito a troca de coordenadas:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (2.8)$$

Apesar dessas aproximações, resolver a equação de Schroedinger ainda é um problema formidavelmente complexo, devido principalmente às interações repulsivas entre os elétrons. Não se pode encontrar uma solução analítica para 2.4 com esse termo tão complicado da energia potencial, mas é possível utilizar técnicas computacionais que propiciam soluções numéricas detalhadas e confiáveis.

Definido o hamiltoniano, temos que expressar os observáveis relevantes no formalismo da mecânica quântica de muitos corpos. Um certo observável é dado pelo

valor médio de um operador \hat{O} , que envolvem integrais sobre todas as coordenadas,

$$\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}. \quad (2.9)$$

Consideraremos por simplicidade $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$, que corresponde à ortonormalidade das função de onda.

A densidade de partículas tem vital importância nas teorias de estrutura eletrônica e é dado pelo valor médio do operador $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = N \int d^3r_2 \dots d^3r_N \sum_{\sigma_i} |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2. \quad (2.10)$$

A energia total é obtida através do valor médio do hamiltoniano, dado por

$$E = \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}} | \Psi \rangle = \langle \hat{T}_e \rangle + \langle \hat{V}_{ee} \rangle + \int d^3r V_{ext} n(\mathbf{r}) + \langle \hat{V}_{NN} \rangle. \quad (2.11)$$

2.2 Aproximação de partícula independente

Faremos agora uma revisão sobre alguns dos principais métodos para a solução do sistema de muitos corpos, que são as aproximações de partícula independente. Nessas aproximações o potencial eletrostático sentido pelo elétron é substituído por um potencial médio criado pelo núcleos e os elétrons. Vejamos como estes métodos são construídos. Começaremos pela teoria introduzida por Hartree para a descrição do problema eletrônico, depois pela expansão da teoria proposta por Fock e suas limitações.

2.2.1 Aproximação de Hartree

A suposição fundamental proposta por Hartree [13] é escrever a função de onda de muitos como um simples produto de orbitais de um elétron

$$\Phi(\mathbf{r}) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

onde por simplicidade omitiremos o spin. Hartree propôs que o campo eletrostático sentido por um elétron em um átomo era devido a um potencial central dos núcleos e pelo campo médio criado pelos outros elétrons. Nessa aproximação, obtemos N equações de Schroedinger de partícula única movendo-se em um potencial efetivo, dependente do estado, que leva em conta a interação do campo eletrostático com os outros elétrons:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

com

$$v_{eff}^i = v_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \int \sum_{j \neq i}^N \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r', \quad (2.14)$$

onde $v_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ descreve o potencial gerado pelos núcleos e qualquer outro campo externo. O segundo termo é conhecido como potencial de Hartree:

$$V_H^i = \sum_{j \neq i}^N \int d^3 r' \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.15)$$

que é o potencial eletrostático clássico sentido por uma partícula i devido a distribuição de todos os outros elétrons.

2.2.2 Aproximação Hartree-Fock

O produto de Hartree considera os elétrons partículas distinguíveis. Entretanto, elétrons são férmions indistinguíveis de spin $\frac{1}{2}$, o que significa que eles devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. Sendo assim, a função de onda de muitos corpos deve ser anti-simétrica sobre a troca de duas partículas como estabelecido em 2.8. Podemos obter uma função de onda de muitos corpos anti-simétrica utilizando o chamado *determinante de Slater*, o que leva à aproximação de Hartree-Fock. Para um sistema de N elétrons, a função de onda anti-simétrica é dada por:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(\mathbf{x}_1) & \phi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_1) \\ \phi_i(\mathbf{x}_2) & \phi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(\mathbf{x}_N) & \phi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.16)$$

onde usamos a notação compacta $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$.

Temos que $\phi_i(\mathbf{x}_i)$ são “spins-orbitais”, cada um sendo o produto de uma função da posição $\psi_i^\sigma(\mathbf{r}_j)$ e uma função de variável de spin $\alpha_i(\sigma_j)$. Se o hamiltoniano é independente de spin ou diagonal na base $\sigma = |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$, é possível escrever a energia total do sistema eletrônico na forma:

$$\begin{aligned} \langle \Phi | \hat{\mathcal{H}} | \Phi \rangle &= \sum_{i,\sigma} \int d^3 r \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) + V_{NN} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i\sigma_j} \int d^3 r d^3 r' \psi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int d^3 r d^3 r' \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_j^\sigma(\mathbf{r}) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Os dois primeiros termos agrupam os valores médios de partícula única que envolvem somas sobre todos os orbitais e o valor médio da energia potencial entre os núcleos, o terceiro e o quarto termo são as interações “direta” e de troca entre os elétrons, que são

soma duplas. Mantivemos aqui o termo $i = j$, dado que o mesmo se cancela ao ser somado nas interações direta e de troca. O motivo de mantermos tal termo é de que a soma sobre todos os orbitais nos fornece a densidade, e o termo direto é simplesmente o potencial de Hartree 2.15. O termo de troca age apenas nos elementos de mesmo spin, dado que as partes de spins dos orbitais são ortogonais para spins opostos.

A minimização da energia total com respeito a todos os graus de liberdade leva às equações de Hartree-Fock :

$$\hat{\mathcal{H}}_{eff}^i \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{i,\sigma} \right] \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

onde o potencial efetivo dependente do estado é dado por

$$V_{eff}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.19)$$

e o operador de troca sobre os estados de mesmo spin σ é dado por

$$\hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r}) = - \sum_j \int d^3r' \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\psi_j^\sigma(\mathbf{r})}{\psi_i^\sigma(\mathbf{r})} \quad (2.20)$$

que define uma equação integro-diferencial para cada orbital ψ_i^σ .

O erro na aproximação de Hartree-Fock é conhecido como “ausência de correlação”, pois perde-se o efeito de correlação entre os elétrons, já que o potencial coulombiano exato visto por um elétron varia quando os outros se movem. Para a inclusão de correlação na teoria é necessário recorrer a um método conhecido como *Interação de Configuração*, que se baseia na expansão da função de onda em uma série de combinações lineares de determinantes de Slater nos quais um ou mais orbitais ocupados são substituídos por orbitais virtuais desocupados

$$|\Phi\rangle = c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (2.21)$$

onde $|\Psi_a^r\rangle, |\Psi_{ab}^{rs}\rangle, \dots$, são os determinantes de Slater baseados no determinante usado na aproximação de Hartree-Fock, entretanto substituindo um ou mais orbitais ocupados (índices a,b,c...) por orbitais virtuais ocupados (r,s,t...). Supondo-se que podemos determinar a energia exata, obtemos a energia de correlação através da diferença entre a energia total exata e a energia total obtida pelo método de Hartree-Fock. Entretanto tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional, sendo utilizada apenas em sistemas relativamente pequenos.

2.3 Teoria do Funcional de Densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um formalismo *ab initio* (livre de parâmetros empíricos) para a descrição das propriedades de estado fundamental da matéria.

As maiores vantagens do DFT são o seu menor esforço computacional e a inclusão de efeitos da correlação eletrônica (ainda que por meio de aproximações) que é fundamental para o cálculo de determinadas propriedades. A ideia fundamental do DFT é de que qualquer propriedade de um sistema de muitos corpos interagentes pode ser escrito como um funcional da densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, ou seja, uma função escalar da posição ($n_0(\mathbf{r})$) pode, em princípio, conter toda informação da função de onda de muitos corpos para o estado fundamental e para os estados excitados.

2.3.1 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac

Uma ideia precursora da teoria do funcional de densidade pode ser encontrada nos trabalhos de Thomas [14] e Fermi [15] de 1927. O método desenvolvido por eles fornece uma boa ilustração de como o DFT funciona, porém não é preciso o suficiente para ser aplicado em cálculos de estrutura eletrônica. Na metodologia desenvolvida por Thomas-Fermi, a energia cinética do sistema eletrônico pode ser aproximada como um funcional explícito da densidade eletrônica. Eles consideraram ainda que a densidade do sistema de elétrons interagentes poderia ser aproximado pela densidade um gás de elétrons homogêneo não interagente. Desta forma, são negligenciadas as interação de troca e a correlação entre os elétrons. Entretanto, Dirac estendeu tal aproximação [16] ao formular uma aproximação local para a interação de troca. Logo, o funcional de energia obtido para elétrons em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ é:

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3r n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.22)$$

onde o primeiro termo é a aproximação local para a energia cinética, o segundo é a contribuição do potencial externo, o terceiro é a interação de troca local e o último é a energia eletrostática clássica de Hartree. Sendo assim, a energia do estado fundamental é obtida através da minimização da equação 2.22 com relação a densidade, com a restrição no número total de elétrons do sistema ser fixo e igual a N :

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N. \quad (2.23)$$

As aproximações realizadas na abordagem de Thomas-Fermi negligenciam interações importantes para obtenção da estrutura eletrônica e falham como uma descrição útil de sistemas eletrônicos.

2.3.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Hohenberg e Kohn (HK) formularam a teoria do funcional de densidade como sendo uma teoria de muitos corpos exata. Para tal, HK provaram os seguintes teoremas:

Teorema 2.3.1. *Para qualquer sistema interagente de partículas em um campo externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, o potencial $V_{ext}(\mathbf{r})$ é definido unicamente, exceto por uma constante, pela densidade de partículas do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Corolário 2.3.1. *Dado que o hamiltoniano é completamente determinado, a menos de uma constante, a função de onda de muitos corpos para todos os estados (fundamental e excitados) também é completamente determinada. Portanto todas as propriedades do sistema são completamente determinadas dado apenas a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Demonstração. Para demonstrarmos o primeiro teorema, vamos considerar que existam dois potenciais $V_{ext}^{(1)}$ e $V_{ext}^{(2)}$ que diferem por mais do que uma constante e que levam a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Os dois potenciais externos levam a dois hamiltonianos diferentes, $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$ e $\hat{\mathcal{H}}^{(2)}$, que, por sua vez, possuem diferentes funções de ondas de estado fundamental $\Psi^{(1)}$ e $\Psi^{(2)}$. Por hipótese, essas funções devem corresponder a mesma densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Como $\Psi^{(2)}$ não é estado fundamental de $\hat{\mathcal{H}}^{(1)}$, temos

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle, \quad (2.24)$$

assumindo aqui que o estado fundamental seja não degenerado. O último termo da 2.24 pode ainda ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} - \hat{\mathcal{H}}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] n_0(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.25)$$

logo

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)} - V_{ext}^{(2)}] n_0(\mathbf{r}). \quad (2.26)$$

Podemos calcular $E^{(2)}$ da mesma forma que foi feito anteriormente e obter a relação

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)} - V_{ext}^{(1)}] n_0(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Se somarmos as equações 2.26 e 2.27 obtemos a contraditória inequação.

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (2.28)$$

Tal contradição ilustra justamente o resultado desejado: não podem existir dois potenciais externos, diferentes por mais de uma constante aditiva, que levem a mesma densidade de estado fundamental não degenerado. A densidade determina unicamente o potencial externo a menos de uma constante. O corolário segue da mesma forma, dado que o hamiltoniano é unicamente determinado (a menos de uma constante) pela densidade do estado fundamental. Portanto, em princípio, a função de onda para qualquer estado é determinada pela solução da equação de Schroedinger nesse hamiltoniano.

□

O segundo teorema demonstrado por Hohenberg e Kohn pode ser enunciado como:

Teorema 2.3.2. *Pode-se definir um funcional universal na $E[n]$ em termos da densidade $n(\mathbf{r})$, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$. Para um $V_{ext}(\mathbf{r})$ específico, a energia exata do estado fundamental do sistema é um mínimo global desse funcional e a densidade $n(\mathbf{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$.*

Corolário 2.3.2. *A energia e a densidade exatas do estado fundamental são determinadas pelo funcional $E[n]$.*

Demonstração. Como todas as propriedades do sistema são unicamente determinadas se $n(\mathbf{r})$ é especificado, então cada uma dessas propriedades pode ser escrita como sendo funcional de $n(\mathbf{r})$, incluindo a energia total

$$\begin{aligned} E_{HK}[n] &= T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{NN} \\ &= F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{NN}, \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde E_{NN} é a energia associada à interação entre os núcleos, $T[n]$ é a energia cinética e $E_{int}[n]$ é a energia de interação entre os elétrons. O funcional $F_{HK}[n]$ inclui todas as energia internas, como cinética e potencial, do sistema de elétrons interagentes,

$$F_{HK} = T[n] + E_{int}[n] \quad (2.30)$$

que, por construção, deve ser universal.

Podemos agora considerar que a densidade do estado fundamental $n^{(1)}$ é dada por um potencial externo $V_{ext}^{(1)}$. Desta maneira, a energia $E^{(1)}$ do estado fundamental é igual ao valor médio do hamiltoniano para a função de onda $\Psi^{(1)}$, associada a $n^{(1)}$:

$$E^{(1)} = E_{HK}[n^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle. \quad (2.31)$$

Considera-se agora uma densidade diferente $n^{(2)}$, que necessariamente corresponde a uma função de onda diferente $\Psi^{(2)}$. Isso leva a uma energia $E^{(2)}$ que é maior do que $E^{(1)}$, dado que

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{\mathcal{H}}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.32)$$

Portanto, a energia obtida em 2.29 calculada para a densidade do estado fundamental correta é menor do que a energia calculada com qualquer outra densidade $n(\mathbf{r})$.

Sendo assim, uma vez conhecido o funcional $F_{HK}[n]$, podemos obter a energia e a densidade exata do estado fundamental através da minimização da energia total do sistema com relação a variações da densidade. □

Apesar de um grande avanço teórico, os teoremas de Hohenberg e Kohn não nos fornecem um método sistemático para a solução do problema de muitos corpos. Devemos então buscar um formalismo adequado ao DFT.

2.3.3 As Equações de Kohn-Sham

A abordagem formulada por Kohn e Sham (KS) [17] é de substituir o sistema de muitos corpos interagentes por um sistema auxiliar. Desta forma, Kohn e Sham assumem que a densidade do estado fundamental de um sistema de muitos corpos interagentes é igual a densidade do estado fundamental de um sistema não interagente. Isso leva a equações de partícula independente em um sistema não interagente em um esquema formalmente exato no qual todos os efeitos complicados de muitos corpos são incorporados em um funcional de troca e correlação.

Os cálculos de estrutura eletrônica são realizados utilizando o sistema auxiliar que é dado pelo seguinte hamiltoniano:

$$\hat{\mathcal{H}}_{aux}^{\sigma} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

A densidade é dada por:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.34)$$

a energia cinética do sistema independente, T_s , é dada por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \int d^3r |\nabla \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.35)$$

Definimos também a energia da interação de Coulomb clássica associada à densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ na forma usual, chamada de energia de Hartree:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.36)$$

Portanto, resta agora reescrever a expressão 2.29 para o sistema interagente como:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{NN} + E_{xc}[n]. \quad (2.37)$$

Através da minimização da equação 2.29 com relação a densidade $n(\mathbf{r}, \sigma)$, pode-se obter a solução para o sistema auxiliar de KS para o estado fundamental. Entretanto, T_s é expresso explicitamente como funcional dos orbitais, e todos os outros termos são considerados funcionais da densidade, logo devemos utilizar a regra da cadeia para derivar a equação variacional :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.38)$$

sujeito à condição de ortonormalidade

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'}. \quad (2.39)$$

Portanto, o processo de minimização leva ao hamiltoniano efetivo:

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.40)$$

com

$$\begin{aligned} V_{KS}^\sigma &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Uma vez obtidas as equações de partícula independente, o potencial deve ser obtido de forma auto consistente com a densidade resultante. Se fosse possível conhecer o funcional de troca e correlação exato, então o hamiltoniano 2.40 levaria à energia e densidade exatas do estado fundamental. A Fig. 1 ilustra o ciclo para o cálculo dos observáveis físicos no formalismo de KS.

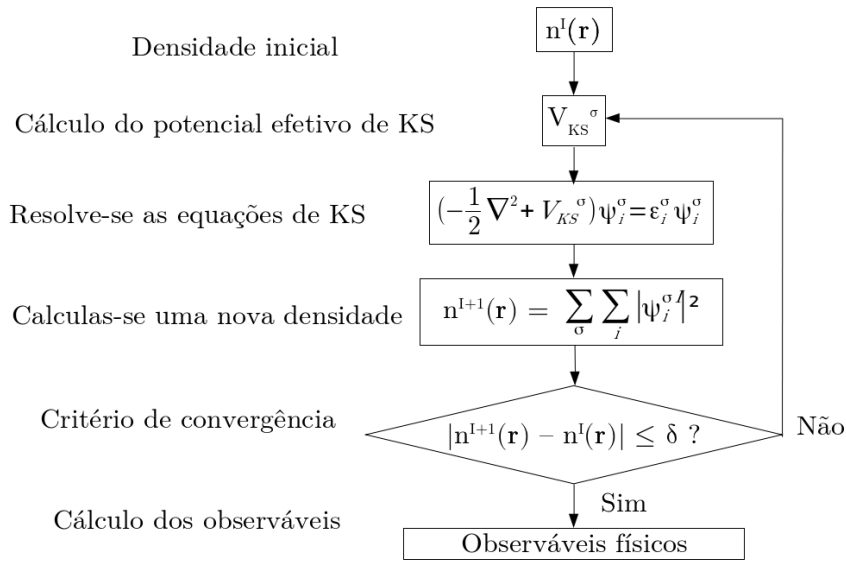


Figura 1 – Ciclo auto-consistente da DFT

2.3.4 Definição exata para energia de troca e correlação

Pode ser obter uma definição exata para o funcional $E_{xc}[n]$ no DFT por um método introduzido por Harris [18] chamado de “conexão adiabática” e é apresentado detalhadamente no apêndice B. A ideia fundamental do método é conectar o sistema não interagente a um sistema interagente, enquanto mantém a densidade fixa, por meio de uma constante de acoplamento λ que representa a força da interação elétron-elétron: $\lambda = 0$

implica no sistema não interagente e $\lambda = 1$ implica no sistema completamente interagente. Pode-se assim derivar uma relação para o funcional $E_{xc}[n]$ da forma

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) d^3r \int d^3r' \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.42)$$

onde $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é o buraco de troca e correlação, que por sua vez, é dado pela constante de acoplamento dependente do buraco $n_{xc,\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ por

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 n_{xc,\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\lambda. \quad (2.43)$$

É útil definir $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ como sendo a densidade de energia por elétron, que é dada por

$$\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.44)$$

e, portanto, a equação 2.42 pode ser reescrita como

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}). \quad (2.45)$$

Dessa forma o problema de muitos elétrons interagentes estaria resolvido se a forma analítica de $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ fosse conhecida. De modo geral, os efeitos da interação de troca e correlação é de reduzir o valor clássico da densidade eletrônica em um ponto \mathbf{r} devida à posição instantânea de um segundo elétron localizado em \mathbf{r}' . Desta forma, cada elétron cria um buraco de densidade eletrônica ao redor de si como uma consequência direta dos efeitos de troca e correlação. Tais efeitos que são basicamente devido ao princípio de exclusão, a repulsão de Coulomb e a correção de auto-interação.

2.3.5 Aproximações na DFT

Em seu trabalho original Kohn e Sham argumentaram que em certos casos um metal poderia ser aproximadamente tratado como um gás ideal homogêneo. Nesse limite é conhecido que a energia de troca e correlação tem caráter local e portanto eles propuseram que a densidade de energia de troca e correlação $\epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ é a mesma daquela em um gás homogêneo com mesma densidade em um ponto \mathbf{r} . Logo a equação 2.45 pode ser escrita como

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})). \quad (2.46)$$

Essa aproximação é conhecida como aproximação de densidade local (LDA) e é uma das abordagens mais comuns para o tratamento do funcional E_{xc} , uma vez que o termo $\epsilon_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r}))$ pode ser obtido por meio de métodos numéricos como Monte Carlo [19].

Apesar dos possíveis erros associados a suposição inicial $\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}^{hom}$ e do erro devido a auto-interação eletrônica, a LDA apresenta excelentes resultados em uma vasta gama de

problemas. Existe ainda uma abordagem para aprimorar os resultados obtidos pela LDA em certos sistemas. Na aproximação de gradiente generalizado (GGA) propõe-se modificar o comportamento do funcional incluindo a dependência com o gradiente da densidade, levando a:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}[n] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|) \\ &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom}(n) F_{xc}(n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|), \end{aligned} \quad (2.47)$$

onde F_{xc} é uma função adimensional. Uma das abordagens mais utilizadas nos dias atuais e quem obtém excelentes resultados é o funcional GGA-PBE, proposto por Perdew, Burk e Enzenhof em 1996 [20].

De forma geral a GGA apresenta resultados confiáveis para a maioria das ligações químicas (covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio). Porém tanto a LDA quanto a GGA falham na descrição de interações de Van der Waals, sendo necessárias abordagens específicas para sistemas em que a descrição da mesma é crucial [21].

2.4 Pseudopotenciais

2.4.1 Introdução

Após o desenvolvimento dos teoremas de HK, das equações de KS e das devidas aproximações para o funcional de troca e correlação, podemos enfim realizar os cálculos de estrutura eletrônica de forma sistemática. Entretanto, o alto custo computacional para sistemas grandes ainda é um desafio que deve ser tratado. Na aproximação dos pseudopotenciais o forte potencial de Coulomb dos núcleos e os efeitos dos elétrons fortemente ligados ao núcleo são substituídos por um potencial iônico efetivo agindo sobre os elétrons de valência. A justificativa para essa aproximação é que os elétrons próximos do núcleo estão tão fortemente ligados a ele que os mesmos não participam efetivamente das ligações químicas. Dessa forma os cálculos de estrutura eletrônica se tornam mais simples e eficientes.

2.4.2 Pseudopotenciais de norma conservada

Pseudopotenciais que são gerados sem recorrer ao uso de dados experimentais são chamados de “ab initio”. O conceito de norma conservada foi estabelecido por Hamann, Schlüter e Chiang [22] para definir uma categoria de pseudopotenciais com uma lista de propriedades desejáveis sobre:

1. Os autovalores reais e os pseudo-autovalores devem ser iguais para uma determinada configuração atômica;

2. A função de onda real e a pseudo-função de onda (PP) devem ser iguais para $r > r_c$, com r_c sendo o raio de corte que separa o núcleo dos elétrons de valência:

$$\psi^{PP}(\mathbf{r}) = \psi^{real}(\mathbf{r}) \quad r > r_c; \quad (2.48)$$

3. as integrais de 0 até r da densidade de carga e da pseudo-densidade de carga devem ser iguais para $r > r_c$ para cada estado de valência:

$$\int_0^r |\psi^{PP}(\mathbf{r})|^2 dr = \int_0^r |\psi^{real}(\mathbf{r})|^2 dr \quad r > r_c; \quad (2.49)$$

4. as derivadas logarítmicas da função de onda real e da pseudo-função de onda e suas respectivas primeiras derivadas devem ser iguais para $r > r_c$.

Tais propriedades são cruciais para assegurar uma boa transferibilidade do pseudopotencial para uma variedade de ambientes químicos. A Fig. 2 ilustra a propriedade 2 para a pseudo-função de onda, e mostra também um exemplo de pseudopotencial e sua comparação com o potencial de coulombiano.

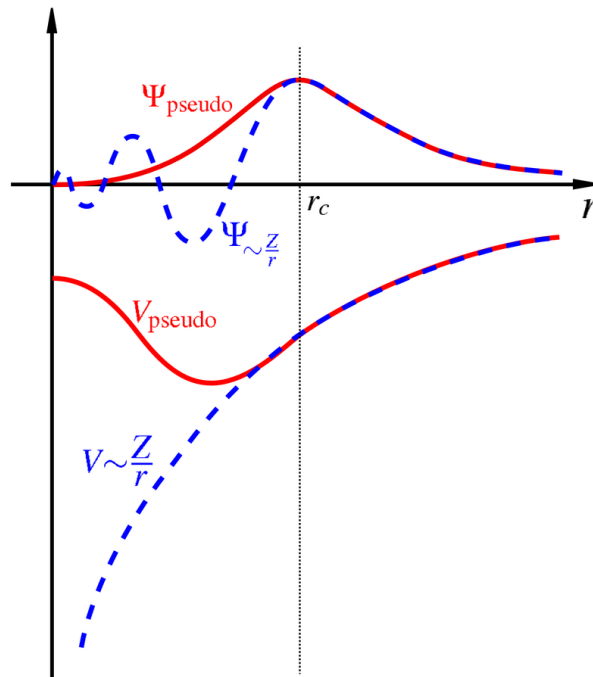


Figura 2 – Comparação entre a função de onda e o potencial de Coulomb real e a pseudo-função de onda e o pseudopotencial.

2.4.3 Construindo Pseudopotenciais

Os pseudopotenciais podem ser construídos seguindo o formalismo da DFT e existem diversas abordagens para a sua obtenção [22–25]. O primeiro passo geral para

todos os métodos é escolher uma configuração eletrônica desejada (geralmente o estado fundamental). Como em um átomo isolado o potencial é esfericamente simétrico, a função de onda de um elétron pode ser desacoplada em um produto da parte radial e dos harmônicos esféricos:

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{r}u_{nl}Y_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.50)$$

Resolve-se agora a equação de Schroedinger radial dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] u_{nl}(\mathbf{r}) = u_{nl}(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

no qual $V_{eff}(\mathbf{r})$ é dado por

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[n] + V_{xc}[n] = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n]. \quad (2.52)$$

O próximo passo é fazer uma parametrização da função de onda para $r < r_c$, há diversas abordagens para isso. Entretanto, independente do método a norma deve ser conservada, a função de onda deve coincidir de forma suave com a pseudofunção de onda em r_c .

É necessário ainda exigir que a função radial seja normalizada, ou seja,

$$\int_0^\infty r^2 |R_{nl}(\mathbf{r})|^2 dr = \int_0^\infty |u_{nl}(\mathbf{r})|^2 dr = 1. \quad (2.53)$$

Obtida a pseudofunção de onda atômica, escreve-se a equação de Schroedinger para os pseudo-orbitais:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{(eff)l}^{PP}(\mathbf{r}) \right] u_{nl}^{PP}(\mathbf{r}) = u_{nl}^{PP}(\mathbf{r}), \quad (2.54)$$

onde o termo $V_{(eff)l}^{PP}$ é um “potencial efetivo” dado pelo pseudopotencial que se deseja encontrar, potencial de Hartree e potencial de troca e correção. Assim o pseudo-potencial é obtido invertendo-se a equação 2.54 e subtraindo os termos de Hartree e troca e correlação devido a densidade de valência n_v :

$$V_l^{PP} = V_{(eff)l}^{PP}(\mathbf{r}) - V_H[n_v] - V_{xc}[n_v]. \quad (2.55)$$

Nessa construção obtivemos um potencial que depende do estado do sistema (rotulado por n), e também da subcamada eletrônica (s,p,d). A não localidade aparece na dependência angular do potencial, mas não da dependência radial. As interações entre os elétrons de valência e o núcleo e os elétrons do caroço podem ser separadas em um

potencial local não dependente de l e uma forma de pseudopotencial não-local de Kleinman e Bylander no espaço real, dependente de l :

$$V_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_l^{local} + \sum_l V_{nl,l}^{KB}(\mathbf{r}), \quad (2.56)$$

com

$$V_{nl,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{nl,l} u_l^{PP}(\mathbf{r})\rangle \langle u_l^{PP}(\mathbf{r}) V_{nl,l}|}{\langle u_l^{PP}(\mathbf{r}) | V_{nl,l} | u_l^{PP}(\mathbf{r})\rangle}. \quad (2.57)$$

2.5 Implementação do Método: SIESTA

Uma vez que todo o formalismo teórico foi estabelecido, devemos implementar numericamente um método para a solução das equações de KS. Um programa bastante utilizado é o SIESTA [26] (“*Spanish Initiative for Electronic Simulations With a Thousand of Atoms*”). Nele o cálculo das propriedades moleculares é feito expressando os orbitais de KS como combinação linear de funções de base centrada nos átomos

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\nu=1}^{\kappa} C_{\nu i} \phi_{\nu}. \quad (2.58)$$

Dentre as possíveis formas funcionais para as funções de base ϕ_{ν} , as mais comumente utilizadas são os orbitais do tipo Slater, funções gaussianas e funções de base numéricas. Logo, utilizando a expansão 2.58 nas equações de KS temos

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}\psi_i(\mathbf{r}) &= E_i \psi_i(\mathbf{r}) \\ \sum_{\mu} C_{\mu i} \hat{\mathcal{H}}\phi_{\mu}(\mathbf{r}) &= E_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu}. \end{aligned} \quad (2.59)$$

Se multiplicarmos por ϕ_{ν}^* e integramos sobre todo o espaço, podemos reescrever a equação 2.59 como

$$\sum_{\mu} \left[\int d^3r \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}}\phi_{\mu}(\mathbf{r}) - E_i \int d^3r \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \right] C_{\mu i} = 0 \quad (2.60)$$

e podemos escrever a equação 2.60 de forma matricial,

$$\sum_{\mu} (\mathcal{H}_{\nu\mu} - E_i S_{\nu\mu}) C_{\mu i} = 0. \quad (2.61)$$

Definimos aqui os elementos da matriz sobreposição (*overlap*) $S_{\nu\mu}$ como

$$S_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \phi_{\mu} \rangle = \int d^3r \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (2.62)$$

e $\mathcal{H}_{\nu\mu}$ como os elementos de matriz do hamiltoniano de KS dado por 2.40 calculado na base 2.58

$$\mathcal{H}_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu} | \mathcal{H}_{\nu\mu} | \phi_{\mu} \rangle = \int d^3r \phi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathcal{H}}\phi_{\mu}(\mathbf{r}). \quad (2.63)$$

O procedimento segue através da diagonalização, levando aos autovalores e autovetores, a partir dos quais uma nova densidade é obtida. Essa nova densidade define outro o hamiltoniano, novas matrizes são calculadas, e o ciclo continua de forma auto-consistente até que a convergência seja obtida.

2.5.1 Funções da Base

O SIESTA usa um procedimento em que o custo computacional escala linearmente com o tamanho do sistema. Para tal é necessário que as matrizes do hamiltoniano e de sobreposição seja esparsas (tenham muitos elementos iguais a zero). Para isso o SIESTA utiliza bases de orbitais que são estritamente confinados, ou seja, orbitais que são nulos a partir de um raio de corte r_c . O potencial de confinamento utilizado é

$$V(\mathbf{r}) = V_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (2.64)$$

que é aproximadamente contínuo até um raio r_i e diverge em r_c . A grande vantagem do potencial de confinamento é que o mesmo evita problemas de continuidade nas derivadas da pseudofunção de onda em r_c e garante o caráter local das funções de base. O raio de corte para cada função da base é definido por um único parâmetro ΔE_s (“*energy shift*”) que é definido como sendo o incremento de energia experimentada por cada orbital quando é confinado. Dessa maneira, o raio de corte é definido de forma independente e balanceada para cada função da base.

No SIESTA as bases de orbitais atômicos são definidos como sendo o produto de uma função radial numérica com uma função de harmônicos esféricos. Para um átomo localizado em \mathbf{R}_I :

$$\Phi_{lmn}(\mathbf{R}) = \phi_{ln}(\mathbf{r}_I) Y_{lm}(\mathbf{r}_I), \quad (2.65)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$. O momento angular (rotulado por ln) pode ser arbitrariamente grande e, em geral, existirão vários orbitais (rotulados por n) com a mesma dependência angular mas com dependência radial diferentes. Tais bases são chamadas de múltiplo- ζ .

A base mais simples é chamada de mínima ou ζ -único (*single- ζ*), e nela existe apenas uma função radial para cada l . Os cálculos com essa base podem ser realizados de forma rápida para muitos sistema e estimar relações qualitativas a respeito das ligações químicas, além de uma boa descrição das bandas de valência. Para cálculos mais precisos pode-se adicionar uma segunda função orbital para formar uma base duplo- ζ (DZ). Em certos casos, também é necessário introduzir uma flexibilização angular (função polarização) que é obtida adicionando camadas de momentos angulares mais altos do que as estritamente necessárias para descrever o átomo isolado. Tal processo é realizado por uma polarização perturbativa no hamiltoniano, ou seja, por meio de um campo elétrico uniforme. Juntando as funções DZ com as obtidas pelo processo de polarização obtem-se a base DZP, que é das mais utilizadas no SIESTA por apresentar excelentes resultados para a maioria dos sistemas.

2.5.2 Hamiltoniano Eletrônico

Em uma aproximação de pseudopotencial não local o hamiltoniano de KS de um elétron é dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.66)$$

onde \hat{T} é a energia cinética e $V_H(\mathbf{r})$, $V_{xc}(\mathbf{r})$, $V_I^{local}(\mathbf{r})$ e \hat{V}_I^{KB} são os potenciais de Hartree, troca e correção, a parte local do pseudopotencial e a parte não local do pseudopotencial, respectivamente.

Para eliminar o longo alcance de $V_I^{local}(\mathbf{r})$ podemos agrupar esse termo com o potencial V_I^{atom} criado pela densidade eletrônica n_i^{atom} construída a partir das densidades de valência dos átomos isolados. Vale ressaltar que como os orbitais atômicos são zero além do raio de corte, o potencial do “átomo-neutro” $V_I^{NA} = V_I^{local} + V_I^{atom}$ é também zero além desse raio. Definindo agora $\delta n(\mathbf{r})$ como a diferença entre a densidade auto-consistente $n(\mathbf{r})$ com a soma das densidades atômicas $n^{atom} = \sum_I n_i^{atom}$, pode-se calcular um potencial $\delta V(\mathbf{r})$ correspondente. O hamiltoniano 2.66 passa a ser:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA} + \delta V(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.67)$$

onde os dois primeiros termos são calculados por integrais de dois centros no espaço recíproco e tabelados como função da distância interatômica, e os outros termos envolvem potenciais que devem ser calculados numa rede tridimensional do espaço real.

3 Heteroestruturas grafeno-nitreto de boro sob pressão

There is plenty of room at the bottom.

Richard P. Feynman

3.1 Introdução

Um dos pontos chave em matéria condensada é compreender as transformações que levam à modulação das propriedades dos materiais ou a novos compostos. Um dos grandes protagonistas nessa área é o grafeno, alvo de intensa pesquisa desde sua síntese por esfoliação mecânica em 2004 [1]. Ele combina uma estrutura relativamente simples, formada basicamente por átomos de carbono em uma rede hexagonal caracterizada pelo parâmetro de rede $a = 2,49 \text{ \AA}$, com propriedades intrigantes, como o comportamento semimetálico com dispersão eletrônica linear em baixas energias, o que pode ser mapeado em um hamiltoniano de Dirac para férmions sem massa. Estruturas formadas por mais de uma camada de grafeno também oferecem interessantes possibilidades de modulação de propriedades. A bicamada, por exemplo, pode apresentar uma abertura de gap de energia como resultado da aplicação de um campo elétrico transversal, resultado decorrente de uma quebra de simetria entre camadas e de importância para aplicações em nanoeletrônica.

No contexto de manipulação nanométrica de materiais bidimensionais (2D), uma estratégia interessante é a aplicação de pressão através de experimentos de microscopia de força atômica (AFM) e subsequente caracterização por microscopia de força elétrica (EFM). Tais técnicas, empregadas no grupo do Prof. Bernardo R. A. Neves, do Departamento de Física (DF) da UFMG, aliadas a cálculos de primeiros princípios conduzidos pelo grupo de Estrutura Eletrônica, também do DF-UFMG, originaram duas interessantes propostas de novos materiais 2D. A primeira delas foi resultado da aplicação de pressão em bicamadas de grafeno. A caracterização por EFM mostrou uma dependência de injeção de carga com força aplicada que decaía monotonicamente, indicando uma transição metal-semicondutor. No modelo proposto, a aplicação de pressão em presença de moléculas de água presentes no ambiente e na ponta do microscópio era capaz de gerar radicais -OH que participavam do processo de reibridização entre as camadas de grafeno, diminuindo a pressão necessária no processo. O resultado final era uma nova estrutura 2D, o diamondol, mostrado na

Fig. 3-(a), que comporta-se como um semicondutor ferromagnético, como evidenciado na estrutura de bandas da Fig. 3-(b).

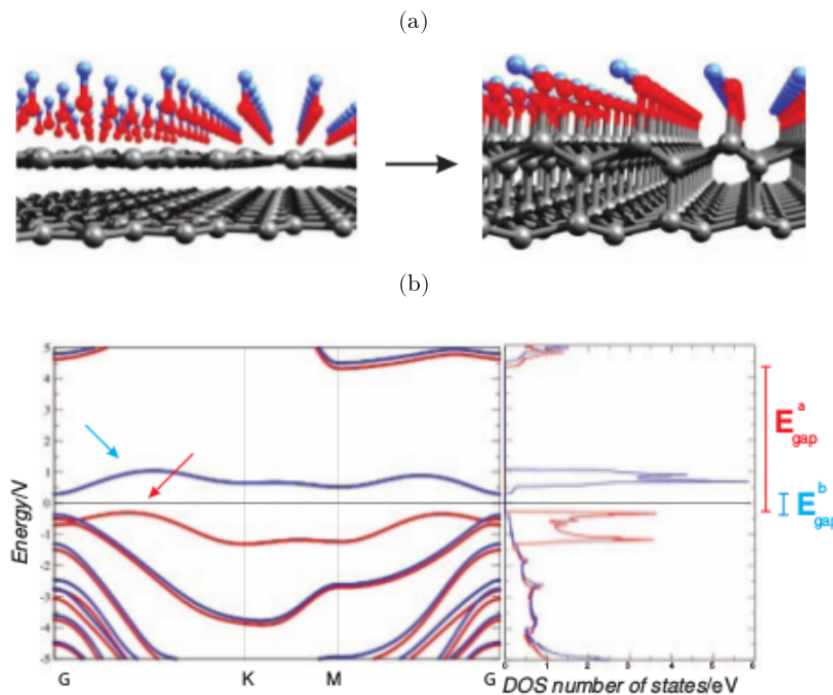


Figura 3 – Evolução da geometria (a) e estrutura de bandas (b) para o diamondol [7].

A segunda proposta foi resultado de experimentos análogos conduzidos em bicamadas de nitreto de boro hexagonal (BN), um material cuja monocamada é análoga ao grafeno, mas com a quebra de simetria de sítio levando à abertura de um gap de 5,2 eV. O BN tem sido usado como substrato plano para deposição de grafeno [27], e fenômenos físicos interessantes têm sido observados em tais amostras [28, 29]. A dependência da injeção de carga com a força mostrou-se dessa vez monotonicamente crescente, indicando a transição isolante-metal. Um modelo análogo de reestruturação geométrica, mostrado na Fig. 4-(a), foi capaz de explicar o experimento: a estrutura eletrônica, mostrada no diagrama de bandas da Fig. 4-(b) evidencia o caráter condutor do novo material, chamado de bonitrol. As bandas dispersivas que cruzam o nível de Fermi são oriundas da rede de ligações pendentes presentes na parte inferior da estrutura.

Nos dois casos, experimentos a temperaturas elevadas inibiam a observação da fenomenologia, comprovando a importância das moléculas adsorvidas para o processo de rehibridização de camadas.

O interesse crescente em heteroestruturas formadas pelo empilhamento de materiais 2D levanta questões pertinentes nesse contexto: Como devem se comportar heteroestruturas grafeno-hBN (h-BNC) sob pressão em experimentos análogos aos reportados acima? Materiais com propriedades distintas daquelas dos constituintes originais podem surgir? São essas perguntas que pretendemos responder neste capítulo. Começaremos pela descrição

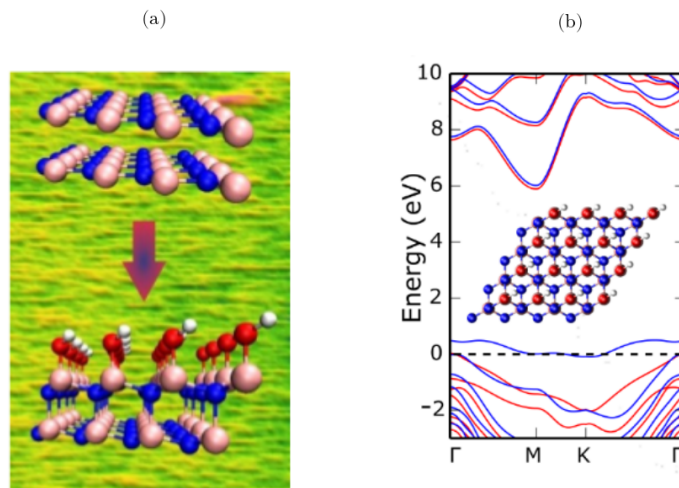


Figura 4 – Evolução da geometria (a) e estrutura de bandas (b) para o bonitrol [30].

dos fenômenos observados em laboratório, e em seguida discutiremos os modelos elaborados para as heteroestruturas grafeno-hBN, bicamadas de grafeno-bicamada de hBN. Finalmente, as propriedades eletrônicas dos compostos resultantes serão apresentadas.

3.2 Motivação experimental

Resultados experimentais obtidos pelo Laboratório de Nanoscopia da Universidade Federal de Minas Gerais, coordenado pelo professor Bernardo e pela professora Ana Paula da Universidade Federal de Ouro Preto, mostram que alterações das propriedades eletrônicas desses materiais sob pressão. Os experimentos são realizados pressionando amostras de grafeno sobre nitreto de boro com a ponta de um microscópio de força atômica. Em experimentos subsequentes de microscopia de força elétrica, a interação atrativa entre os flocos de BNC e a ponta alteram a frequência de oscilação. Assim sendo, essa variação $\Delta\omega$ pode ser relacionada diretamente com a quantidade de carga injetada.

O primeiro gráfico obtido é representado na Fig. 5 e mostra a diminuição da eficiência na injeção de carga com o aumento da força realizada sobre uma monocamada de grafeno sobre uma monocamada de BN. Isto indica que o material que antes apresentava comportamento metálico, passa a ter comportamento semicondutor. Ou seja, há uma modificação nas propriedades eletrônicas do BNC, sugerindo a formação de uma outra estrutura.

O segundo gráfico obtido é representado na Fig. 6 e dessa vez o mesmo experimento foi realizado para bicamadas de grafeno sobre bicamadas de BN. Nesse gráfico é possível observar que a partir de cerca de 180 nN a eficiência na injeção de carga começa a diminuir até um mínimo em 300 nN e, após esse mínimo, volta a aumentar. Esse comportamento no regime de altas pressões indica, novamente, a formação de um composto com propriedades

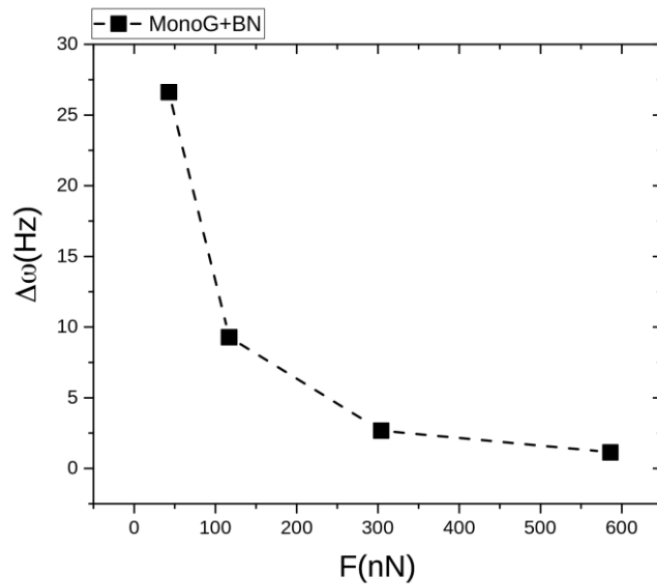


Figura 5 – Gráfico de variação de frequência (proporcional à carga) por força aplicada para monocamada de grafeno sobre monocamada de BN.

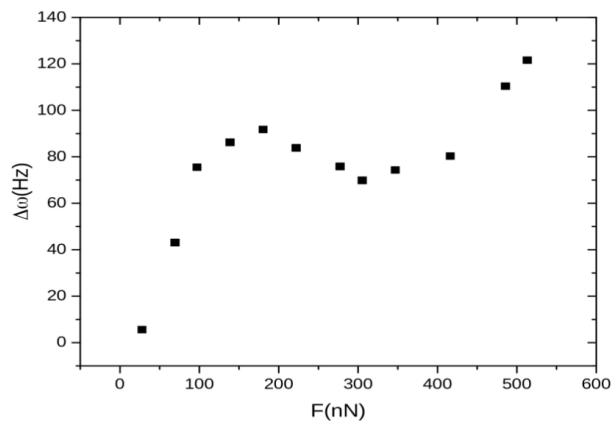


Figura 6 – Gráfico de variação de frequência (proporcional à carga) por força aplicada para bicamada de grafeno sobre bicamada de BN.

distintas da heteroestrutura original.

Nosso principal objetivo é elaborar modelos que expliquem esses experimentos, com foco na descrição de novos materiais que possivelmente são formados e são responsáveis pelo comportamento eletrônico observado a altas pressões.

3.3 Modelo

Para explicar o comportamento eletrônico observado experimentalmente propomos modelos de estruturas de grafeno e BN com diversos empilhamentos diferentes. Essas

estruturas foram relaxadas e caracterizadas pela determinação da estrutura de bandas. A seguir, descrevemos cada um dos modelos usados.

3.3.1 Heteroestrutura grafeno-hBN

Para as heteroestruturas formadas a partir da superposição de monocamadas, estudamos inicialmente os empilhamentos do tipo Aa e AB (bernal). Em seguida, estudamos estruturas em que as camadas estão giradas entre si em ângulos que formam padrões de Moiré. Esses padrões são formados quando há a sobreposição de duas estruturas similares com um ângulo relativo entre elas. A imposição de comensurabilidade define ângulos possíveis para a existência de superredes. Como exemplo, a Fig. 7 mostra os padrões de Moiré para uma bicamada de grafeno girada com ângulo $21,79^\circ$ e parâmetro de rede $a = 6,73 \text{ \AA}$. Consideramos em nossos modelos superredes grafeno-hBN com ângulos de $21,79^\circ$ e $13,17^\circ$, com parâmetros de rede $a = 6,73 \text{ \AA}$ e $a = 10,74 \text{ \AA}$, respectivamente. Tais geometrias são representadas na Fig. 8. Nela, as células foram replicadas para permitir a visualização dos padrões de Moiré. Ainda para esses modelos, duas configurações diferentes para os átomos de Boro e Nitrogênio foram levadas em conta: BNC e NBC, a segunda definida como a troca $B \leftrightarrow N$ na primeira.

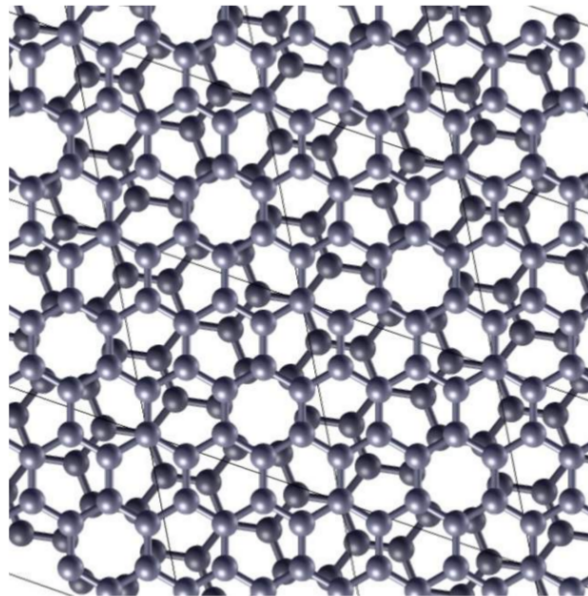


Figura 7 – Caso replicado para uma bicamada com $\theta = 21,79^\circ$. É possível verificar os padrões de Moiré como círculos formados pelos átomos das duas camadas. [31]

Obtivemos também as estruturas de bandas para essas estruturas iniciais para comparar os comportamentos antes e depois da aplicação da força. Os resultados são mostrados na Fig. 9. É possível observar que, de modo geral, as bandas são uma sobreposição do comportamento esperado para o grafeno e para o BN, mas há um pequeno gap nas estruturas em empilhamento Aa e AB. Isso é devido a uma quebra de simetria de sítio,

pois cada átomo da célula unitária do grafeno experimenta um potencial diferente devido à sua interação com átomos de boro e nitrogênio. Não há o surgimento desse gap nas estruturas giradas, já que os átomos de carbono têm a mesma probabilidade de ter um átomo de boro ou nitrogênio como primeiros vizinhos.

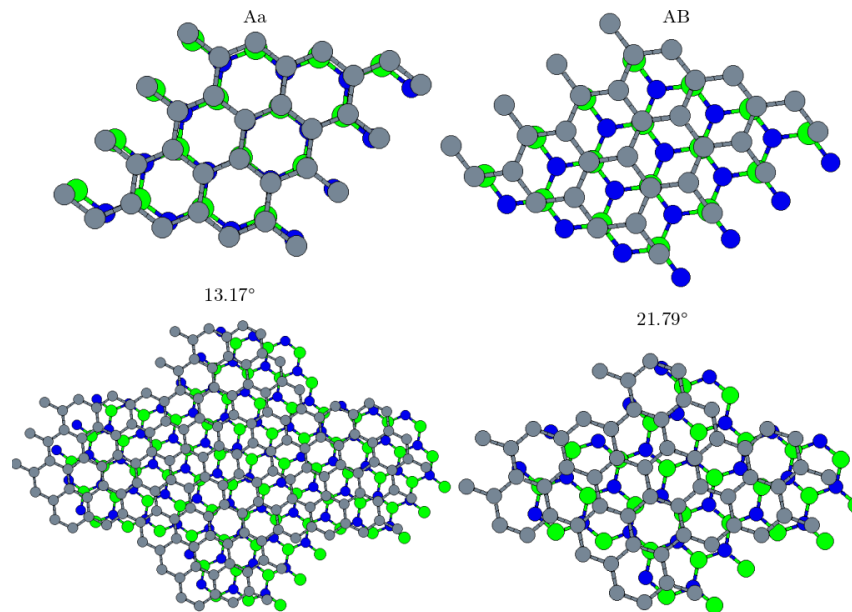


Figura 8 – Estruturas iniciais estudadas com célula unitária repetida.

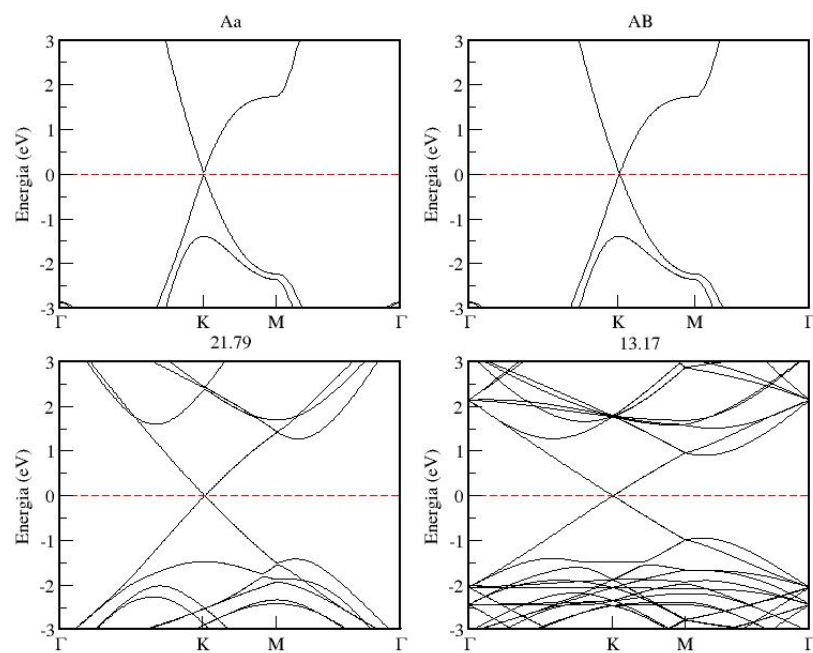


Figura 9 – Estruturas de bandas obtidas para as estruturas sem aplicação da força.

3.3.2 Heteroestrutura bicamada de grafeno-hBN

Para estudarmos a situação experimental na Fig. 6, propusemos estruturas em que as duas camadas de grafeno estão em um empilhamento AB entre si, e as camadas de BN com empilhamentos Aa e AB como mostra a Fig. 10. Obtivemos também as estruturas de bandas para tais configurações como mostra a Fig. 11. Observa-se nitidamente o comportamento parabólico que caracteriza as bandas da bicamada de grafeno próximo ao nível de Fermi.

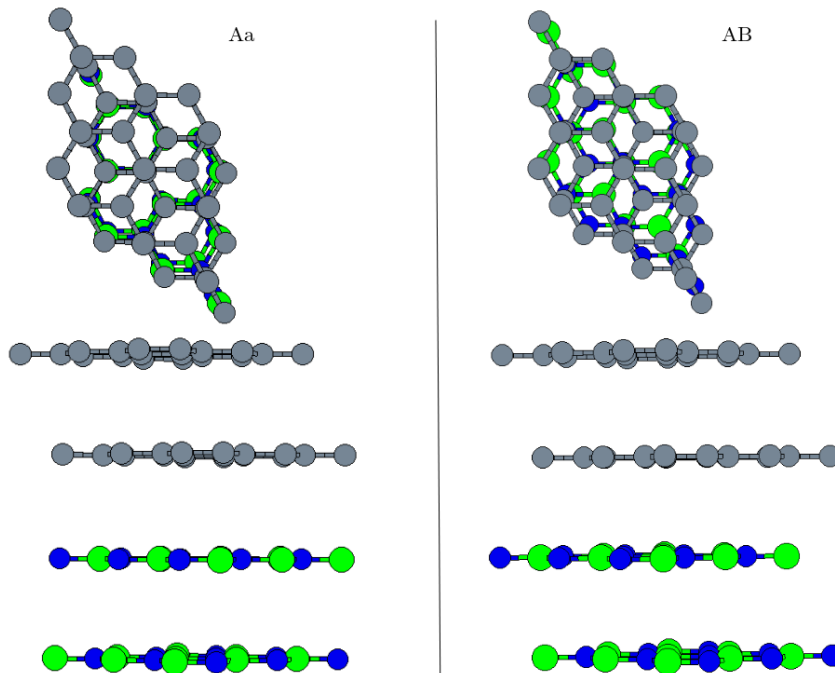


Figura 10 – Estruturas iniciais para os empilhamentos Aa (esquerda) e AB (direita).

3.3.3 Modelo para aplicação de pressão

Nas condições em que são feitos os experimentos, espera-se que haja uma cobertura das amostras com moléculas de água presentes na atmosfera. A própria ponta do microscópio pode apresentar tal camada de água em sua superfície. Em nosso modelo, propusemos, assim como foi feito no estudo do diamondol [7] e bonitrol [30], que grupos químicos -OH são formados durante o processo de aplicação de pressão e aproximação das camadas de grafeno e hBN. Como não é possível descrever teoricamente a reação desde seu início, incluímos nos nossos modelos os grupos -OH sobre os átomos de carbono da camada superior de cada estrutura. Esse grupos são colocados em átomos alternados, pois é esperado que essa seja a configuração mais estável no caso de um processo de rehibridização $sp^2 \rightarrow sp^3$.

Nesses modelos, a simulação da aplicação da pressão foi feita variando as distâncias entre as camadas, d_C , de 2,2 Å até 3,2 Å, e fixando o movimento no sentido z positivo dos

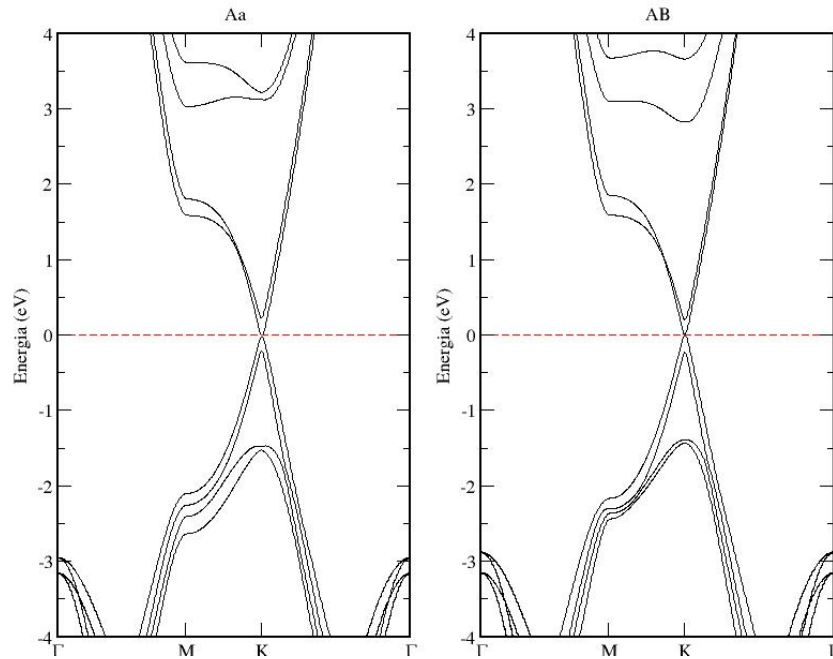


Figura 11 – Estruturas de bandas obtidas para as estruturas sem aplicação da força.

átomos de oxigênio nas camadas de grafeno superior, bem como o movimento no sentido z negativo nos átomos de boro e nitrogênio da camada inferior. Essas restrições agem como paredes duras que impedem que os átomos voltem às posições iniciais em distâncias maiores. Logo, quanto menor for a distância entre as camadas maior será a força sobre os átomos. A distância inicial entre os átomos de carbono e de oxigênio, d_{CO} , é de 1,5 Å, e a distância entre os átomos de oxigênio e hidrogênio é de 1,0 Å. A Fig. 12 ilustra o procedimento.

3.4 Parâmetros computacionais

Todos os cálculos foram realizados com um $MeshCutoff = 450 Ry$ e foram relaxados até que a força nos átomos fosse menor que $0,01 eV/\text{Å}$. As estruturas de bandas foram calculadas com um $KgridCutoff = 120 \text{ Å}$. O funcional para a energia de troca e correlação utilizado foi o GGA-PBE, com base DZP e pseudopotenciais de norma conservada por Troullier-Martins.

3.5 Resultados e Discussão

3.5.1 Heteroestrutura grafeno-hBN.

Os modelos mais simples para heteroestruturas grafeno-hBN são aqueles obtidos por um empilhamento AB ou Aa, uma vez que as células primitivas que os representa podem ser construídas com apenas dois átomos por camada. Na verdade, isso representa

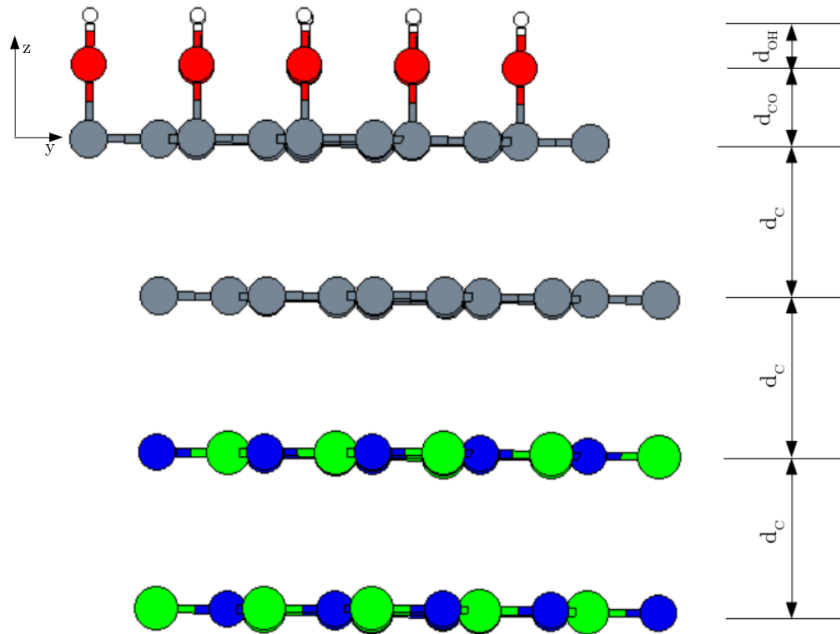


Figura 12 – Modelo para bicamada de grafeno sobre bicamada de hBN indicando as principais distâncias.

uma idealização do problema, pois a pequena diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e do BN (aproximadamente de 1,8% [32, 33]), se fosse levada em conta, levaria a uma superrede com parâmetro de rede $a = 140 \text{ \AA}$. Dentro dessa idealização, procuramos inicialmente entender como esses modelos se comportariam em condições de alta pressão que levassem a uma aproximação entre as camadas mediada pelos grupos químicos -OH. Dito de outra maneira, duas perguntas devem ser respondidas: Estruturas análogas ao diamondol podem ser estáveis? Se sim, suas propriedades eletrônicas podem explicar os resultados experimentais?

Para responder a primeira questão, realizamos cálculos de DFT de relaxação de geometria para heteroestruturas grafeno-hBN construídas em configuração tipo diamondol para os empilhamentos AB e Aa: grupos químicos -OH ligados a átomos de carbono em sítios alternados, e os átomos de carbono sem ligações com grupos químicos -OH ligados abaixo nos átomos de boro (nitrogênio). Assim, na camada de BN, átomos de nitrogênio (boro) ficam com uma ligação pendente. As estruturas, após as otimizações completas (sem restrição), podem ser vistas na Fig. 13. São mostradas geometrias que apresentam apenas menor energia em cada empilhamento, ambas correspondendo a ligações do tipo C-B. O parâmetro de rede convergido foi de $2,57 \text{ \AA}$ e $2,56 \text{ \AA}$ para os empilhamentos AB e Aa, respectivamente.

A tabela 1 mostra as diferenças de energia, ambas superiores a 1 eV por célula primitiva, em relação às outras configurações (ligação C-N entre as camadas). Nota-se também que o empilhamento AB resulta em uma estrutura mais estável por $1,21 \text{ eV}$. De forma geral, os cálculos sugerem que, se houver cobertura ideal de grupos -OH, as

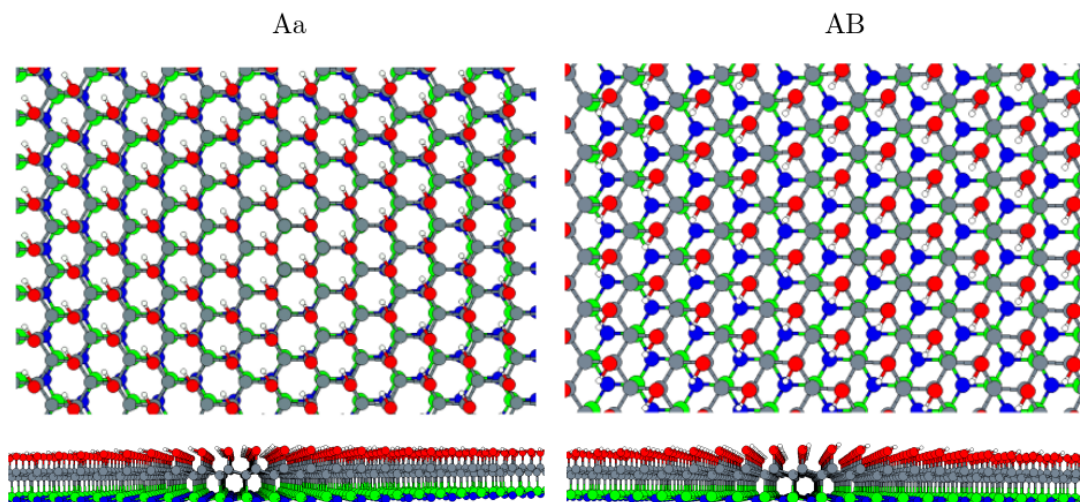


Figura 13 – Estruturas formadas para os empilhamentos Aa (esquerda) e AB (direita) após a aplicação da pressão. Esferas cinzas, azuis, vermelhas, brancas representam átomos de C,N,B,O e H.

Tabela 1 – Resumo dos principais resultados obtidos para Aa e AB.

Empilhamento	Aa		AB	
	h-BNC	h-NBC	h-BNC	h-NBC
Tipo				
Momento magnético (μ_B)	1	1	1	1
Energia Total (eV)	1,21	2,42	0	1,10

heteroestruturas podem ser estáveis mesmo após a aplicação da pressão.

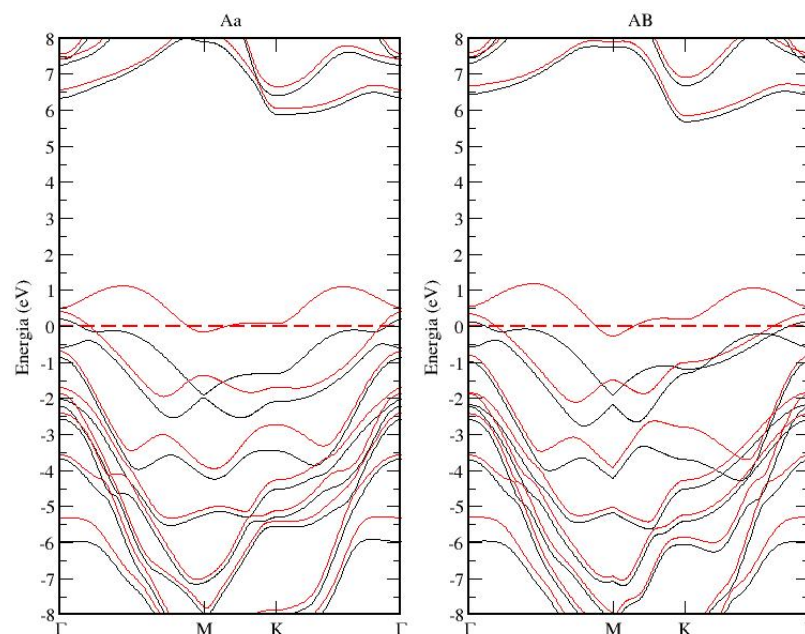


Figura 14 – Estruturas de bandas formadas para os empilhamentos Aa (esquerda) e AB (direita) em configuração tipo diamondol. O nível de Fermi é representado pela linha tracejada em 0 eV.

As propriedades eletrônicas dessas heteroestruturas foram determinadas por cálculos de estrutura de bandas, cujos resultados são mostrados na Fig. 14. Para ambas, não se observa um gap de energia. Há um momento magnético de $1 \mu_B$ associado a cada estrutura, e as bandas correspondentes a cada componente de spin são representadas na Fig 14 por cores diferentes. A ausência de gap implica que, se essas estruturas fossem formadas a partir da aplicação de pressão no experimento de AFM, a eficiência de injeção de carga deveria aumentar ou permanecer constante, indicando comportamento condutor.

Entretanto, o experimento sugere a formação de uma estrutura semicondutora. Isso motiva o estudo de outros modelos como as estruturas giradas descritas a seguir.

A Fig. 15 mostra os resultados de otimização de geometria para dois ângulos entre as camadas, $13,17^\circ$ e $21,79^\circ$. Como antes, as estruturas mostraram-se estáveis mesmo na ausência de restrição. No entanto, diferentemente do caso anterior, o processo de rehibridização ocorre de forma bastante irregular entre as camadas giradas, reflexo da irregularidade nas distâncias e ângulos entre átomos de camadas distintas induzidas pelo ângulo de giro.

Quanto ao comportamento eletrônico, a Fig. 16 mostra abertura de um gap de energia para as duas heteroestruturas obtidas: $1,10$ e $0,13$ eV para $21,79^\circ$ e $13,17^\circ$, respectivamente. As pequenas dispersões de algumas bandas, especificamente as que representam estados desocupados, são decorrência de irregularidades nas ligações químicas descrita anteriormente. De fato, aparecem mais ligações pendentes que agem como defeitos na estrutura, levando a estados eletrônicos mais localizados.

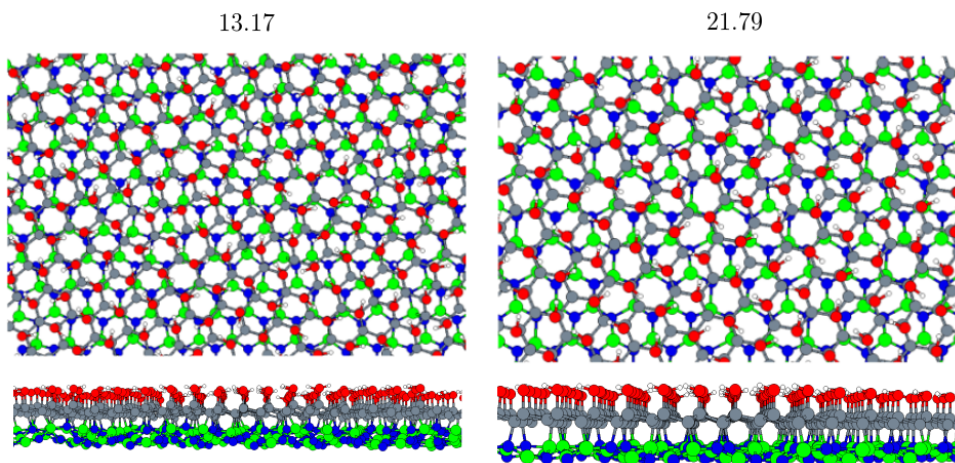


Figura 15 – Estruturas formadas para os ângulos de $13,17^\circ$ (esquerda) e $21,79^\circ$ (direita) após a aplicação da pressão.

Tal comportamento é compatível com o que é observado experimentalmente, uma vez que um material com um gap de energia da ordem dos obtidos apresentaria comportamento semicondutor e, conseqüentemente, baixa eficiência na injeção de carga. Logo nosso modelo indica que empilhamentos em que uma monocamada de grafeno está girada

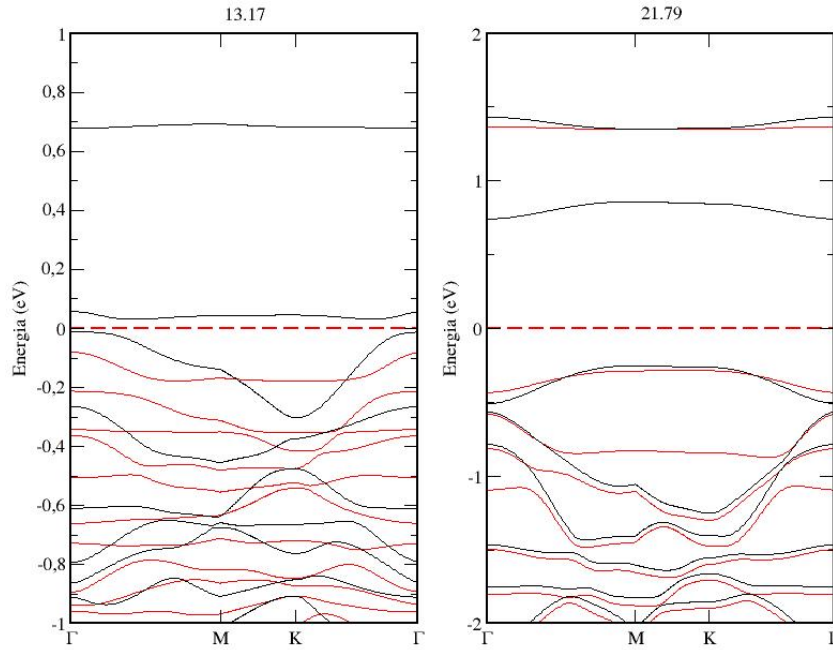


Figura 16 – Estruturas de bandas formadas para os ângulos 13,17 (esquerda) e 21,79° (direita) após a aplicação da pressão.

com relação a uma monocamada de BN com ângulos de 13,17° e 21,79° podem sofrer uma transição para uma fase semicondutora ao ser submetido à pressão, explicando os resultados mostrados no gráfico da Fig. 5. No experimento, não há um ângulo definido entre as camadas, uma vez que um material é simplesmente depositado sobre o outro. Por isso, acreditamos que os resultados para ângulos girados representem melhor a situação experimental que os resultados para 0 (AB) ou 60° (Aa).

3.5.2 Heteroestruturas bicamada de grafeno-hBN

Recapitulando a fenomenologia experimental para heteroestruturas formadas a partir da bicamada de grafeno sobre bicamada de BN, a Fig. 6 mostra um comportamento não monotônico: a eficiência de injeção de carga cresce até uma força de aproximadamente $180 nN$, depois decresce, sugerindo uma primeira transformação estrutural acompanhada de transição eletrônica. Ainda, a partir de uma força de aproximadamente $300 nN$, a eficiência na injeção de carga volta a aumentar, e esse comportamento é mantido até o final do experimento, o que é indício do surgimento de uma estrutura condutora.

Para estudarmos esse fenômeno, usamos um modelo baseado em uma bicamada de grafeno no empilhamento AB depositada sobre uma bicamada de BN no empilhamento Aa. Sobre essa camada de grafeno superior, grupos químicos -OH foram posicionados próximos aos átomos de carbono em sítios alternados, como na estrutura do diamondol. O protocolo para aplicação da pressão foi então usado, construindo geometrias com distâncias d entre as camadas variando de 2,3 a 3,1 Å em passos de 0,1 Å. Restrições foram impostas sobre

as coordenadas z (eixo vertical) dos átomos de oxigênio, que ficaram impossibilitados de irem a valores maiores que os inicialmente fixados, e sobre as coordenadas z dos átomos da camada inferior de BN, impossibilitando-os de irem a valores menores que os iniciais.

Resultados típicos da relaxação estrutural são mostrados na Fig. 17. Para $3,2 \text{ \AA} \leq d_C \leq 3,0 \text{ \AA}$, não foram observadas rehibridizações e as camadas que não continham grupos -OH continuaram planas. No entanto, para $2,9 \text{ \AA} \leq d_C \leq 2,6 \text{ \AA}$, constatou-se a formação do diamondol sobre uma bicamada de BN. Continuando o processo, para $2,5 \text{ \AA} \leq d_C \leq 2,2 \text{ \AA}$, uma camada de BN liga-se ao diamondol, deixando apenas a camada de BN inferior com rehibridização sp^2 .

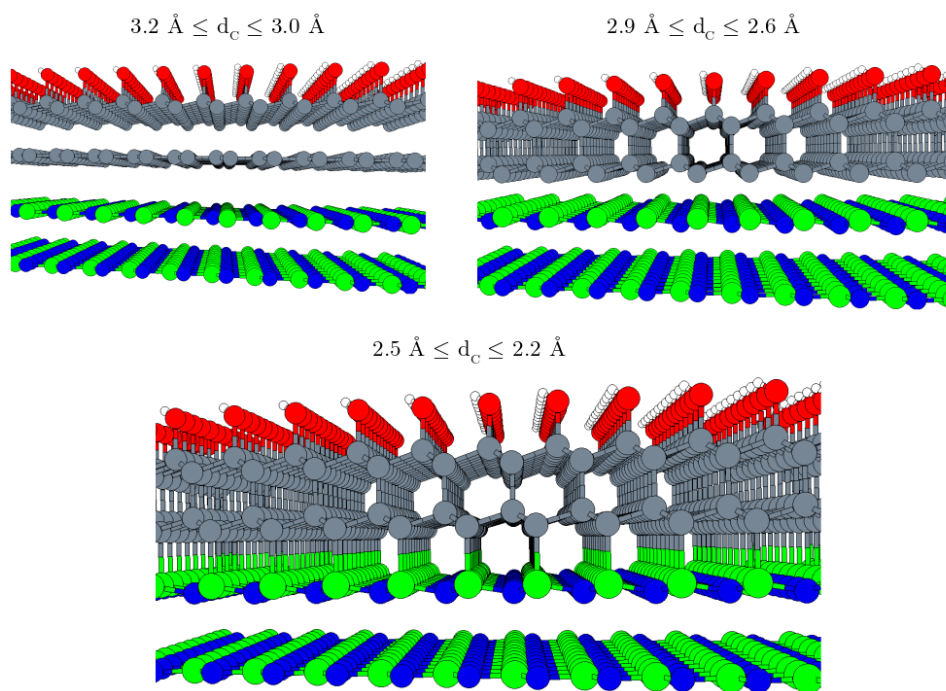


Figura 17 – Estruturas formadas para as diversas distâncias (em \AA) entre as camadas para o empilhamento Aa.

Como a estrutura eletrônica é modulada por essas transformações estruturais? A Fig. 18 responde a essa questão, mostrando três estruturas de bandas: em (a) vemos o caso da bicamada de grafeno pura (sem -OH) sobre a bicamada de hBN, um sistema com gap nulo; em (b), é mostrado o caso correspondente à relaxação sem restrição do diamondol sobre bicamada de hBN, obtido a partir da geometria com $d = 2,8 \text{ \AA}$, evidenciando uma transição condutor-semicondutor com gap de energia de $1,1 \text{ eV}$. Em (c), a estrutura de bandas da geometria inicialmente com $d = 2,3 \text{ \AA}$, agora completamente relaxada sem restrições, revela o fechamento do gap com a ligação da primeira camada de hBN, transformando o sistema em um condutor.

Logo concluímos que a sequência de transformações estruturais é capaz de explicar a fenomenologia a altas pressões: passa-se de um sistema condutor a um sistema semicondutor

através da formação de um diamondol; em seguida, uma nova rehibridização leva ao fechamento do gap de energia, produzindo uma heteroestrutura condutora.

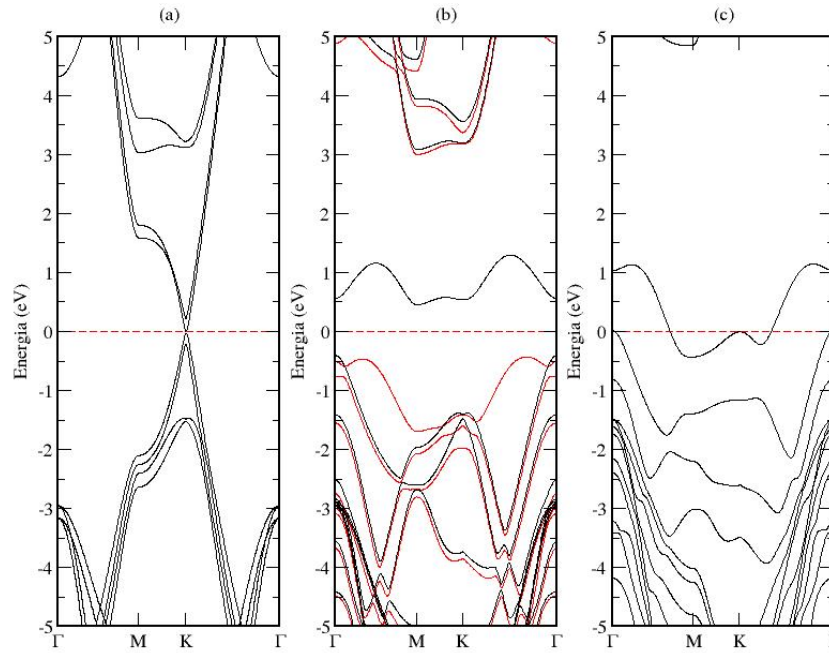


Figura 18 – Estruturas de bandas formadas para os empilhamentos Aa para várias distâncias entre as camadas (em Å).

Mencionamos que o caso da bicamada de BN no empilhamento AB também foi considerado. Para ele, observamos a formação do diamondol sobre a bicamada de BN para $2,8 \text{ \AA} \leq d_C \leq 2,2 \text{ \AA}$. Acima de $2,8 \text{ \AA}$, as camadas continuaram planas como mostra a Fig. 19. A Fig. 20 mostra a estrutura de bandas para três situação selecionadas: sistema puro (a), diamondol sobre bicamada de BN (b) obtido a partir da geometria com $d=2,8 \text{ \AA}$ e geometria a partir de $d=2,3 \text{ \AA}$ (c), todas completamente relaxadas. Nota-se um fechamento do gap na estrutura de bandas (c) mesmo sem a ligação da primeira camada de BN. No entanto, verificamos que a pressão associada a esse valor de d ($2,3 \text{ \AA}$) excede o valor esperado experimentalmente (entre 10 e 20 GPa).

3.6 Considerações finais

Buscou-se através de cálculos de primeiros princípios encontrar heteroestruturas de grafeno sobre nitreto de boro hexagonal que pudessem explicar uma transição metal-semicondutora que foi observada em um experimento de microscopia de força atômica. Através de empilhamentos não convencionais, utilizando os padrões de Moiré, obtivemos duas estruturas que apresentam um gaps de energia, e que podem explicar a fenomenologia observada nos experimentos. Estudou-se também transições eletrônicas sofridas por heteroestruturas de bicamada de grafeno sobre bicamada de BN, visto que esse composto

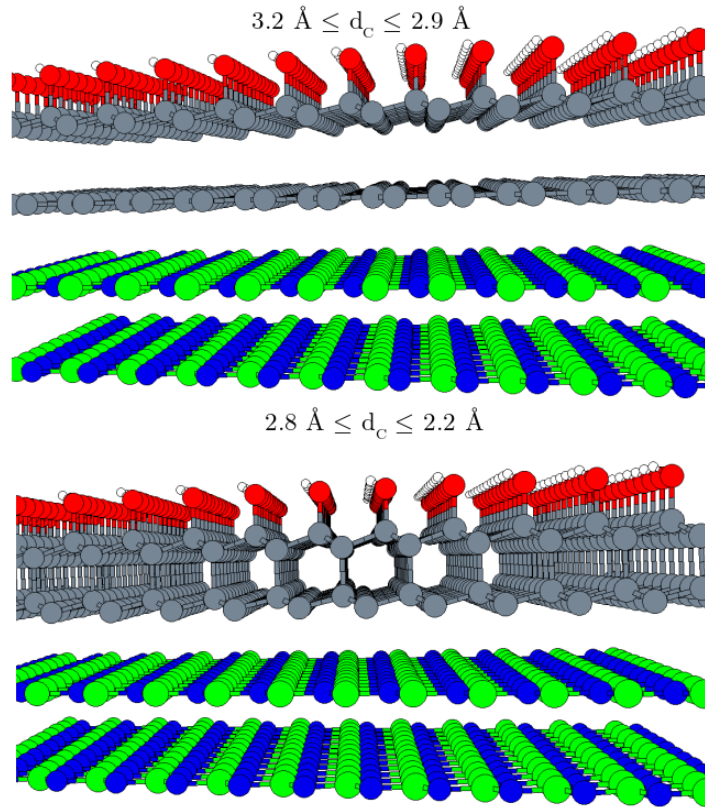


Figura 19 – Estruturas formadas para as diversas distâncias (em Å) entre as camadas para o empilhamento AB.

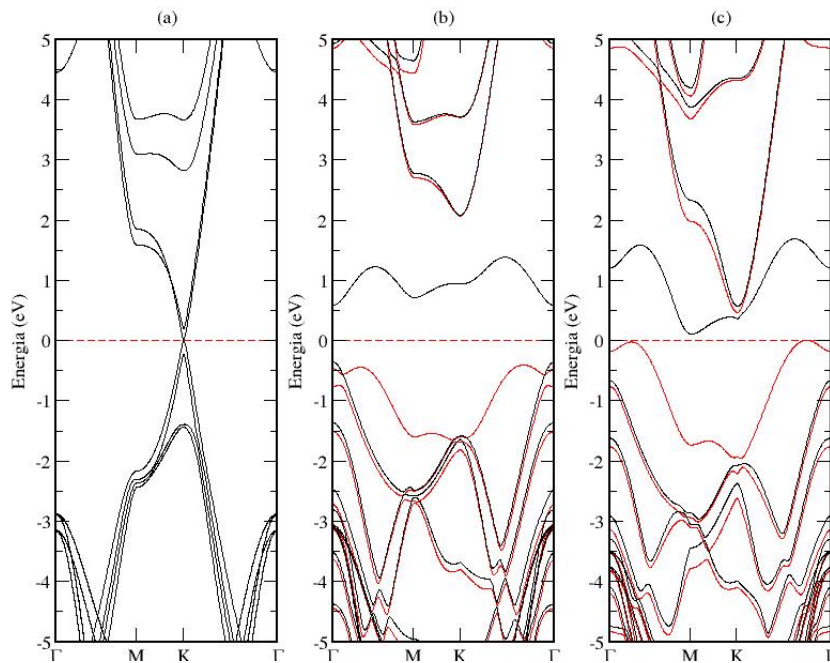


Figura 20 – Estruturas formadas para a estrutura pura (a), diamondol sobre BN com $d = 2,8 \text{ \AA}$ (b) e diamondol sobre BN com $d = 2,3 \text{ \AA}$ (c).

apresenta no regime de altas pressões uma transição condutor-semicondutor e depois outra transição semicondutor-condutor. Nossos resultados indicam que para estruturas com

empilhamento Aa entre a bicamada de BN, a primeira transição é devido à formação de um diamondol sobre a bicamada de hBN, o que leva a um gap de aproximadamente 1,1 eV. Logo após ocorre a ligação entre a camada superior de hBN com o diamondol, gerando uma estrutura com comportamento condutor, o que explica o comportamento experimental.

Este trabalho, feito em colaboração com o laboratório de Nanoscopia da UFMG, sugere que mais investigações são necessárias para se caracterizar essas estruturas, que têm grande interesse científico e tecnológico. Além da caracterização eletrônica e estrutural, propomos a caracterização ótica desses materiais, um estudo detalhado da dispersão de fônons, e estudos de estabilidade estrutural através de cálculos de dinâmica molecular.

4 Transformações estruturais em grafeno multicamada sob pressão

*“Mas o que pesa no Norte,
pela Lei da Gravidade,
isso Newton já sabia,
caí no Sul, grande cidade...”*

Belchior

4.1 Introdução

Filmes finos de diamante são materiais de extremo interesse da ciência de materiais, com aplicações que vão de supercondutividade a biossensores [34–37]. Entretanto, diamantes não tendem a apresentar uma fase bidimensional estável, devido principalmente a sua estrutura tetraédrica. Apesar disso, evidências experimentais da formação de estruturas semelhantes ao diamante bidimensionais foram obtidas pelo Laboratório de Espectroscopia, coordenado pelo professor Luiz Gustavo Cançado. Em um primeiro trabalho [6], uma bicamada de grafeno depositada sobre um substrato de teflon foi submetida a pressões da ordem de 10 a 20 GPa em uma câmara, onde o meio transmissor de pressão era a água. Os resultados indicaram o aparecimento de domínios nos quais a hibridização sp^3 , característica do diamante, era predominante. Para explicá-los, um modelo semelhante ao diamondol, descrito no capítulo anterior, foi adotado. Basicamente, um processo de rehibridização ocorria quando as duas camadas de grafeno ligavam-se uma à outra em uma transformação facilitada pela presença de grupos químicos -OH ou -H na superfície superior da bicamada. O assim formado diamondol, ou diamondeno, foi caracterizado por meio de cálculos de primeiros princípios como um semicondutor ferromagnético com gap de energia de 0,6 eV.

Em um segundo trabalho, cujas análises estão em andamento, experimentos semelhantes foram realizados em multicamadas de grafeno (predominantemente três e quatro) colocadas na câmara de pressão, desta vez sem a presença do substrato de teflon. Após a aplicação da pressão, as medidas de Raman indicaram novamente a existência de domínios sp^3 permanentes na amostra.

Neste subprojeto, investigaremos as transformações estruturais das multicamadas de grafeno nas condições experimentais, isto é, sob efeito da pressão e na presença de grupos químicos oriundos do meio aquoso nas partes superior e inferior da amostra. Estudaremos

sistemas com três e quatro camadas de grafeno, e descreveremos também as propriedades eletrônicas dos compostos rehibridizados. A seguir discutiremos os modelos empregados nos cálculos.

4.2 Modelos

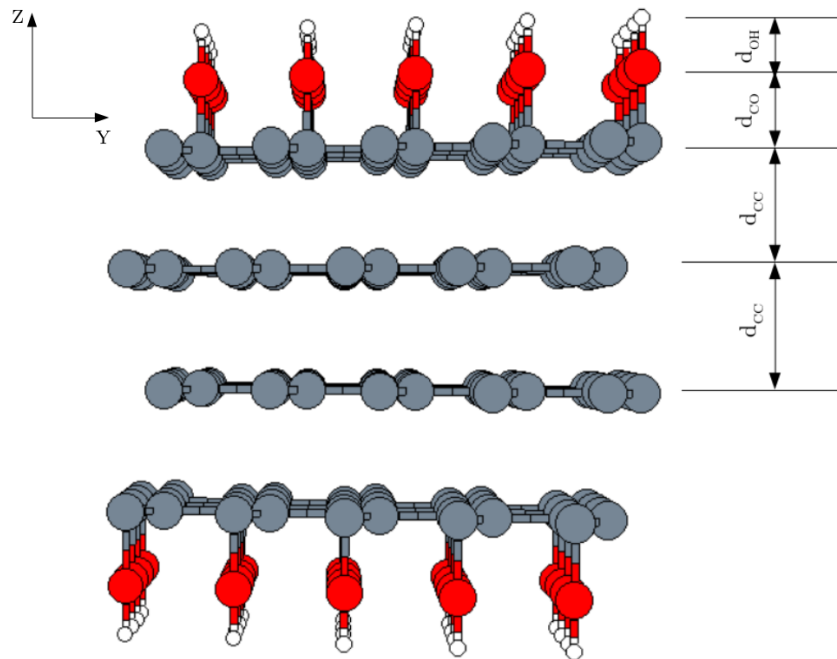


Figura 21 – Estrutura inicial para quatro camadas de grafeno indicando as principais distâncias. Círculos cinzas, vermelhos e brancos representam, respectivamente, os átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio.

4.3 Parâmetros computacionais

Todos os cálculos foram realizados com um $MeshCutoff = 450 Ry$ e foram relaxados até que a força nos átomos fosse menor que $0,01 eV/\text{Å}$. As estruturas de bandas foram calculadas com um $KgridCutoff = 120 \text{ Å}$. O funcional para a energia de troca e correlação utilizado foi o GGA-PBE, com base DZP e pseudopotenciais de norma conservada por Trouiller-Martins. A seguir discutiremos os principais resultados obtidos pelo modelo.

4.4 Resultados dos modelos e discussão

Em primeiro lugar, aplicamos a metodologia teórica descrita ao estudo da tricamada de grafeno sob pressão. Realizamos cálculos de relaxação de geometria para a tricamada em equilíbrio sem restrições ($d_{CC} = 3,4 \text{ Å}$) e para a tricamada na presença de grupos

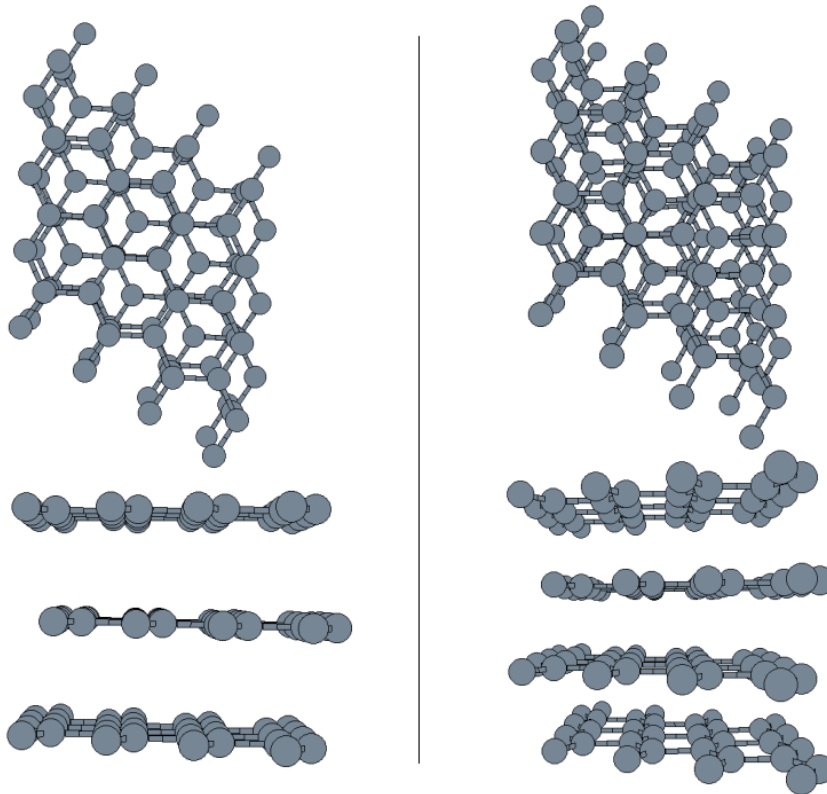


Figura 22 – Visão superior e frontal para três (lado esquerdo) e quatro (lado direito) camadas de grafeno.

químicos -OH com distâncias iniciais d_{CC} varrendo de 3,1 Å a 2,3 Å, com passo de 0,1 Å. A Fig. 23, no lado esquerdo, mostra as estruturas iniciais das células com a restrição. Na mesma figura, à direita, são mostrados os resultados da otimização das geometrias e os valores de pressão.

Como esperado, a pressão aumenta à medida que a distância d_{CC} diminui. Para $d=2,8$ Å seu valor é 13,44 *GPa*. Para $d=2,7$ Å, as três camadas encontram-se na hibridização sp^3 . É importante notar que o valor da pressão de transição obtido está em ótimo acordo com o valor experimental, que é entre 10 *GPa* e 20 *GPa*. As modificações estruturais apresentadas são acompanhadas de uma drástica mudança nas propriedades eletrônicas. A Fig. 24 mostra os diagramas de estrutura de bandas para a tricamada pura (a), ou seja, sem -OH e para a geometria obtida a partir da célula com d_{CC} inicial igual a 2,7 Å (b) após uma completa relaxação estrutural (sem restrições). Como esperado, o diagrama para a tricamada sem -OH (a) evidencia, próximo ao nível de Fermi, a aproximação entre 3 bandas de valência e 3 bandas de condução, levando a um gap de energia nulo. Para a geometria rehibridizada, um gap de energia de 4,0 eV (dentro da aproximação GGA) é aberto. Esse valor de gap é bem próximo do valor para o diamante em sua forma “bulk” - a estrutura de bandas desse material é mostrada na Fig. 24-(c) para fins de comparação.

Conduzimos cálculos semelhantes para o sistema de quatro camadas. Os cálculos

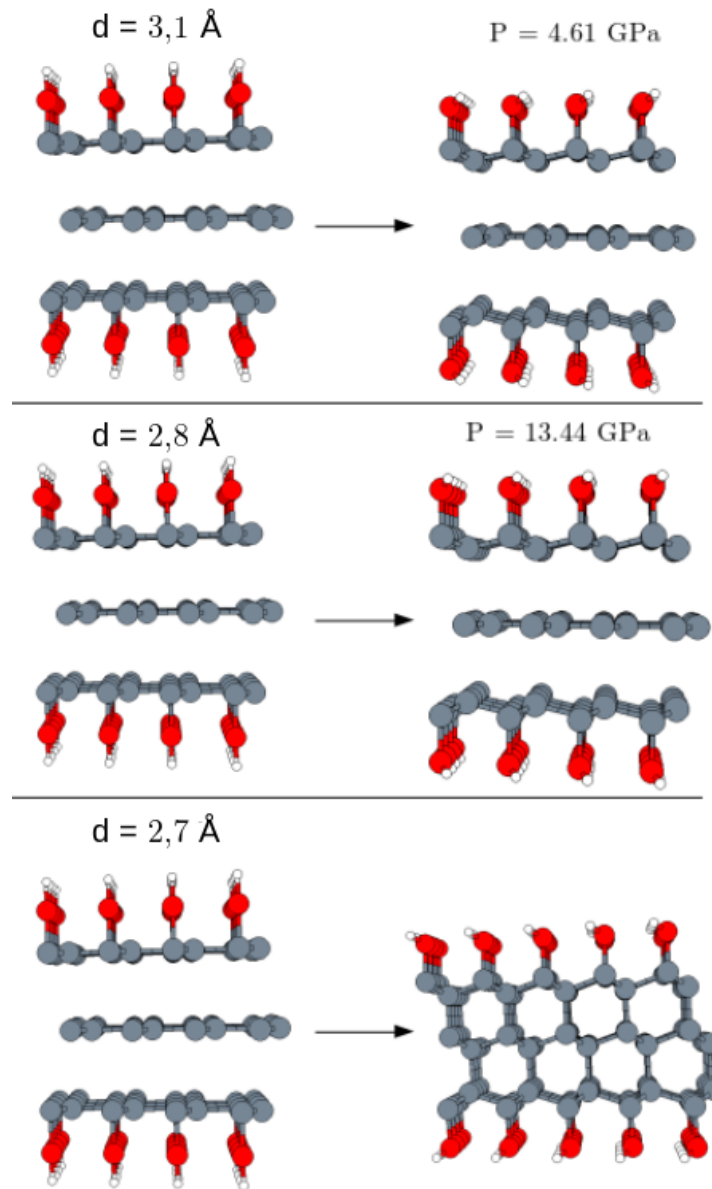


Figura 23 – Estruturas iniciais (esquerda) com as respectivas distâncias e a estrutura final obtida (direita) com as respectivas pressões para tricamada.

foram feitos para distâncias d_{CC} variando em passos de $0,1 \text{ \AA}$, começando em $d_{CC} = 3,1 \text{ \AA}$ e terminando em $2,3 \text{ \AA}$, como antes. Observamos que para $d_{CC} = 3,0 \text{ \AA}$, estruturas que apresentam ligações entre as camadas começam a surgir. Porém, uma estrutura completamente sp^3 aparece apenas a partir de $d_{CC} = 2,8 \text{ \AA}$. A Fig. 25 ilustra algumas configurações do processo de otimização para essa distância.

Observa-se que, devido ao empilhamento ABAB inicial, a formação do nanodiamante ocorre em etapas. Em primeiro lugar, ocorre a ligação entre as duas camadas superiores e entre as duas camadas inferiores, gerando duas estruturas do tipo diamondol não ligadas entre si. Em seguida, ocorre um “deslizamento” entre os compostos diamondol fazendo com que eles se liguem, formando uma única estrutura covalente caracterizada por ligações

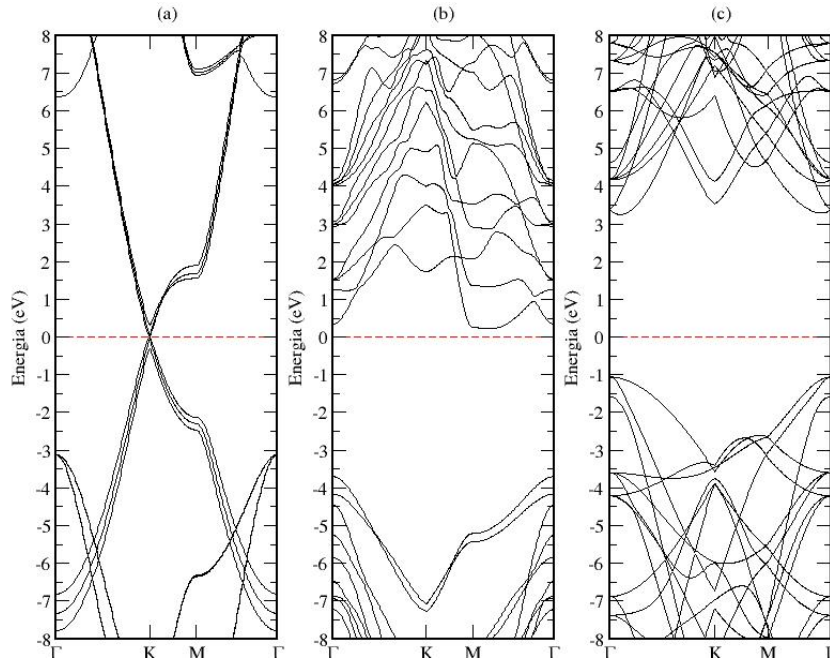


Figura 24 – Bandas de energia (eV) para tricamada pura (a), tricamada após a relaxação (b) e para o bulk (c) do diamante.

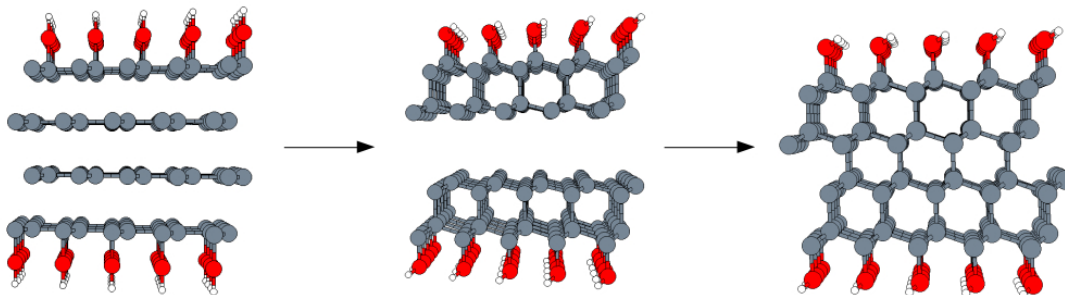


Figura 25 – Algumas das configurações obtidas através do processo de otimização para quatro camadas de grafeno até a estrutura final.

tipo sp^3 entre os átomos de carbono. Na natureza, o empilhamento do diamante é da forma ABC. Assim, entende-se que o deslizamento entre os compostos diamondol tende a levar a configuração inicial ABAB a uma estrutura final tipo ABCA.

É importante notar que o protocolo empregado não permite determinar uma pressão de transição neste caso. Isso ocorre porque a formação de estruturas intermediárias, como os dois compostos do tipo diamondol, destrói a relação dxP , impedindo o mapeamento de distâncias em pressão usado no problema de tricamada.

Novamente, modificações estruturais são acompanhadas de transições eletrônicas importantes. A Fig. 26 mostra a estrutura de bandas para o sistema de quatro camadas puro (a), ou seja, sem o -OH e para o nanodiamante completamente relaxado (b), isto é, sem restrição. Nesse último é aberto um gap de 4,11 eV, e as características gerais são

bem parecidas com aquelas da tricamada. A estrutura de bandas do “bulk” do diamante é representado na Fig. 26-(c) para efeitos de comparação.

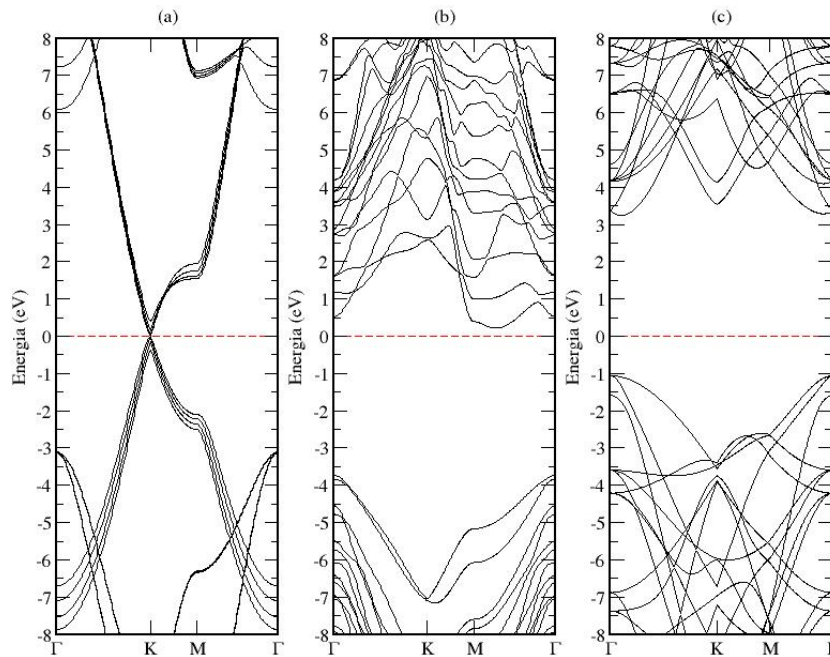


Figura 26 – Bandas de energia (eV) para quatro camadas pura (a), quatro camadas após a relaxação (b) e para o bulk (c) do diamante.

Tendo determinado da formação desses nanodiamantes, estudaremos no próximo capítulo uma possível aplicação para eles, relacionada à formação de defeitos nas estruturas.

4.5 Conclusão

Buscamos nesse trabalho estudar a formação de uma estrutura tipo diamante bidimensional partir de multicamadas de grafeno sob pressão. Propusemos que esses nanodiamantes podem ser obtidos a partir de três e quatro camadas de grafeno em empilhamentos ABA e ABAB, respectivamente. Obtivemos essas estruturas através de um método para simular a pressão hidrostática sofrida pelas multicamadas que se resume em realizar uma série de cálculos variando as distâncias entre as camadas e impondo restrições no movimentos dos átomos. Tais estruturas apresentam um grande gap de energia, 4,00 e 4,11 eV, para três e quatro camadas, respectivamente, que é uma característica do diamante bulk (gap de 4,50 eV). Para três camadas de grafeno foi possível ainda estimar a pressão necessária para tal transição, e obtivemos o valor de 13,44 GPa, que tem é da mesma ordem da pressão de transição empregados em experimentos em sistemas análogos [6]. Para quatro camadas não foi possível estimar a pressão de transição devido à formação de estruturas intermediárias.

De modo geral, os resultados indicam que é possível que no experimento ocorra a transição entre três e quatro camadas de grafeno para um nanodiamante.

5 Centro de Vacância-Nitrogênio

*O mais competente não discute,
domina a sua ciência e cala-se.*

Voltaire

5.1 Introdução

Como visto no capítulo 4, nanodiamantes por si só já atraem grande atenção na ciência dos materiais por suas propriedades peculiares e suas possíveis aplicações [34,38–41]. Entretanto, há um defeito em diamantes que também é alvo de intensa pesquisa. Tal defeito é comumente chamado de centro de vacância-nitrogênio (NV), encontra-se no interior da estrutura do diamante e é formado por um átomo de nitrogênio e uma vacância adjacente ao mesmo, como mostra a Fig. 27.

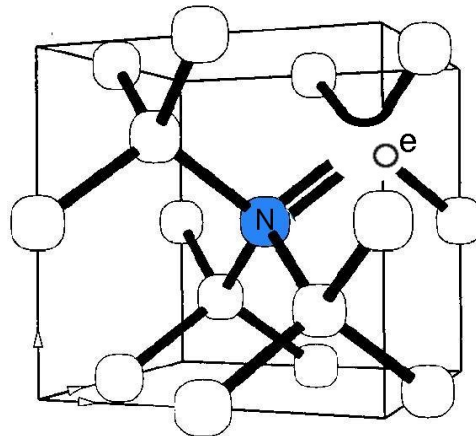


Figura 27 – Representação do centro de vacância-nitrogênio [42]

O estudo desse defeito no diamante tem sido realizado há muitas décadas, desde os trabalhos pioneiros em 1965 de du Preez [43], Clark & Norris em 1971 [44], Davies em 1974 [45] e Davies & Hammer em 1975 [46]. Entretanto com o aumento do interesse em materiais bidimensionais, o centro NV tende a voltar a ter grande destaque devido ao seu potencial de aplicação em quase todo o espectro da física dos materiais, indo de biossensores à informação quântica [47–49]. Em particular, sensores baseados nos diamantes com defeito NV podem detectar campos magnéticos de alguns nanoteslas, o que é fundamental para a obtenção de imagens de tecidos biológicos por ressonância magnética. Nesse contexto, seria importante a estabilização do defeito próximo à superfície, diminuindo a distância entre o sensor e objeto. Isso nos motiva a estudar tais defeitos nos nanodiamantes 2D.

Assim, buscamos neste trabalho estudar as propriedades do centro NV nos nanodiamantes obtidos através de multicamadas de grafeno sob pressão. Vamos comparar suas propriedades estruturais e eletrônicas com aqueles do centro NV encontrando no material 3D. Estudaremos esse defeito em nanodiamantes formados a partir de três e quatro camadas de grafeno com terminações de grupos químicos como -H, semelhantes às estruturas descritas no capítulo anterior.

5.2 Caracterização do defeito

Como mencionado na seção 5.1, o centro de NV é um defeito muito comum em diamantes e que pode ser obtido por diversos métodos experimentais, como através de irradiação de alta energia e aquecimento a altas temperaturas [50,51]. A estrutura eletrônica do centro NV é caracterizada basicamente por seis elétrons, dos quais dois são fornecidos pelo nitrogênio e três pelas ligações faltantes dos átomos de carbonos ao redor da vacância. O sexto elétron é fornecido por um doador da rede (geralmente um nitrogênio) tornando o estado de carga do defeito NV^- . Há também outros estados de carga, NV^0 , que não apresenta as mesmas propriedades óticas do NV^- , portanto não goza do mesmo potencial de aplicabilidade.

O grande interesse no NV^- é decorre de suas propriedades de fotoluminescência e do seu momento magnético não nulo, tornando assim possível a manipulação do mesmo através de campos magnéticos e elétricos [52,53]. Os princípios básicos das propriedades óticas do centro de NV podem ser explicados por três níveis eletrônicos [54]: o estado fundamental $|g\rangle$ e um estado excitado $|e\rangle$, que são tripletos de spin ($S = 1$) e que se subdividem em três níveis com $m_s = \pm 1$ e $m_s = 0$; e um estado metaestável $|s\rangle$, que é um singlete. Por simplicidade a Fig. 28 representa um diagrama de níveis de energia (desconsiderando qualquer elemento não essencial) que representa o centro de NV.

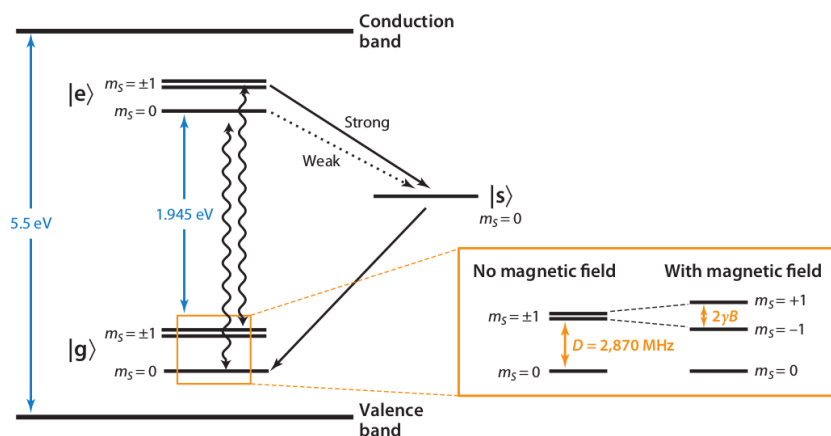


Figura 28 – Representação dos níveis de energia do centro NV [54].

5.2.1 Propriedades óticas

O estado de carga NV^- exibe polarização de spin que pode ser óticamente induzida. A transição entre o estado fundamental para o estado excitado $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$, está associada com um comprimento de onda de 638 nm (1.945 eV). As excitações óticas conservam o estado de spin, mas há uma probabilidade dos estados $|e, \pm 1\rangle$ decaírem de forma não radioativa para o estado metaestável $|S, 0\rangle$. Desta forma, por alguns instantes de tempo durante a relaxação vibracional dos íons, que ocorre depois da excitação ótica, é possível que a componente de spin (m_s) mude com um custo de energia muito baixo ou quase nenhum. É importante notar que o estado $|e, 0\rangle$ também pode decair para o estado metaestável, entretanto a taxa com que isso ocorre é menor. Essa diferença entre as taxas de decaimento entre as componentes de spin causa o fenômeno da polarização de spin nas transições óticas.

5.2.2 Hamiltoniano de Spin

A descrição das interações do spin pode ser obtida através da análise do Hamiltoniano para um tripleto, que foi derivado por Jelezko et al. [55] e Jarmola et al. [56], e pode ser escrito de forma generalizada [54]

$$\frac{\mathcal{H}}{\hbar} = D \left(S_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + \epsilon_z E_z \left(S_z^2 - \frac{2}{3} \right) + \epsilon_{xy} \left[E_x (S_x S_y + S_y S_x) + E_y (S_x^2 + S_y^2) \right] \quad (5.1)$$

onde $D = 2,87\text{ GHz}$ é a constante de separação de campo zero, γ é a constante giromagnética do elétron, ϵ_z e ϵ_{xy} são as constantes de acoplamento do campo elétrico na direção z (por convenção a direção z é tomara como paralela a direção do defeito) e perpendicular ao defeito, respectivamente. \mathbf{S} , S_x , S_y , S_z são o tensor de spin, a componente x , y e z do spin, respectivamente, \mathbf{B} é o vetor campo magnético e E_x , E_y , E_z são as componentes x , y e z do campo elétrico.

Na ausência de campos externos, a constante de separação de campo zero D é responsável por abrir a degenerescência entre os subníveis de spin para $m_s = \pm 1$ e $m_s = 0$, tornando $m_s = 0$ o estado de menor energia e os subníveis $m_s = \pm 1$ degenerados. Fatores externos como pressão e temperatura influenciam diretamente em D [57], possibilitando a utilização do centro NV como um sensor operando na nanoescala. A influência do campo \mathbf{B} , como indicado na Fig. 28, é fundamental nas aplicações do centro NV em imagens por ressonância magnética.

5.3 Modelo

Começamos o nosso trabalho pela investigação da estabilidade do defeito em nanodiamantes. Utilizando as estruturas obtidas no capítulo 4, estudamos três posições

diferentes para o defeito, onde rotulamos por (001A), (001B) e (111) como pode ser visto nas Figs. 29 e 30 para três e quatro camadas, respectivamente.

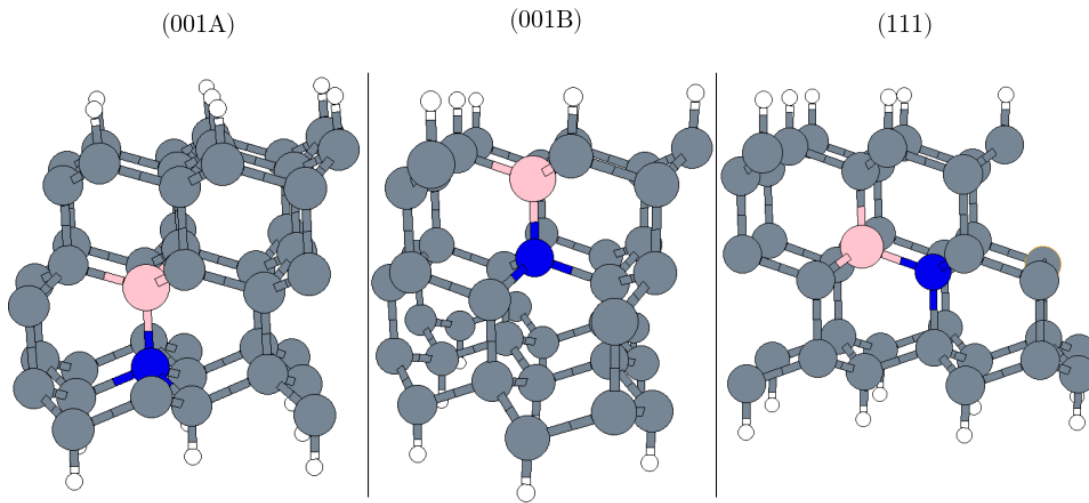


Figura 29 – Posições do defeito para três camadas. Os círculos cinzas e azuis representam os átomos de carbono e nitrogênio, respectivamente, e as bolas rosas representam a vacância.

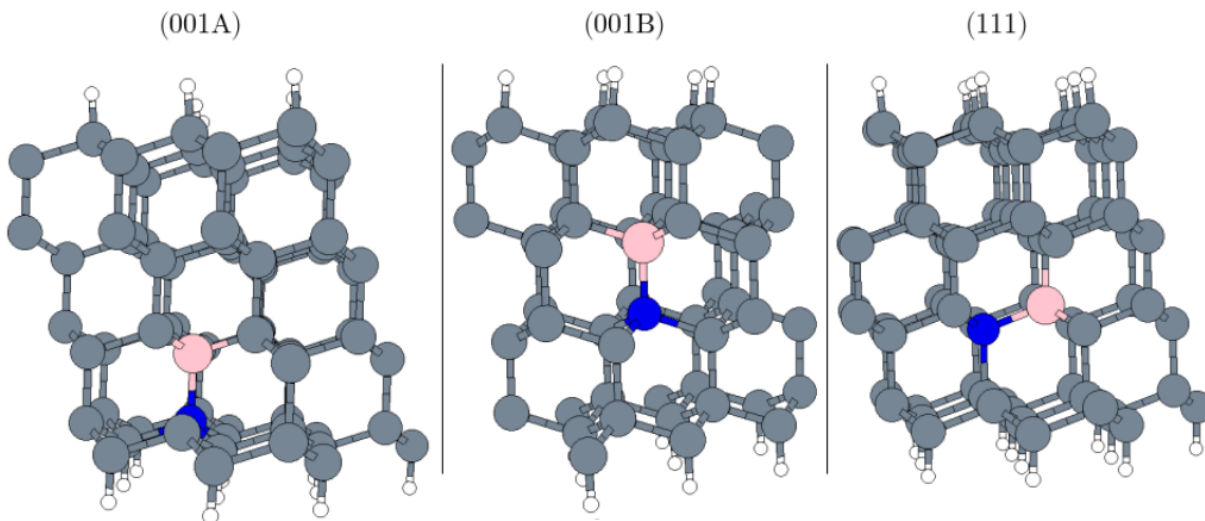


Figura 30 – Posições do defeito para quatro camadas.

Os cálculos para o centro de NV foram realizados para os dois estados de carga NV^- e NV^0 e em duas configurações de nanodiamantes: três e quatro camadas de grafeno, em empilhamentos ABA e ABAB, respectivamente. Para cada estrutura de nanodiamante, estudamos 3 posições diferentes do defeito mostrados nas figuras anteriores e como as mesmas influenciam as propriedades eletrônicas e energéticas. Todos os cálculos foram realizados na presença de grupos químicos -H para completar as ligações do carbono, dado

que a estrutura assim formada apresenta maior estabilidade. Para efeitos de comparação, realizamos também o cálculo para o diamante bulk para o estado de carga NV^- e NV^0 .

5.4 Parâmetros computacionais

Todas as estruturas foram relaxadas com um $MeshCutoff = 450$ Ry até que a força intermolecular fosse menor que $0,01$ eV/Å. As bandas foram calculadas com um $KgridCutOff = 30$ Å. Utilizamos o conjunto de base DZP, com funcional GGA-PBE e pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [24]. Para obter o estado de carga NV^- foi necessário adicionar um elétron extra ao sistema, no SIESTA isso foi feito adicionando o comando $NetCharge - 1$.

5.5 Resultados e Discussão

No estado neutro do defeito, investigamos as propriedades energéticas através do cálculo da energia total. A tabela 2 resume os principais resultados obtidos para a energia total no estado NV^0 para três e quatro camadas. Por simplicidade, a menor energia total foi fixada como 0 eV e todas as outras são representadas com relação a ela.

Tabela 2 – Energia total para o estado neutro do defeito para três e quatro camadas.

Número de camadas	Três			Quatro		
Posição	(001A)	(001B)	(111)	(001A)	(001B)	(111)
Energia Total (eV)	0,0	0,71	0,01	0	0,32	0,28

Analisando os resultados na tabela 2 podemos observar que, para três camadas, a posição (001A) é a mais energeticamente favorável, apesar de sua energia ser muito próxima da posição padrão do defeito (111). Além disso, é possível notar uma diferença de $0,71$ eV entre as posições (001A) e (001B), indicando que a “altura” do defeito, ou seja, a proximidade com a superfície, influencia de forma considerável a estabilidade energética.

Observamos que a posição com menor energia para quatro camadas coincide com a de três, caracterizada pela presença do o átomo de nitrogênio na primeira camada (de baixo para cima) com a vacância no átomo de carbono verticalmente acima. Entretanto, a diferença de energia para (001B) é menor. O fato de esta diferença de energia ter diminuído com o aumento de uma camada indica a menor influência de efeitos de superfície, como era esperado devido ao aumento da distância do defeito até os átomos da última camada, ou seja, o aumento de uma camada.

Para avaliar a estabilidade desses defeitos, realizamos ainda o cálculo da energia de formação para cada uma das configurações estudadas. Para o estado de carga neutro, a

energia de formação $E_f(NV^0)$ dos nanodiamantes foi calculada a partir da equação:

$$E_f(NV^0) = E_T - E_{TS} + 2\mu_C - \mu_N, \quad (5.2)$$

onde E_T é a energia total do defeito, E_{TS} é a energia total calculada para a estrutura sem o defeito, μ_N, μ_C são os potenciais químicos do nitrogênio e carbono, respectivamente.

Já para o bulk do diamante a equação utilizada foi

$$E_f(NV^0) = E_T - N_C\mu_C - N_N\mu_N, \quad (5.3)$$

sendo E_T, μ_C e μ_N definidos como antes, e N_N e N_C o número de átomos de nitrogênio e carbono, respectivamente, na célula unitária.

O parâmetro μ_C foi calculado a partir do bulk do diamante sem defeitos, dividindo a sua energia total pelo número de átomos na célula unitária. Já o parâmetro μ_N foi obtido através do cálculo da energia total da molécula de nitrogênio (N_2) dividida por 2. Utilizando essas equações, obtivemos os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Energia de formação para três e quatro camadas para o estado neutro (NV^0).

Sistema	Três Camadas			Quatro Camadas			Bulk
Posição	(001A)	(001B)	(111)	(001A)	(001B)	(111)	(111)
$E_f(NV^0)$ (eV)	-2,06	-1,35	-2,05	5,67	5,99	5,95	6,27

Para três camadas a energia de formação torna-se negativa, isto é, a formação do defeito libera energia - é um processo exotérmico. Esse resultado é completamente distinto do problema “bulk”, que apresenta energia de formação positiva de 6,27 eV, e também para o problema de quatro camadas, com energia de formação próximas ao do bulk. Do ponto de vista de aplicações, esse resultado pode ser bastante importante, uma vez que sugere que os defeitos podem ser facilmente observados em nanodiamantes bem estreitos.

Já para a análise do comportamento eletrônico, obtivemos a estrutura de bandas para todas as configurações e para o bulk, como mostra a Fig. 31 para três camadas. Nela é possível observar o surgimento de estados eletrônicos dentro do gap do diamante, como era esperado, e um comportamento semelhante entre (001B), (111) e o bulk. Assim, não só o defeito pode ser facilmente formado nos nanodiamantes como também ele deve manter as propriedades eletrônicas do bulk, o que é desejável do ponto de vista de aplicações.

Para quatro camadas de grafeno, com estrutura de bandas representadas na Fig. 32, observamos as mesmas tendências : o comportamento para a posição de menor energia total (001A) apresenta dispersão semelhante ao comportamento na posição (111) e no bulk.

As mesmas análises anteriores foram realizadas para o estado negativamente carregado do defeito. As energia totais são representadas na tabela 4.

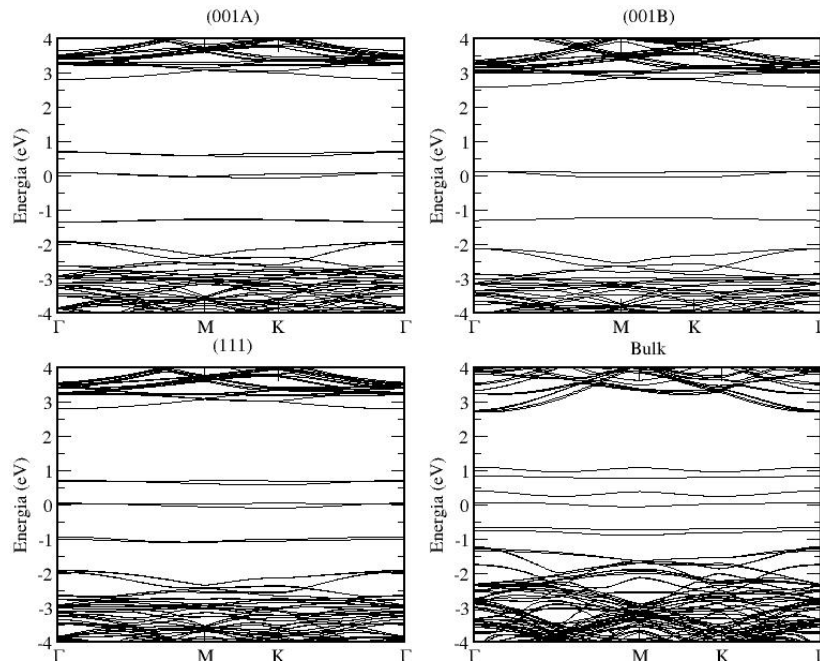


Figura 31 – Estrutura de bandas para três camadas de grafeno nas três posições e para o bulk.

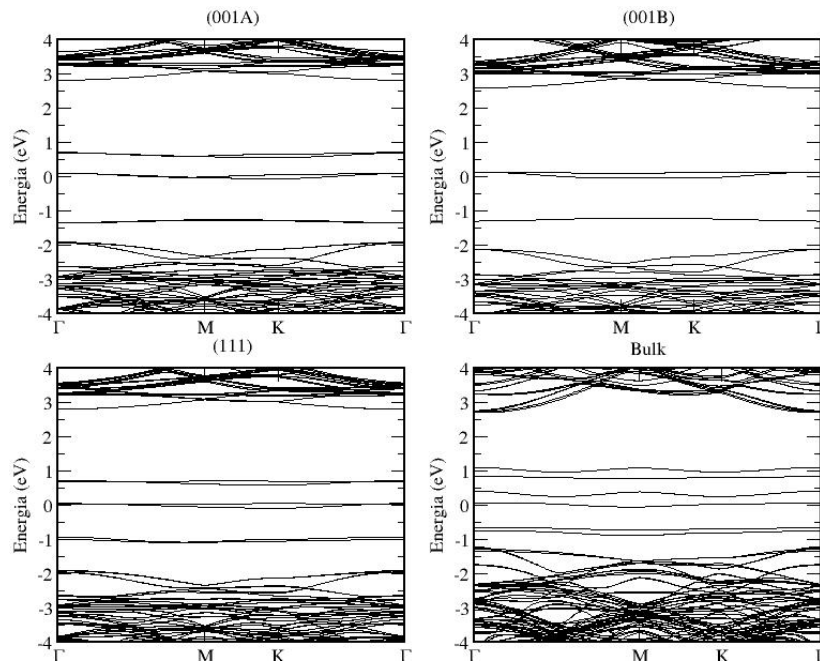


Figura 32 – Estrutura de bandas para quatro camadas de grafeno nas três posições e para o bulk.

Observamos que para o estado negativo, a posição energeticamente mais estável é a (111) para três camadas e (001B) para quatro. Além disso, observamos que a variação de energia entre as posições (001A) e (001B) foi de 0,83 eV e 0,23 eV para três e quatro camadas, respectivamente. Comparando com os resultados obtidos para o estado neutro, observamos que a defeito em seu estado negativo é mais suscetível à variações de “altura”,

Tabela 4 – Energia total do estado negativo do defeito para três e quatro camadas.

Número de camadas	Três			Quatro		
Posição	(001A)	(001B)	(111)	(001A)	(001B)	(111)
Energia Total (eV)	0,16	0,99	0,00	0,23	0,00	0,24

ou seja, às interações com a superfície.

A energia de formação para o estado negativo foi calculada a partir da equação:

$$E_f(NV^q) = E_T - E_{TS} - \mu_N + 2\mu_C - (\mu_e + \epsilon_v), \quad (5.4)$$

onde μ_N , μ_C são definidos como anteriormente. Definimos ainda μ_e como sendo o potencial químico eletrônico tomando-o com relação ao máximo da banda de valência (ϵ_v). Considerando que ele possa variar na faixa do gap de energia, portanto de 0 a 4,5 eV, observamos que os valores para E_f (em torno de -6,0 eV, para tricamadas) sistematicamente menores que aqueles obtidos no estado neutro. O decréscimo na energia de formação reforça a ideia de que os defeitos devem ser facilmente formados nos nanodiamantes.

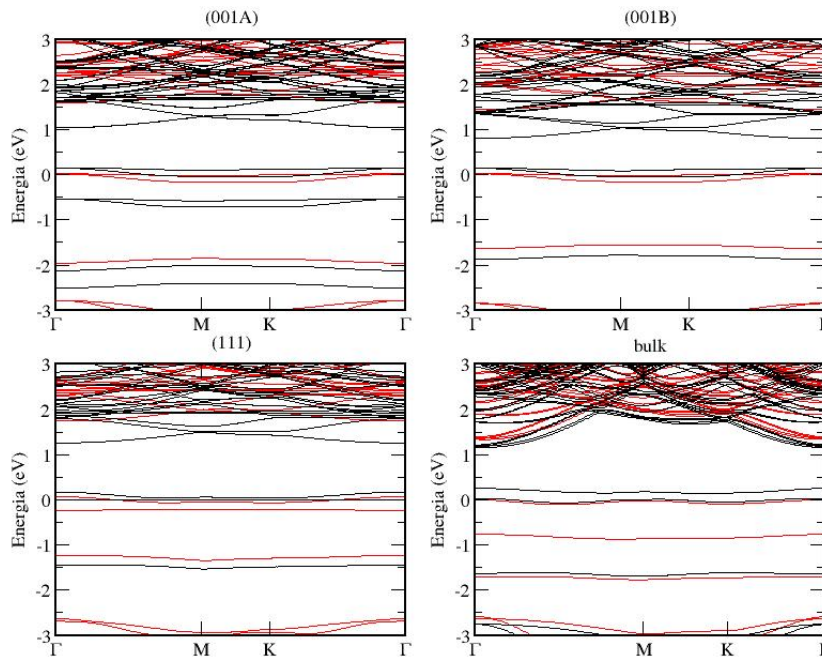


Figura 33 – Banda de energia (eV) para o estado negativo do defeito nas três posições (três camadas) e no bulk,.

Como antes, a estrutura de bandas para o estado negativo é dada pela Fig. 33 para três camadas e pela Fig. 34 para quatro. De modo geral, observamos o surgimento de bandas polarizadas e novamente um comportamento semelhante entre a posição de menor energia e o bulk.

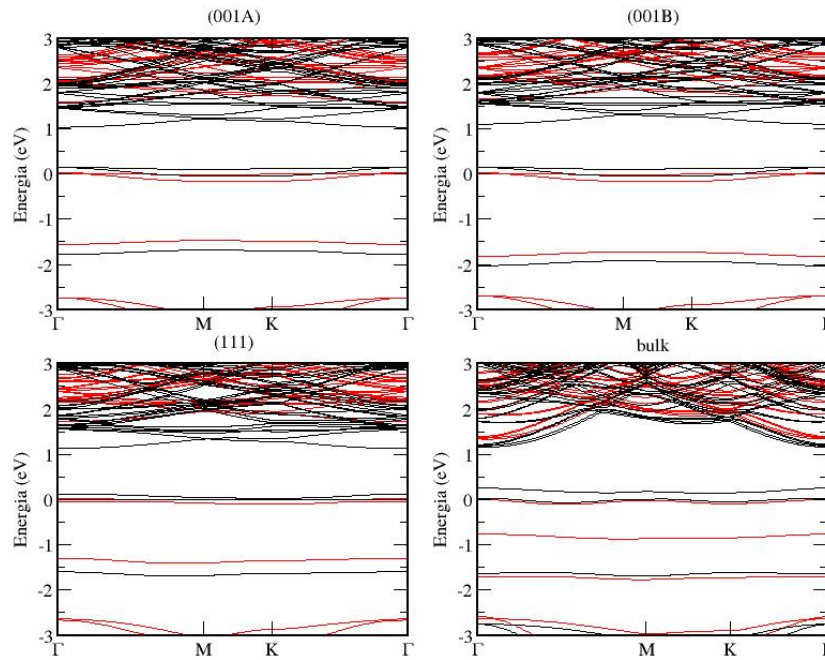


Figura 34 – Banda de energia (eV) para o estado negativo do defeito nas três posições (quatro camadas) e no bulk.

5.6 Conclusão

Neste subprojeto, buscamos estudar as propriedades de um defeito em nanodiamantes obtidos através de multicamadas de grafeno sob pressão. Para tal, analisamos a estabilidade energética e o comportamento eletrônico de dois estados de carga do defeito nos nanodiamantes e comparamos com resultados em sua fase “bulk”. Nossos resultados teóricos indicam que a energia de formação do estado neutro para três camadas é negativa, sugerindo que os defeitos podem ser facilmente observados em diamantes estreitos, em contraste para quatro camadas onde obtivemos resultados próximos aos do bulk. No estado negativo observamos energias de formação ainda menores do que no estado neutro, o que evidencia a viabilidade da formação desses defeitos em estruturas tipo diamantes bidimensionais. Além da facilidade na formação nossos resultados indicam que, tanto no estado neutro quanto no negativo, o comportamento eletrônico do defeito é semelhante ao comportamento obtido no “bulk”, indicando fenomenologia compatível.

6 Considerações finais

*“A human being that was given
to fly”*

Pearl Jam

O objetivo desta dissertação foi o estudo de transformações eletrônicas e estruturais em heteroestruturas bidimensionais no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade. Mostramos que nossos modelos teóricos para essas transformações sofridas pelas heteroestruturas de grafeno sob nitreto de boro estão em excelente acordo com os resultados obtidos por nossos colaboradores experimentais. Verificamos ainda a formação de estruturas tipo diamante bidimensionais ao submeter três e quatro camadas de grafeno sob pressão, obtendo a pressão de transição (para três camadas) com excelente acordo experimental. Por fim, nossos resultados teóricos reforçam a viabilidade da utilização dos nanodiamantes com centro de vacância-nitrogênio, por apresentarem fenomenologia compatível à encontrada no “bulk” e facilidade energética na formação do defeito.

Apêndices

APÊNDICE A – Teorema de Hellmann-Feynman

O teorema de Hellmann-Feynman ou teorema de força generalizado estabelece que a derivada da energia com respeito a qualquer parâmetro λ no hamiltoniano pode ser calculado usando as propriedades variacionais da função de onda. A expressão geral pode ser escrita como,

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Podemos ainda obter uma expressão integral para a diferença de energia entre dois estados conectados por uma variação contínua do hamiltoniano, ou seja,

$$\Delta E = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle. \quad (\text{A.2})$$

Uma das principais aplicações do teorema na matéria condensada é na determinação das geometrias de equilíbrio de moléculas ou sólidos. Para tal, varia-se as posições nucleares (\mathbf{R}_I) até que a energia seja mínima e até que a força F_I , definida por,

$$F_I = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (\text{A.3})$$

seja igual a zero.

APÊNDICE B – Conexão Adiabática

Utilizando o formalismo de Kohn-Sham na teoria do funcional de densidade, é possível derivar uma definição exata da energia de troca e correlação pode ser obtida a partir do método conhecido como conexão adiabática ou integração da constante de acoplamento. A método foi derivado originalmente por Harris [18] e pode ser descrito da seguinte forma: Vamos inicialmente considerar um sistema em que a força da interação elétron-elétron é dependente de um parâmetro λ , que efetivamente acopla a força da interação com a magnitude da carga do elétron, isto é $e^2 \rightarrow \lambda e^2$. Esse procedimento permite que escalemos o parâmetro λ (e dessa forma a magnitude da interação), entre $\lambda = 1$ correspondente a um sistema real até $\lambda = 0$ que seria um sistema não interagente, enquanto mantém a densidade $n(\mathbf{r})$ fixo.

Para tal podemos escrever o hamiltoniano do sistema multiplicando o potencial entre os elétrons por λ e adicionando um potencial variável V_λ para assegurar que a densidade seja constante. Teremos então

$$\hat{\mathcal{H}}_\lambda = \hat{T} + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_\lambda \quad (\text{B.1})$$

e

$$\hat{V}_\lambda = \sum_{i=1}^N v_\lambda(\mathbf{r}). \quad (\text{B.2})$$

A energia total no sistema nos limites da conexão adiabática pode ser escrita como,

$$E_{\lambda=1}[n(\mathbf{r})] - E_{\lambda=0}[n(\mathbf{r})] = \int_0^1 dE_\lambda, \quad (\text{B.3})$$

e como não há dependência explícita de λ nas funções de onda Ψ_λ ,

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle, \quad (\text{B.4})$$

e a energia total do sistema completamente interagente pode ser escrita como,

$$E_{\lambda=1}[n(\mathbf{r})] = \langle \Psi_{\lambda=0} | \hat{\mathcal{H}}_{\lambda=0} | \Psi_{\lambda=0} \rangle + \int_0^1 \frac{d \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} d\lambda, \quad (\text{B.5})$$

onde Ψ_λ é o estado fundamental de $\hat{\mathcal{H}}_\lambda$. Usando o teorema de Hellmann-Feynman que foi discutido no apêndice A podemos reescrever o integrando como

$$\frac{d \langle \Psi_\lambda | \hat{\mathcal{H}}_\lambda | \Psi_\lambda \rangle}{d\lambda} = \frac{1}{2} \int \frac{P_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r}) \frac{dv_\lambda}{d\lambda} d^3r \quad (\text{B.6})$$

onde $P_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a densidade de encontrar um par de elétrons em \mathbf{r} e \mathbf{r}' determinado por Ψ_λ . O sistema de KS não interagente também pode ser obtido de $\lambda = 0$

$$\langle \Psi_{\lambda=0} | \hat{\mathcal{H}}_{\lambda=0} | \Psi_{\lambda=0} \rangle = T_s + \int n(\mathbf{r}) v_{\lambda=0}(\mathbf{r}) d^3r. \quad (\text{B.7})$$

T_s é a energia cinética não interagente, determinada pelo esquema de KS

$$T_s = \langle \Psi_{\lambda=0} | \hat{T} | \Psi_{\lambda=0} \rangle. \quad (\text{B.8})$$

Substituindo as equações B.6 e B.7 em B.5, a expressão para o sistema completamente interagente é dada por

$$E_{\lambda=1}[n(\mathbf{r})] = T_s + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int \frac{P_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'. \quad (\text{B.9})$$

Em um sistema clássico, o movimentos dos elétrons é não correlacionado, logo a probabilidade de encontrar um par de elétrons nos pontos \mathbf{r} e \mathbf{r}' é dada simplesmente pelo produto da densidade eletrônica nos respectivos pontos, isto é

$$P_{class}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}'). \quad (\text{B.10})$$

Entretanto os elétrons devem obedecer a estatística de Fermi e são mantidos afastados quanticamente pelo princípio de exclusão de Pauli. O efeito dessa interação de troca e correlação é de reduzir o valor da densidade eletrônica clássica em um ponto \mathbf{r} devido a posição instantânea de um segundo elétron localizado em \mathbf{r}' . Dessa forma cada elétron cria um buraco de densidade eletrônica ao redor de si com consequência direta desses efeitos, e portanto a probabilidade $P_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ pode ser escrita como,

$$P_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') + n(\mathbf{r})n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (\text{B.11})$$

onde os efeitos quânticos são introduzidos na densidade do buraco de troca e correlação, $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, ao redor de cada elétron em \mathbf{r} .

Uma relação importante que o buraco de troca e correlação satisfaz é a condição de normalização conhecida como regra da soma,

$$\int n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d^3r' = -1. \quad (\text{B.12})$$

Isso implica que o próprio buraco de troca e correlação tem deficit de exatamente um elétron e dessa forma o buraco e o elétron constituem uma entidade com carga líquida nula. Substituindo B.11 em B.9 temos

$$E_{\lambda=1}[n(\mathbf{r})] = T_s + \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int_0^1 E_{xc,\lambda}[n(\mathbf{r})] d\lambda \quad (\text{B.13})$$

onde a energia de troca e correlação dependente de λ é dada explicitamente por,

$$E_{xc,\lambda}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) d^3r \int \frac{n_{xc,\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'. \quad (\text{B.14})$$

Logo o funcional energia de troca e correlação exato no DFT é definido como,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int_0^1 E_{xc,\lambda}[n(\mathbf{r})] d\lambda = \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) d^3r \int \frac{n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r', \quad (\text{B.15})$$

onde $n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é dada por,

$$n_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 n_{xc,\lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\lambda. \quad (\text{B.16})$$

Anexos

Referências

- [1] Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science, 306(5696):666–669, 2004, ISSN 0036-8075. <http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666>.
- [2] Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley: *C60: Buckminsterfullerene*. Nature, 318:162 EP –, Nov 1985. <http://dx.doi.org/10.1038/318162a0>.
- [3] Muniz, Andre R., Alyne S. Machado e Dimitrios Maroudas: *Mechanical behavior of interlayer-bonded nanostructures obtained from bilayer graphene*. Carbon, 81:663 – 677, 2015, ISSN 0008-6223. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314009658>.
- [4] Machado, Alyne S., Dimitrios Maroudas e Andre R. Muniz: *Tunable mechanical properties of diamond superlattices generated by interlayer bonding in twisted bilayer graphene*. Applied Physics Letters, 103(1):013113, 2013. <https://doi.org/10.1063/1.4813271>.
- [5] Denis, Machon, Bousige Colin, Alencar Rafael, Torres Dias Abraao, Balima Félix, Nicolle Jimmy, Sousa Pinheiro Gardênia, Souza Filho Antonio Gomes e San Miguel Alfonso: *Raman scattering studies of graphene under high pressure*. Journal of Raman Spectroscopy, 49(1):121–129, 2017. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jrs.5284>.
- [6] Martins, Luiz Gustavo Pimenta, Matheus J. S. Matos, Alexandre R. Paschoal, Paulo T. C. Freire, Nadia F. Andrade, Acrísio L. Aguiar, Jing Kong, Bernardo R. A. Neves, Alan B. de Oliveira, Mário S. C. Mazzoni, Antonio G. Souza Filho e Luiz Gustavo Cançado: *Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene*. Nature Communications, 8(1):96, 2017, ISSN 2041-1723. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00149-8>.
- [7] M., Barboza Ana P., Guimaraes Marcos H. D., Massote Daniel V. P., Campos Leonardo C., Barbosa Neto Newton M., Cancado Luiz G., Lacerda Rodrigo G., Chacham Helio, Mazzoni Mario S. C. e Neves Bernardo R. A.: *Room-Temperature Compression-Induced Diamondization of Few-Layer Graphene*. Advanced Materials, 23(27):3014–3017, 2011. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201101061>.

- [8] Mochalin, Vadym N., Olga Shenderova, Dean Ho e Yury Gogotsi: *The properties and applications of nanodiamonds*. Nature Nanotechnology, 7:11 EP –, Dec 2011. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.209>, Review Article.
- [9] Bradac, C., T. Gaebel, N. Naidoo, M. J. Sellars, J. Twamley, L. J. Brown, A. S. Barnard, T. Plakhotnik, A. V. Zvyagin e J. R. Rabeau: *Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds*. Nature Nanotechnology, 5:345 EP –, Apr 2010. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.56>.
- [10] Lucatto, Bruno, Lucy V. C. Assali, Ronaldo Rodrigues Pela, Marcelo Marques e Lara K. Teles: *General procedure for the calculation of accurate defect excitation energies from DFT-1/2 band structures: The case of the NV⁻ center in diamond*. Phys. Rev. B, 96:075145, Aug 2017. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.96.075145>.
- [11] Solano, Jesús Ramírez, Alejandro Trejo Baños, Álvaro Miranda Durán, Eliel Carvajal Quiroz e Miguel Cruz Irisson: *DFT study of anisotropy effects on the electronic properties of diamond nanowires with nitrogen-vacancy center*. Journal of Molecular Modeling, 23(10):292, Sep 2017, ISSN 0948-5023. <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3462-1>.
- [12] Martin, Richard M: *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [13] Hartree, D. R.: *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 24(1):89–110, 1928.
- [14] Thomas, L. H.: *The calculation of atomic fields*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23(5):542–548, 1927.
- [15] Fermi, E.: *Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell' atome*. Accademia Nazionale dei Lincei, 6(5):602–607, 1927.
- [16] Dirac, P. A. M.: *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26(3):376–385, 1930.
- [17] Kohn, W. e L. J. Sham: *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [18] Harris, J.: *Adiabatic-connection approach to Kohn-Sham theory*. Phys. Rev. A, 29:1648–1659, Apr 1984. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.29.1648>.

- [19] Ceperley, D. M. e B. J. Alder: *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45:566–569, Aug 1980. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [20] Perdew, John P., Kieron Burke e Matthias Ernzerhof: *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77:3865–3868, Oct 1996. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [21] Matos, Matheus Josué Souza: *Estudos das Interações de Van der Waals no Contexto da Teoria do Funcional de Densidade e Aplicações em Nanoestruturas*. Dissertação apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Mestre em Física, Agosto 2009.
- [22] Hamann, D. R., M. Schlüter e C. Chiang: *Norm-Conserving Pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., 43:1494–1497, Nov 1979. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [23] Kerker, G P: *Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 13(9):L189, 1980. <http://stacks.iop.org/0022-3719/13/i=9/a=004>.
- [24] Troullier, N. e José Luís Martins: *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. Phys. Rev. B, 43:1993–2006, Jan 1991. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
- [25] Rappe, Andrew M., Karin M. Rabe, Efthimios Kaxiras e J. D. Joannopoulos: *Optimized pseudopotentials*. Phys. Rev. B, 41:1227–1230, Jan 1990. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.1227>.
- [26] Soler, José M, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón e Daniel Sánchez-Portal: *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(11):2745, 2002. <http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>.
- [27] Dean, C. R., A. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Kim, K. L. Shepard e J. Hone: *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics*. Nature Nanotechnology, 5:722 EP –, Aug 2010. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.172>.
- [28] Dean, C. R., L. Wang, P. Maher, C. Forsythe, F. Ghahari, Y. Gao, J. Katoch, M. Ishigami, P. Moon, M. Koshino, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. L. Shepard, J. Hone e P. Kim: *Hofstadter’s butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices*. Nature, 497:598 EP –, May 2013. <http://dx.doi.org/10.1038/nature12186>.

- [29] DaSilva, Ashley M., Jeil Jung e Allan H. MacDonald: *Fractional Hofstadter States in Graphene on Hexagonal Boron Nitride*. Phys. Rev. Lett., 117:036802, Jul 2016. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.117.036802>.
- [30] Barboza, Ana, Matheus Matos, Helio Chacham, Ronaldo Batista, Alan de Oliveira, Mario Mazzoni e Bernardo Neves: *Compression induced modification of boron nitride layers: a conductive two-dimensional BN compound*. ACS Nano, 2018. Submetido.
- [31] Matos, Matheus Josué Souza: *ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES DE NITRETO DE BORO HEXAGONAL E GRAFENO : RESPOSTA DIELÉTRICA, EMPILHAMENTO E ESTRUTURA ELETRÔNICA*. Tese apresentada para a Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Física, Julho 2014.
- [32] Lynch, R. W. e H. G. Drickamer: *Effect of High Pressure on the Lattice Parameters of Diamond, Graphite, and Hexagonal Boron Nitride*. The Journal of Chemical Physics, 44(1):181–184, 1966. <https://doi.org/10.1063/1.1726442>.
- [33] Liu, Lei, Y. P. Feng e Z. X. Shen: *Structural and electronic properties of h-BN*. Phys. Rev. B, 68:104102, Sep 2003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.104102>.
- [34] May, Paul W.: *Diamond thin films: a 21st-century material*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 358(1766):473–495, 2000, ISSN 1364-503X. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/358/1766/473>.
- [35] Takano, Yoshihiko, Masanori Nagao, Tomohiro Takenouchi, Hitoshi Umezawa, Isao Sakaguchi, Masashi Tachiki e Hiroshi Kawarada: *Superconductivity in polycrystalline diamond thin films*. Diamond and Related Materials, 14(11):1936 – 1938, 2005, ISSN 0925-9635. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963505002918>, Proceedings of the 10th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-10).
- [36] Härtl, Andreas, Evelyn Schmich, Jose A. Garrido, Jorge Hernando, Silvia C. R. Catharino, Stefan Walter, Peter Feulner, Alexander Kromka, Doris Steinmüller e Martin Stutzmann: *Protein-modified nanocrystalline diamond thin films for biosensor applications*. Nature Materials, 3:736 EP –, Sep 2004. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1204>, Article.
- [37] Nistor, P. A. e P. W. May: *Diamond thin films: giving biomedical applications a new shine*. J R Soc Interface, 14(134):20170382, Sep 2017, ISSN 1742-5689. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5636274/>, rsif20170382[PII].

- [38] Ekimov, E. A., V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Mel'nik, N. J. Curro, J. D. Thompson e S. M. Stishov: *Superconductivity in diamond*. Nature, 428:542 EP –, Apr 2004. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02449>.
- [39] Hupert, Matt, Alexander Muck, Jian Wang, Jason Stotter, Zuzana Cvackova, Shannon Haymond, Yoshiyuki Show e Greg M Swain: *Conductive diamond thin-films in electrochemistry*. Diamond and Related Materials, 12(10):1940 – 1949, 2003, ISSN 0925-9635. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963503002607>, Proceedings of the 8th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-8).
- [40] Yang, Wensha, Orlando Auciello, James E. Butler, Wei Cai, John A. Carlisle, Jennifer E. Gerbi, Dieter M. Gruen, Tanya Knickerbocker, Tami L. Lasseter, John N. Russell Jr., Lloyd M. Smith e Robert J. Hamers: *DNA-modified nanocrystalline diamond thin-films as stable, biologically active substrates*. Nature Materials, 1:253 EP –, Nov 2002. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat779>, Article.
- [41] Carlisle, John A.: *Precious biosensors*. Nature Materials, 3:668 EP –, Oct 2004. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1225>.
- [42] contributors, Wikipedia: *Nitrogen-vacancy center* — *Wikipedia, The Free Encyclopedia*, 2018. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Nitrogen-vacancy_center&oldid=844866734, [Online; accessed 10-July-2018].
- [43] Dyer, H. B., F. A. Raal, L. Du Preez e J. H. N. Loubser: *Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond*. The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, 11(112):763–774, 1965. <https://doi.org/10.1080/14786436508230081>.
- [44] Clark, C D e C A Norris: *Photoluminescence associated with the 1.673, 1.944 and 2.498 eV centres in diamond*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 4(14):2223, 1971. <http://stacks.iop.org/0022-3719/4/i=14/a=036>.
- [45] Davies, Gordon: *Charge states of the vacancy in diamond*. Nature, 269:498 EP –, Oct 1977. <http://dx.doi.org/10.1038/269498a0>.
- [46] and: *Optical studies of the 1.945 eV vibronic band in diamond*. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 348(1653):285–298, 1976, ISSN 0080-4630. <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/348/1653/285>.
- [47] Maze, J R, A Gali, E Togan, Y Chu, A Trifonov, E Kaxiras e M D Lukin: *Properties of nitrogen-vacancy centers in diamond: the group theoretic approach*. New Journal

- of Physics, 13(2):025025, 2011. <http://stacks.iop.org/1367-2630/13/i=2/a=025025>.
- [48] Doherty, Marcus W., Neil B. Manson, Paul Delaney, Fedor Jelezko, Jörg Wrachtrup e Lloyd C.L. Hollenberg: *The nitrogen-vacancy colour centre in diamond*. Physics Reports, 528(1):1 – 45, 2013, ISSN 0370-1573. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157313000562>, The nitrogen-vacancy colour centre in diamond.
- [49] Maletinsky, P., S. Hong, M. S. Grinolds, B. Hausmann, M. D. Lukin, R. L. Walsworth, M. Loncar e A. Yacoby: *A robust scanning diamond sensor for nanoscale imaging with single nitrogen-vacancy centres*. Nature Nanotechnology, 7:320 EP –, Apr 2012. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.50>.
- [50] Boudou, Jean Paul, Patrick A Curmi, Fedor Jelezko, Joerg Wrachtrup, Pascal Aubert, Mohamed Sennour, Gopalakrishnan Balasubramanian, Rolf Reuter, Alain Thorel e Eric Gaffet: *High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds*. Nanotechnology, 20(23):235602, 2009. <http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=23/a=235602>.
- [51] Hui, Yuen Yung, Chia Liang Cheng e Huan Cheng Chang: *Nanodiamonds for optical bioimaging*. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(37):374021, 2010. <http://stacks.iop.org/0022-3727/43/i=37/a=374021>.
- [52] Chen, H. Y., E. R. MacQuarrie e G. D. Fuchs: *Orbital State Manipulation of a Diamond Nitrogen-Vacancy Center Using a Mechanical Resonator*. Phys. Rev. Lett., 120:167401, Apr 2018. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.167401>.
- [53] Kagami, Sota, Yutaka Shikano e Koichiro Asahi: *Detection and manipulation of single spin of nitrogen vacancy center in diamond toward application of weak measurement*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 43(3):761 – 765, 2011, ISSN 1386-9477. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947710004352>, NanoPHYS 09.
- [54] Schirhagl, Romana, Kevin Chang, Michael Loretz e Christian L. Degen: *Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology*. Annual Review of Physical Chemistry, 65(1):83–105, 2014. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103659>, PMID: 24274702.
- [55] Jelezko, F. e J. Wrachtrup: *Single defect centres in diamond: A review*. physica status solidi (a), 203(13):3207–3225. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.200671403>.
- [56] Jarmola, A., V. M. Acosta, K. Jensen, S. Chemerisov e D. Budker: *Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Longitudinal Spin Relaxation in Nitrogen-Vacancy*

-
- Ensembles in Diamond*. Phys. Rev. Lett., 108:197601, May 2012. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.197601>.
- [57] Ivády, Viktor, Tamás Simon, Jeronimo R. Maze, I. A. Abrikosov e Adam Gali: *Pressure and temperature dependence of the zero-field splitting in the ground state of NV centers in diamond: A first-principles study*. Phys. Rev. B, 90:235205, Dec 2014. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.235205>.