



Universidade Federal do Piauí  
Centro de Ciências da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Física

Estudo das propriedades mecânicas e  
eletrônicas de monocamadas BCN com  
vários níveis de desordem posicional  
sob efeito de uma tensão uniaxial

David Joseph Pereira Beserra

David Joseph Pereira Beserra

**Estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de monocamadas BCN com vários níveis de desordem posicional sob efeito de uma tensão uniaxial**

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Matéria Condensada.

Orientador: Eduardo Costa Girão

Coorientador: Jonathan da Rocha Martins

Teresina - PI  
Fevereiro / 2018

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

B554e Beserra, David Joseph Pereira.

Estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de monocamadas BCN com vários níveis de desordem posicional sob efeito de uma tensão uniaxial / David Joseph Pereira Beserra. – Teresina: 2018.

78 f.: il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.

Coorientador: Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins.

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Método DFT. 4. Grafeno. 5. BCN. 6. Monte Carlo I. Título.

CDD 530.41

“Estudo das propriedades mecânicas e eletrônicas de monocamadas BCN com vários níveis de desordem posicional sob efeito de uma tensão uniaxial “


David Joseph Pereira Beserra

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:



Prof. Dr. Eduardo Costa Girão(Orientador)



Prof. Dr. Jonathan da Rocha Martins/UFPI



Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar/UFPI



Prof. Dr. Helio Chacham/UFMG

Aprovada em 27/02/2018

*Dedico esta dissertação  
à minha família.*

# Agradecimentos

- À Deus, em primeiro lugar.
- Aos meus orientadores: Jonathan da Rocha Martins e Eduardo Costa Girão. Ao professor Jonathan, que desde muito cedo (ainda no início da graduação) aceitou me orientar em nível de IC e sempre com segurança, dedicação, paciência e inúmeras outras características, auxiliou-me quanto à minha formação. Sou grato também por todos os conselhos. Ao professor Eduardo que, muito mais que orientador, é um amigo (ambos o são). Sempre paciente, solícito e atencioso. Agradeço a ambos pela oportunidade a mim dada e pela confiança em mim depositada ao longo destes anos. Saibam que os tenho por exemplo.
- Ao professor Ildemir Ferreira dos Santos, em especial. Se hoje estou aqui, devo muito a ele.
- À minha família, que sempre me apoiou em tudo e continua a apoiar para que eu de o próximo passo: a obtenção do título de doutor em física.
- À todos os professores do Programa de Pós-graduação em Física da UFPI, em especial: José Pimentel, Francisco Eroni e Francisco Welington, que muito contribuíram para a minha formação.
- À Dona Eugênia e à Rute, que sempre de bom grado estiveram dispostas para me auxiliar em tudo que fosse necessário em relação à coordenação do PPGF-UFPI.
- Aos meus colegas de mestrado: Alexandre, Gil, Guilherme, Lucas Marinho, Maria Lúcia, Mário, Ramon, dentre outros. Foram meses de boa convivência, amizade, longas horas de estudo e discussões!
- À UFPI, ao CNPq e à CAPES pela formação, pesquisa e apoio financeiro.

# Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estudar o efeito da desordem posicional nas propriedades mecânicas e eletrônicas de nanoestruturas híbridas, formadas por grafeno e nitreto de boro, chamadas estruturas BCN. Para tal, utilizou-se uma abordagem de primeiros princípios, via Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *density functional theory*), implementado no programa SIESTA. Foram selecionadas sete estruturas BCN em ordem crescente de energia (aumento de desordem posicional, ou seja, aumento da energia da camada) para realizar tal estudo, as quais foram obtidas via método de Monte Carlo. Aplicou-se *strain* em cada uma delas até levá-las à fratura. Desse modo, analisou-se os valores do strain de ruptura de cada estrutura, stress máximo suportado pelas estruturas, constantes elásticas, dentre outras grandezas de interesse. Como resultado, observou-se que o aumento da desordem posicional dos átomos é fator preponderante para o rompimento prematuro, uma vez que o aumento da desordem ocasiona fratura para valores cada vez menores de strain, bem como a diminuição do stress máximo suportado. Em contrapartida, a constante elástica não sofreu alteração significativa de valores, mostrando que a desordem posicional dos átomos na estrutura não é relevante para tal. Para as propriedades eletrônicas sob *strain*, observou-se uma estabilidade nos valores do *gap* até a fratura, ocorrendo o seu fechamento após a fratura. **Palavras-chaves:** DFT, grafeno, BCN, Monte Carlo.

# Abstract

This work aims to study the effect of the positional disorder on the mechanical properties of hybrid nanostructures, composed by graphene and boron-nitride, called BCN structures. It was utilized first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT), implemented on the SIESTA code. It was chosen seven BCN structures in order of increasing energy (increasing in positional disorder), obtained from Monte Carlo method. It was applied one-dimensional strain in each sample until the fracture. Furthermore, it was analysed the fracture strain for each structure, the maximum stress supported, elastics constants and other quantities. As result, it was observed that the increasing of positional disorder of atoms is significant to the fracture, since the increasing of disorder decreases the values of fracture strain, as well the decreasing of maximum stress supported. On the other hand, the behavior of elastics constants did not have a significative dependence, which suggests that the positional disorder is not relevant in that case. For the electronic properties, it was observed a stability in the values of the gap under strain until the fracture. After fracture, the gap goes to zero to all studied structures.

**Keywords:** DFT, graphene, BCN, Monte Carlo.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Proposta . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>7</b>
2.1	Cálculos de primeiros princípios . . . . .	7
2.1.1	A aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	8
2.1.2	Teoria do pseudopotencial . . . . .	9
2.1.3	Combinação linear de orbitais atômicos - método LCAO . . . . .	12
2.2	Teoria do funcional da densidade . . . . .	13
2.2.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	14
2.2.2	O formalismo de Kohn-Sham . . . . .	14
2.2.3	Aproximações para o funcional troca-correlação $E_{xc}$ . . . . .	16
2.3	O código SIESTA . . . . .	17
2.4	Estudo de propriedades mecânicas . . . . .	18
2.4.1	Elasticidade . . . . .	18
2.5	A metodologia na prática . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Resultados e discussões</b>	<b>25</b>
3.1	Propriedades Mecânicas . . . . .	26
3.1.1	Relação <i>stress-strain</i> . . . . .	27
3.1.2	Constante Elástica . . . . .	44
3.2	Propriedades Eletrônicas . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>55</b>
<b>5</b>	<b>Perspectiva</b>	<b>57</b>
	<b>Referências</b>	<b>58</b>

A Demonstração dos Teoremas de Hohenberg e Kohn

64

# Lista de Figuras

1.1	Componente eletrônico constituído de silício. . . . .	1
1.2	Grafeno: mãe de todas as formas grafíticas [1]. . . . .	2
1.3	Aplicações do grafeno [2]. . . . .	3
1.4	Dispersão eletrônica do grafeno. À direita, zoom na banda de energia [3]. . . . .	3
1.5	Nitreto de boro [4]. . . . .	4
1.6	Grafeno dopado com nitreto de boro [5]. . . . .	4
1.7	Grafeno dopado com nitreto de boro [6]. . . . .	5
2.1	Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real. . . . .	10
2.2	Ciclo de autoconsistência para a solução da equação de Kohn-Sham. . . . .	17
2.3	Diagrama para (a) uma rede sem deformação e (b) uma rede deformada. . . . .	19
2.4	Ilustração das componentes do <i>stress</i> na superfície infinitesimal de um cubo. . . . .	20
2.5	Metodologia do cálculo realizado no SIESTA. . . . .	22
2.6	Exemplo de relação <i>stress-strain</i> até a fratura. . . . .	22
2.7	Exemplo de como calcular a constante elástica. . . . .	23
3.1	Estruturas h-BCN em diferentes níveis de desordem posicional dos átomos em crescente de desordem: estruturas a, b, c, d, e, f e g. . . . .	27
3.2	Passo a passo do procedimento realizado para obtenção dos resultados. . . . .	28
3.3	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-a. . . . .	29
3.4	Estrutura BCN-a: comparativo entre as camadas relaxada, com <i>strain</i> de ruptura (15%) e camada rompida - 16%, respectivamente. . . . .	30
3.5	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-b. . . . .	31
3.6	Estrutura BCN-b: comparativo entre as camadas relaxada, com <i>strain</i> de ruptura (14%) e camada rompida - 15%. . . . .	32

3.7	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-c. . . . .	33
3.8	Estrutura BCN-c: comparativo entre as camadas relaxada, com <i>strain</i> de ruptura (14%) e camada rompida - 15%, respectivamente. . . . .	33
3.9	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-d. . . . .	34
3.10	Estrutura BCN-d: comparativo entre as camadas relaxada, com <i>strain</i> de ruptura (13%) e camada rompida - 14%. . . . .	35
3.11	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-e. . . . .	36
3.12	Estrutura BCN-e: comparativo entre as camadas relaxada, com <i>strain</i> de ruptura (14%) e camada após a ruptura - 15%, respectivamente. . . . .	36
3.13	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-f. . . . .	37
3.14	Estrutura BCN-f: comparativo entre as camadas relaxada, com <i>strain</i> de ruptura (13%) e camada rompida - 14%, respectivamente. . . . .	38
3.15	Relação <i>stress-strain</i> (azul) e Energia de <i>strain</i> em função do <i>strain</i> (vermelho) para a estrutura BCN-g. . . . .	38
3.16	Estrutura BCN-g relaxada acima (a), com <i>strain</i> de ruptura 11%, à esquerda, seguida de um estado intermediário de rompimento, ao meio - 12%, e estrutura rompida, 13%, à direita . . . . .	39
3.17	Comparação da relação <i>stress-strain</i> para as estruturas estudadas e o Grafeno. . . . .	40
3.18	Relação entre o <i>strain</i> de ruptura e a estrutura estudada (aumento de energia). . . . .	41
3.19	Estrutura BCN-h. . . . .	42
3.20	Relação <i>stress-strain</i> e Energia de <i>strain</i> para a estrutura BCN-h. . . . .	42
3.21	Estrutura BCN-h com <i>strain</i> de ruptura 9%, superior à esquerda, seguida de um estado intermediário de rompimento 10% (superior à direita), estado intermediário de rompimento 15% (inferior à esquerda) e, por fim, estrutura rompida 16%, inferior à direita . . . . .	43
3.22	Constante elástica de cada uma das sete estruturas BCN estudadas. . . . .	45
3.23	Gráfico da constante elástica em função das sete estrutura BCN estudadas. . . . .	46
3.24	Gráfico da constante elástica da estrutura BCN-h em função do <i>strain</i> . . . . .	47
3.25	<i>Gap</i> das sete estruturas BCN em função do <i>strain</i> . . . . .	49
3.26	Representação do caminho de integração na primeira zona de Brillouin (BZ). . . . .	50
3.27	Estruturas de bandas para a estrutura BCN-a. . . . .	50

---

3.28	Estruturas de bandas para a estrutura BCN-b. . . . .	51
3.29	Estruturas de bandas para a estrutura BCN-d. . . . .	52
3.30	Estruturas de bandas para a estrutura BCN-g. . . . .	53

# Capítulo 1

## Introdução

Hoje, todos os equipamentos eletrônicos utilizam componentes semicondutores. Um dos componentes básicos presente nesses equipamentos é o silício, que é um elemento da coluna 4A da tabela periódica.

Os semicondutores, em condições normais, costumam não ser bons condutores de eletricidade. Visando torná-los condutores, algumas alterações são propostas, dentre elas um processo chamado “dopagem eletrônica”, onde esses elementos recebem impurezas químicas de outros elementos da tabela periódica. É a partir destes semicondutores dopados que se origina os transístores e conseqüentemente os Circuitos Integrados, conhecidos como *chips*, como mostra a Figura 1.1.



(a) *Chip*



(b) Silício puro

Figura 1.1: Componente eletrônico constituído de silício.

O silício, sem dúvida, favoreceu o avanço tecnológico. A busca por sistemas cada mais eficientes em termos de potência, economia de energia etc, levou à minuiarização dos componentes eletrônicos. Ou seja, buscou-se aumentar gradativamente a quantidade de transístores dentro de uma pequena área do circuito. Iniciou-se com a quantidade de dez transístores, em seguida cem transístores dentro dessa mesma área, posteriormente um mil, dez mil, até que se chegasse

à escala SLSI (*Super Large Scale Integration*) que comporta uma quantidade entre um milhão e dez milhões de transístores.

Entretanto, a miniaturização compromete o futuro da utilização do silício como integrante básico de circuitos eletrônicos, uma vez que ela traz desvantagens, como superaquecimento, uma maior probabilidade de tunelamento dos elétrons, dentre outros. Diante do exposto, busca-se um substituto para o silício e, dentre as propostas, encontram-se estruturas baseadas em carbono, que é a matéria prima para a vida e a base de toda a química orgânica.

Desde 2004, dois cientistas da Universidade de Manchester, Inglaterra, Andre Geim e Konstantin Novoselov estudavam filmes finos com espessura de alguns átomos [7]. A organização hexagonal de átomos de carbono dá origem ao grafeno. O grafeno é uma estrutura bidimensional, semelhante aos filmes finos, mas com a espessura de um átomo [1]. O estudo de experiências inovadoras em relação ao grafeno rendeu o prêmio Nobel de Física de 2010 a Geim e Novoselov. A Figura 1.2 apresenta o grafeno e algumas estruturas que podem ser originadas a partir dele.

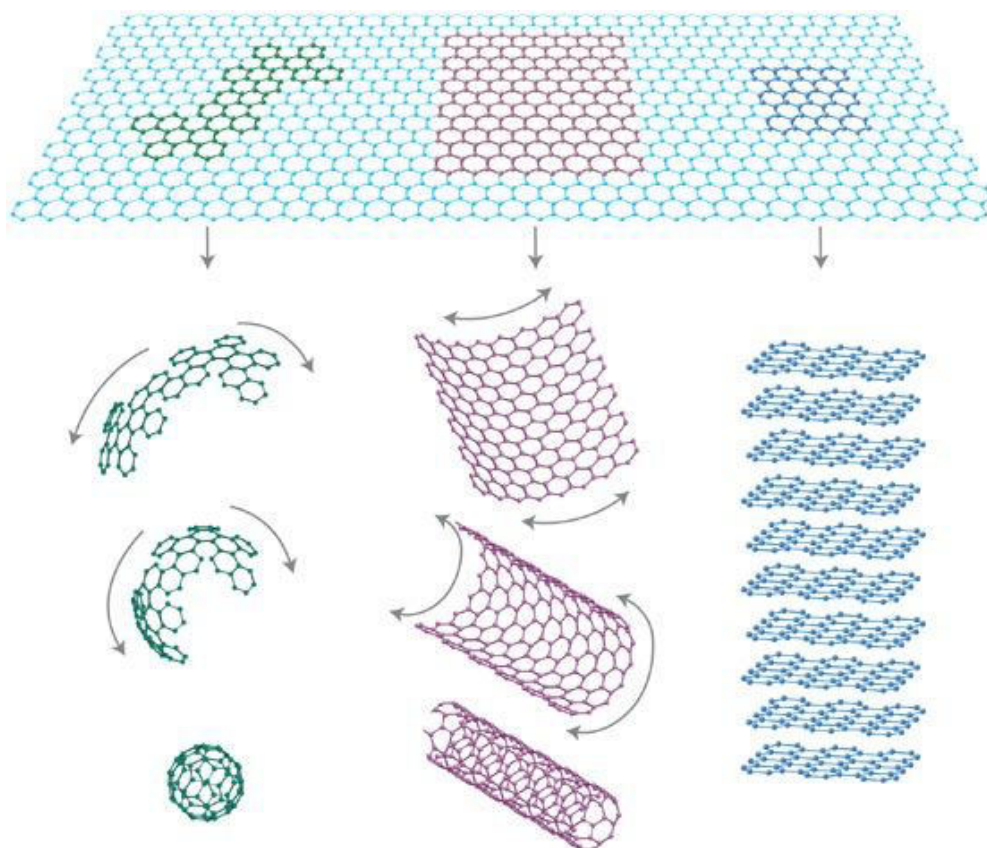


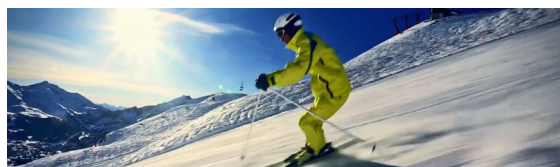
Figura 1.2: Grafeno: mãe de todas as formas gráficas [1].

Aproveitando-se da flexibilidade das ligações entre os átomos de carbono e, a partir do grafeno, é possível obter diferentes estruturas como fulereno, nanotubo e grafite, grafeno empi-

lhado. O grafeno é conhecido por sua alta condutividade térmica e elétrica, alta elasticidade, extrema dureza e possui ampla aplicabilidade. A Figura 1.3 apresenta alguns casos de aplicação desta estrutura.



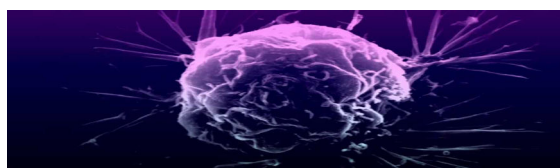
(a) Filtros.



(b) Vestimentas e acessórios.



(c) Baterias.



(d) Biomedicina.



(e) Sensores.



(f) Componentes eletrônicos.

Figura 1.3: Aplicações do grafeno [2].

O grafeno tem interessantes propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade de  $340 \pm 50$  N/m, resistência mecânica de  $130 \pm 10$  GPa e *strain* de fratura de 25% [8]. Suas propriedades já foram bastante estudadas tanto por experimento como por cálculos baseados na DFT [9, 10]. Aliado a isso, está o fato desse material ser um semicondutor, assim como o silício, mas com faixa proibida (*gap*) nula, como mostra a Figura 1.4.

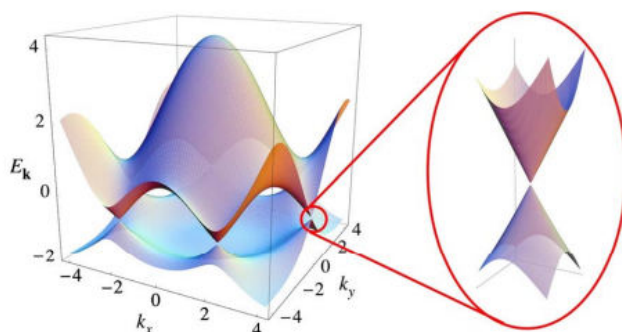


Figura 1.4: Dispersão eletrônica do grafeno. À direita, zoom na banda de energia [3].



O fato de ter *gap* nulo faz do grafeno um condutor em condições normais. Para se fazer eletrônica, é necessário abrir o *gap* do grafeno. Existe diversas propostas para tal e alterações em suas propriedades eletrônicas tem sido propostas em diversos trabalhos na literatura [11, 12, 13, 14, 15], dentre elas, uma forma de abrir o *gap* do grafeno é através da dopagem. Um exemplo de dopante para o grafeno é o nitreto de boro [16], estrutura bidimensional em arranjo hexagonal de átomos, semelhante ao grafeno, mas que possui um *gap* largo, da ordem de 5 eV, como mostra a Figura 1.5.

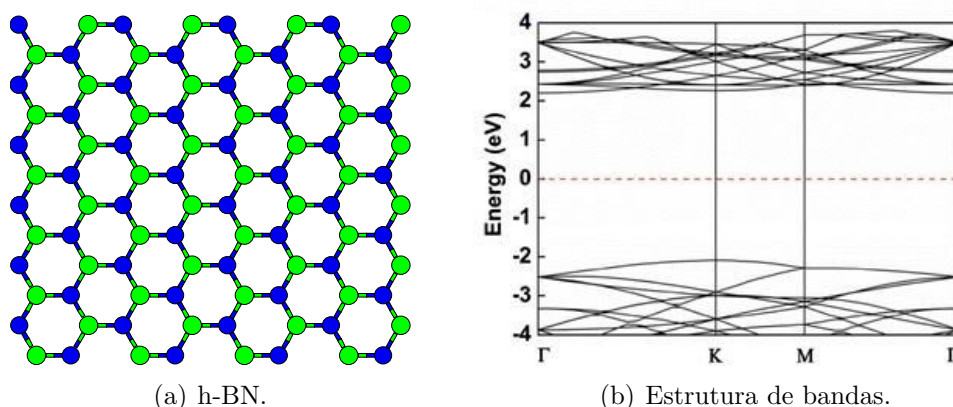


Figura 1.5: Nitreto de boro [4].

Uma vez feita a dopagem, a estrutura de bandas do grafeno dopado com nitreto de boro tem a forma apresentada na Figura 1.6.

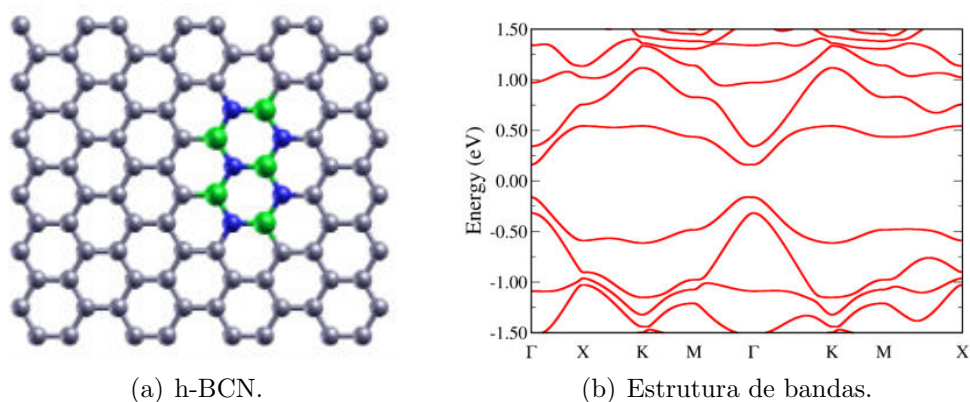


Figura 1.6: Grafeno dopado com nitreto de boro [5].

Uma outra forma de se manipular o *gap* de estruturas baseadas em carbono é feita através da aplicação de deformações (*strain*), como mostra a Figura 1.7.

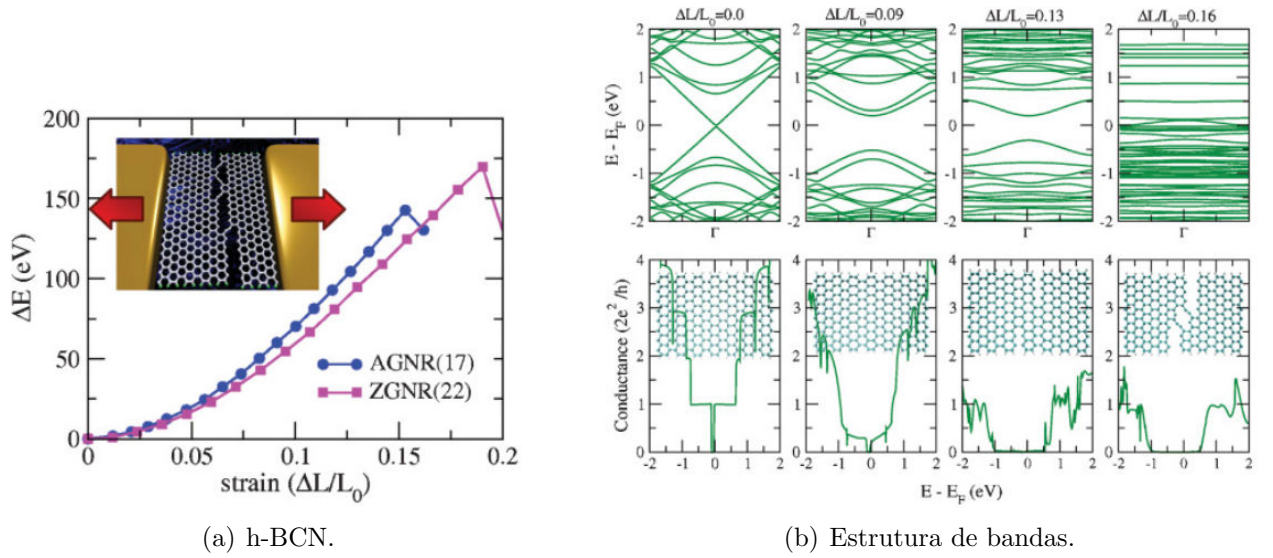


Figura 1.7: Grafeno dopado com nitrato de boro [6].

Dentre os diversos métodos, seja teóricos ou experimentais, para se estudar sistemas como os mencionados até então, pode-se se fundamentar nos postulados da mecânica quântica, onde é possível obter os níveis de energia de um sistema atômico, molecular e/ou sólido sem o uso de nenhuma parametrização, ou seja, sem (a priori) necessidade de resultados experimentais. Esses são chamados cálculos de primeiros princípios. Uma teoria deste tipo é a teoria do funcional da densidade (DFT - *density functional theory*), na qual o objeto fundamental deixa de ser a função de onda total  $\psi$  e passa a ser a densidade eletrônica total,  $\rho$ . Assim, a resolução da equação de Schrödinger de um sistema de  $N$  elétrons pode ser alcançada pela minimização de um funcional da densidade eletrônica com três variáveis, ao invés das  $3N$  variáveis se esta fosse escrita em termos da função de onda (sem considerar ainda o grau de liberdade de spin). Essa teoria foi proposta por Hohenberg e Kohn em 1964 [17], que valeu o prêmio Nobel de Química a Walter Kohn em 1998. Um avanço importante na aplicação da teoria foi feita em 1965 por Kohn e Sham, tornando viável sua implementação computacional [18]. A DFT se tornou o método mais eficiente para cálculos estruturais e de propriedades eletrônicas do estado fundamental de sistemas moleculares e cristalinos.

A próxima seção apresenta a proposta de realização do presente trabalho.

## 1.1 Proposta

Nesta dissertação, foram estudadas as propriedades mecânicas e eletrônicas de estruturas BCN sob ação de *strain*. Partiu-se de uma estrutura inicial com 24 átomos de carbono, 36 de

átomos de boro e 36 átomos de nitrogênio, onde a posição dos átomos na célula foi escolhida aleatoriamente. Esta amostra inicial é submetida a um cálculo Monte Carlo, um resfriamento simulado, para escolher a posição dos átomos que fornece a menor energia do sistema [19]. Depois de milhões de passos de simulação, é obtida uma estrutura de menor energia, com o carbono segregado do BN. Dentre todas as estruturas no intervalo de otimização, foram escolhidas sete, com diferentes níveis de desordem.

Para realizar o estudo, utilizou-se uma abordagem de primeiros princípios, via DFT, implementado no código SIESTA [20]. As sete estruturas foram analisadas para diversos valores de *strain* até que atingissem o ponto de fratura. O texto está organizado da forma descrita a seguir.

O Capítulo 1 é composto por esta Introdução. No Capítulo 2, a seguir, será explorada a Metodologia utilizada para a realização deste trabalho. Será mostrada a fundamentação teórica, que conta com ferramentas de cálculos de primeiros princípios, via DFT e um estudo sobre os tensores *stress-strain* no cálculo de propriedades mecânicas.

O Capítulo 3 é reservado para apresentar os resultados da aplicação do *strain* nas estruturas mencionadas no segundo capítulo. Serão analisadas as propriedades mecânicas, com a respectiva discussão da influência da desordem posicional dos átomos nas propriedades mecânicas de estruturas BCN. Ao final deste capítulo será feita uma breve discussão da estrutura eletrônica no que diz respeito ao comportamento do *gap* de cada estrutura estudada em função do *strain*.

Por fim, no Capítulo 4, será feita uma conclusão deste trabalho.

# Capítulo 2

## Metodologia

### 2.1 Cálculos de primeiros princípios

Para o estudo das propriedades de um sistema molecular ou cristalino em nanoescala, de um ponto de vista mais fundamental, faz-se necessário o uso da mecânica quântica dada as dimensões do problema em questão. Embora os cálculos de primeiros princípios possuam um alto custo computacional, existem muitas vantagens, dentre as quais o baixo custo financeiro se comparado aos de experimentos, alta flexibilidade, boa acurácia com os resultados experimentais, dentre outros. Por conseguinte, faz-se necessário resolver a Equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema constituído por  $N$  elétrons e  $M$  núcleos,

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  caracteriza o estado do sistema, sendo  $\mathbf{r}=(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$  e  $\mathbf{R}=(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_m)$ , respectivamente, as coordenadas dos elétrons e dos núcleos.  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano que, escrito em unidades atômicas, assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}. \quad (2.2)$$

O hamiltoniano pode ser escrito de forma simplificada

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{Ne}, \quad (2.3)$$

onde

- $\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2$  é o operador de energia cinética eletrônica;
- $\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2$  é o operador de energia cinética nuclear;
- $\hat{V}_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$  é o operador de energia potencial repulsiva entre os elétrons;
- $\hat{V}_N = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|}$  é o operador de energia potencial repulsiva entre os núcleos;
- $\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}$  é o operador de energia potencial de atração elétron-núcleo.

A solução exata da Equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos é impossível, uma vez que não se sabe resolver analiticamente tal interação. Logo, recorre-se a algumas aproximações que visam simplificar o problema. As subseções a seguir tratam dessas aproximações.

### 2.1.1 A aproximação de Born-Oppenheimer

A Equação 2.3 também pode ser escrita da seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N, \quad (2.4)$$

onde  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne}$  é chamado hamiltoniano eletrônico.

A Equação 2.4 reescreve o hamiltoniano  $\hat{H}$  em duas grandes partes: uma eletrônica e outra nuclear.

Essa separação é possível uma vez que os elétrons, por possuírem uma massa muito menor que os núcleos, adaptam-se quase que instantaneamente a qualquer mudança ocorrida nos núcleos. Sendo assim, ao invés de resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas, resolve-se apenas a parte eletrônica, considerando os núcleos fixos e tratando seus movimentos separadamente.

Aplicando a separação para a função de onda da Equação 2.1, pode-se reescrevê-la como um produto de funções de onda eletrônica e nuclear:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_N(\mathbf{R}), \quad (2.5)$$

nesse caso,  $\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$  depende das coordenadas nucleares apenas como parâmetro.

Agora, é possível reescrever a Equação de Schrödinger independente do tempo da seguinte forma:

$$(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.6)$$

De acordo com as considerações feitas anteriormente, pode-se considerar que operador energia cinética dos núcleos ( $\hat{\mathbf{T}}_N$ ) não atua sobre a função de onda eletrônica, resultando na seguinte expressão:

$$\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\hat{\mathbf{T}}_N\Psi_N(\mathbf{R}) + \Psi_N(\mathbf{R})(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.7)$$

Reorganizando os termos e separando as equações, tem-se:

$$\frac{1}{\Psi_e}(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e = E - \frac{1}{\Psi_N}\hat{\mathbf{T}}_N\Psi_N. \quad (2.8)$$

Por fim, pode-se propor as seguintes soluções para as equações separadas: para os elétrons,

$$(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

e para os núcleos

$$[\hat{\mathbf{T}}_N + E(\mathbf{R})]\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (2.10)$$

Finalmente, a resolução da Equação 2.9 implica em obter a energia eletrônica  $E(\mathbf{R})$  para valores fixos de  $\mathbf{R}$  (solucionar a equação eletrônica é possível por diversos métodos, sendo um deles utilizado no presente trabalho). Em seguida, é possível resolver a Equação 2.10, visto que a energia eletrônica é um termo do potencial efetivo para o movimento dos núcleos [21].

Outra aproximação é feita para tratar as interações atômicas nas regiões próximas aos núcleos, onde os elétrons sofrem um forte potencial coulombiano. Essa aproximação é chamada de Pseudopotencial, como será visto na Subseção 2.1.2.

### 2.1.2 Teoria do pseudopotencial

A aproximação do pseudopotencial consiste em substituir o potencial de Coulomb núcleo-elétron da região mais próxima do núcleo (*caroço*). A aproximação do pseudopotencial é introduzida para substituir os elétrons do caroço e a forte interação entre eles e o núcleo por um potencial iônico agindo sobre os elétrons de valência, como mostra a Figura 2.1.

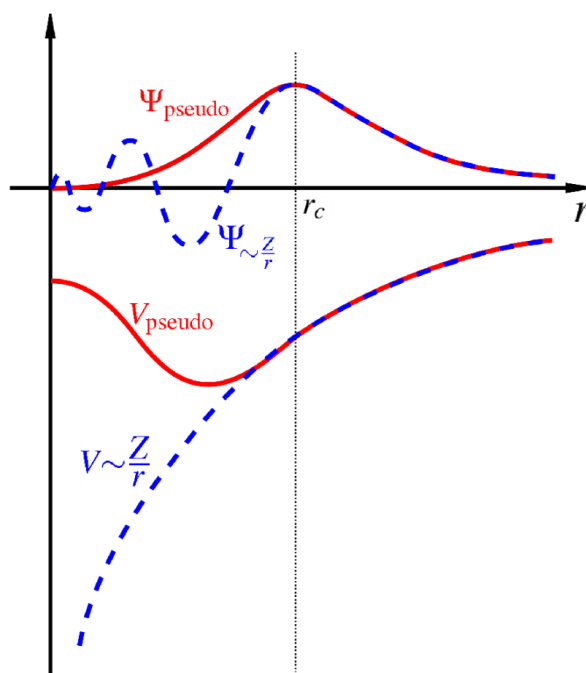


Figura 2.1: Comparação entre a pseudofunção de onda e a função de onda real.

Os elétrons do caroço, por estarem em regiões mais internas da nuvem eletrônica, possuem energia mais baixa e pouco são afetados pelas ligações químicas. Já os elétrons de valência, por se encontrarem em regiões de maior energia, são responsáveis pelas ligações químicas, determinando maior parte das propriedades físicas de sólidos e moléculas.

A formulação geral consiste em achar uma pseudofunção adequada tal que seja idêntica à função real para  $r$  maior que uma distância determinada do núcleo, chamada raio de corte  $r_c$ . Desse modo, a parte oscilatória da função de onda atômica radial, onde  $r < r_c$ , é substituída por uma função analítica conveniente e suave, contínua e derivável, como visto na Figura 2.1 [22].

De modo mais formal, pode-se justificar a aproximação do pseudopotencial considerando, mais uma vez, a Equação de Schrödinger, que foi escrita em termos dos autoestados dos elétrons da valência:

$$\hat{H}|\varphi_v\rangle = E_v|\varphi_v\rangle. \quad (2.11)$$

Para simplificar o problema, Herring, em 1940, propôs escrever o estado dos elétrons da valência  $|\varphi_v\rangle$  em termos de uma função de onda suave e de uma combinação linear dos estados do caroço [23]. Esse método ficou conhecido como ondas planas ortogonalizadas (OPW).

Mais tarde, em 1959, Phillips e Kleinman [24] mostraram, usando ondas planas, que é

possível obter os mesmos autovalores da equação secular do método OPW de Herring. O método por eles utilizado ficou conhecido como *Método do Pseudopotencial* [22]. Seguindo a formulação de Phillips e Kleinman, o estado utilizado acima pode ser escrito na forma

$$|\varphi_v\rangle = |\psi_{ps}\rangle + \sum_c b_c |\varphi_c\rangle, \quad (2.12)$$

com os estados eletrônicos  $|\varphi_c\rangle$  e  $|\varphi_v\rangle$  para o caroço e para a valência, respectivamente.  $|\psi_{ps}\rangle$  representa a pseudofunção de onda. Impondo a ortogonalidade entre  $\psi_{ps}$  e  $\varphi_c$ ,

$$\langle \varphi_c | \psi_{ps} \rangle = 0, \quad (2.13)$$

é possível reescrever a Equação 2.12 na seguinte forma:

$$|\varphi_v\rangle = \left( 1 - \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c| \right) |\psi_{ps}\rangle. \quad (2.14)$$

Agora, pode-se substituir a expressão encontrada para o estado dos elétrons de valência da Equação 2.14 na Equação de Schrödinger, que assume a forma:

$$\hat{H}|\psi_{ps}\rangle + \sum_c (E - E_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \psi_{ps} \rangle = E|\psi_{ps}\rangle. \quad (2.15)$$

onde  $E$  é o mesmo autovalor da Equação 2.11. O estado  $\psi_{ps}$  está sujeito a ação de um novo termo de potencial, que pode ser convenientemente chamado de  $\hat{V}_R = \sum_c (E - E_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c|$ . Em  $\hat{V}_R$ , observa-se que  $E > E_c$ , ou seja, esse potencial é positivo, visto que os autovalores dos estados de valência são maiores que os autovalores dos estados de caroço.

Por fim, a expressão anterior pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\left( \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R \right) |\psi_{ps}\rangle = E|\psi_{ps}\rangle. \quad (2.16)$$

O novo potencial ao qual está sujeita a pseudofunção pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R. \quad (2.17)$$

No lado direito da Equação 2.17, tem-se um potencial atrativo ( $\hat{V}$ ) e o potencial  $\hat{V}_R$ , que conforme discutido anteriormente, é repulsivo. Dessa forma, o pseudopotencial  $\hat{V}_{ps}$  possui um valor menos atrativo, visto que os elétrons de caroço blindam parcialmente o núcleo.



Uma outra aproximação necessária é escrever os estados  $\psi$  em termos de uma base localizada. Para tal, uma proposta é utilizar uma combinação linear de orbitais atômicos, como será visto na próxima Subseção.

### 2.1.3 Combinação linear de orbitais atômicos - método LCAO

A grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica é baseada na teoria de orbitais moleculares onde os estados  $\psi$  são escritos em termos de uma base localizada. Entretanto, não é trivial encontrar uma base que represente bem um orbital molecular. Uma solução proposta para a resolução do problema se deu com o método conhecido como combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *linear combination of atomic orbitals*). Neste método, expande-se os autoestados em uma combinação linear de orbitais atômicos, podendo ser escritos da seguinte forma:

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle, \quad (2.18)$$

onde  $C_{i\mu}$  correspondem aos coeficientes da combinação linear que representarão os orbitais e  $|\phi_{\mu}\rangle$  o  $\mu$ -ésimo orbital atômico.

O objetivo é encontrar um conjunto de coeficientes  $C_{i\mu}$ . Para tal, aplica-se o princípio variacional ao funcional energia eletrônica, que junto à Equação 2.18 resulta em

$$HC_i = \sum_{\mu}^n SC_{i\mu}\epsilon_{i\mu}, \quad (2.19)$$

onde S é a matriz de *overlap*, cujos elementos são dados por

$$S_{\mu\eta} = \int \phi_{\mu}\phi_{\eta}d\mathbf{v}. \quad (2.20)$$

A Equação 2.19 pode ser reescrita na forma

$$[H - \epsilon_i S]C_i = 0. \quad (2.21)$$

Portanto, na expressão acima há um conjunto de equações, onde os autovalores são raízes da equação:

$$\det[H - \epsilon S] = 0. \quad (2.22)$$

Por fim, uma vez de posse dos autovalores, é possível encontrar os coeficientes  $C_i$ .

## 2.2 Teoria do funcional da densidade

A DFT tem se tornado um dos mais populares e úteis métodos para tratar a matéria em escala nanométrica. O grande sucesso da teoria deve-se em boa parte ao equilíbrio entre precisão e custo computacional, permitindo que sistemas cada vez maiores possam ser tratados com esta teoria. Em suma, a DFT consiste em mapear, de maneira exata, o problema de um sistema de partículas interagentes, tratando-o como um sistema de partículas não interagentes, que é muito mais simples.

Para facilitar o entendimento, vale relembrar alguns conceitos de mecânica quântica. Em mecânica quântica, a informação possível de um dado sistema está contida na função de onda do sistema,  $\psi$ . Esta função de onda é calculada através da equação de Schrödinger. Logo, para um sistema de  $N$  elétrons sob um potencial do tipo  $V(\mathbf{r})$ , a equação de Schrödinger tem a forma

$$\left[ \sum_i^N \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = E \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N), \quad (2.23)$$

onde  $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  é a interação entre os elétrons. Portanto, resolver a equação de Schrödinger consiste no seguinte esquema

$$V(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \Rightarrow \langle \psi | \dots | \psi \rangle, \quad (2.24)$$

ou seja, especificando-se o potencial, pode-se obter a função de onda através da equação de Schrödinger e, por fim, calcular todos os observáveis.

A DFT é uma alternativa versátil para resolver o mesmo problema, uma vez que ela fornece um método sistemático para mapear problema de muitos corpos interagentes em um problema de corpos não interagentes. Todo o cálculo é feito promovendo a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  a variável chave, na qual o cálculo de todos os outros observáveis podem ser baseados. Logo, o método se resume na seguinte sequência:

$$\rho_0(\mathbf{r}) \Rightarrow V(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \Rightarrow \langle \psi | \dots | \psi \rangle, \quad (2.25)$$

ou seja, conhecer a densidade exata  $\rho_0(\mathbf{r})$  implica no conhecimento do potencial, bem como da função de onda e, dessa maneira, de todos os observáveis.

### 2.2.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A teoria do funcional da densidade está baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [17]. Eles são a base das afirmações precedidas e o coração do DFT. Os dois teoremas serão enunciados a seguir.

**Teorema 1 (Primeiro teorema de Hohenberg e Kohn)** *O potencial externo  $V(\mathbf{r})$  que age sobre um sistema de partículas interagentes é determinado unicamente (a menos de uma constante aditiva) pela densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\mathbf{r})$ .*

**Teorema 2 (Segundo teorema de Hohenberg e Kohn)** *A energia pode ser escrita em termos de um funcional universal válido para qualquer potencial externo. Minimizando-se este funcional em relação à densidade eletrônica, obtém-se a energia do estado fundamental  $E_0[\rho]$  para a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.26)$$

onde  $\hat{U}$  é o potencial repulsivo de Coulomb e  $\hat{V}$  o potencial externo.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn permite que seja usada a densidade eletrônica como variável na determinação da energia do estado fundamental de um sistema de N elétrons interagentes.

Ao demonstrarem os dois teoremas, Hohenberg e Kohn mostraram que é possível obter o estado fundamental do sistema sem que se tenha conhecimento prévio da função de onda. Realizando tal procedimento, pode-se minimizar  $E[\rho]$  em função de  $\rho(\mathbf{r})$  até que se chegue ao estado fundamental, caracterizado pela densidade eletrônica do estado fundamental, através de um ciclo autoconsistente como será mostrado a seguir.

A demonstração desses teoremas é feita no Apêndice A.

### 2.2.2 O formalismo de Kohn-Sham

Como visto anteriormente, os dois teoremas de Hohenberg e Kohn garantem que a densidade eletrônica do estado fundamental é suficiente na obtenção de observáveis, contudo, eles não fornecem um método operacional para a resolução do problema.

A Equação A.3 mostrou que é possível determinar o potencial externo a partir da densidade eletrônica. O teorema de Hohenberg e Kohn garante que o funcional energia pode ser escrito em termos da densidade eletrônica, que tem a forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + H_e[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.27)$$

Entretanto, tratar sistemas grandes como sólidos e moléculas é algo complexo dada a interação entre as partículas que os compõem. Essa dificuldade reside justamente nos termos  $T[\rho]$  e  $U[\rho]$ , contidos em  $H_e$ , que carregam consigo todas essas interações. Por isso, faz-se necessário reescrever a Equação 2.27 de outra forma, que torne viável a implementação computacional.

Foi proposto pela primeira vez em 1965, por Kohn e Sham [18], uma forma diferente de tratar o termo  $H_e$ , considerando-o como formado por uma energia de elétrons não-interagentes. Um termo com análogo clássico (conhecido como energia de Hartree -  $E_H$ ) e um último termo que carrega consigo os efeitos de interações de muitos corpos:

$$H_e[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + U_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.28)$$

O termo  $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$  contém a energia de troca e energia de correlação de um sistema integrante com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , bem como a correção da energia cinética desse sistema. O efeito de troca está associado ao princípio de exclusão, enquanto que os efeitos de correlação estão associados ao fato de que elétrons tem seus movimentos correlacionados.

Diante das considerações apresentadas, o funcional energia pode ser reescrito como

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi * \nabla_i^2 \psi d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Para obter as equações do estado fundamental de um sistema, deve-se aplicar o princípio variacional, uma vez que o segundo teorema de Hohenberg-Kohn permite minimizar a energia variando  $\rho(\mathbf{r})$ , mantendo o número de partículas  $N$  fixo.

Para realizar o procedimento citado acima, aplica-se o método dos multiplicadores de Lagrange onde

$$L[\rho] = E[\rho] - \epsilon_i \left( \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 d^3r - 1 \right), \quad (2.30)$$

onde  $\epsilon_i$  é o multiplicador de Lagrange.

Agora, deve-se fazer

$$\frac{\delta L[\rho]}{\delta \rho} = 0 \quad (2.31)$$

com  $E[\rho]$  dado pela Equação 2.29, o termo  $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}$  assume a seguinte forma:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho}. \quad (2.32)$$

Substituindo o resultado anterior na Equação 2.31, tem-se:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (2.33)$$

A equação acima foi obtida de uma maneira exata e análoga à equação de Schrödinger de uma partícula. O termo entre colchetes pode ser definido como hamiltoniano de KS, onde

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho}, \quad (2.34)$$

com um potencial efetivo  $V_{KS}$  da forma:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) \equiv \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho}. \quad (2.35)$$

Por fim, com as substituições propostas até então, pode-se chamar a Equação 2.33 de equação de Kohn-Sham, escrita da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \psi_i + V_{KS}(\mathbf{r}) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.36)$$

O primeiro passo para resolver a Equação 2.36 é propor uma densidade eletrônica inicial, uma vez que o potencial depende funcionalmente dela. Através dessa densidade eletrônica inicial o potencial é contruído, montando a equação de Kohn-Sham. A partir daí, obtém-se o hamiltoniano de Kohn-Sham que, ao ser diagonalizado, fornece os autovalores e autovetores. Dessa maneira, é possível calcular uma nova densidade eletrônica que é comparada com a inicial. Se a diferença entre elas atender aos parâmetros de convergência, admite-se que a densidade encontrada é solução para o problema. Caso contrário, o processo de construção de um novo potencial de Kohn-Sham é reiniciado e um novo cálculo é feito.

A Figura 2.2 resume o passo a passo do ciclo autoconsistente para a solução da equação de Kohn-Sham.

Até então, todo o formalismo de Kohn-Sham é exato. Contudo, não se conhece o potencial de Kohn-Sham por completo, pois não existe forma exata de descrever o termo de troca-correlação,  $E_{xc}$ . Para resolver a equação de Kohn-Sham, utiliza-se de uma aproximação neste termo, como será visto a seguir.

### 2.2.3 Aproximações para o funcional troca-correlação $E_{xc}$

Atualmente, diante das diversas opções de aproximação para o funcional troca-correlação  $E_{xc}$ , existem duas que são mais utilizadas: aproximação da densidade local (LDA) e aproximação do gradiente generalizado (GGA).

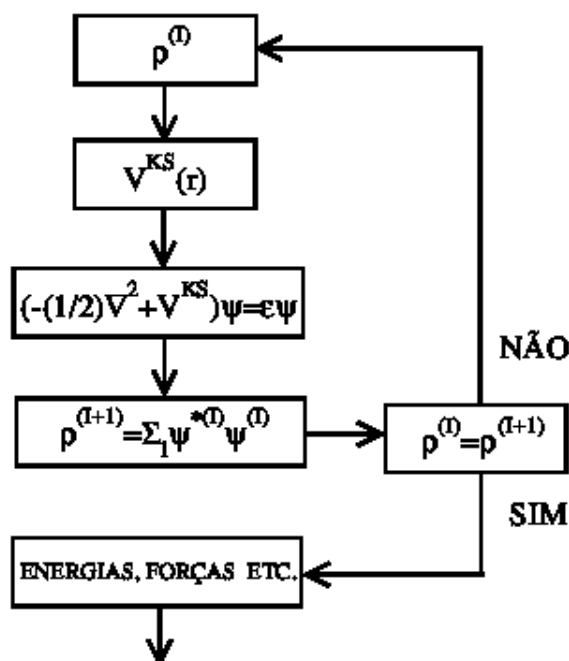


Figura 2.2: Ciclo de autoconsistência para a solução da equação de Kohn-Sham.

Na aproximação LDA, supõe-se que  $\rho(\mathbf{r})$  varia suavemente nas proximidades de  $\mathbf{r}$ . Entretanto, em se tratando de sistemas reais, a densidade não é homogênea. Portanto, faz-se necessário refinar o método LDA, expressando o funcional  $E_{xc}$  em termos tanto da densidade como do seu gradiente.

Tal aproximação, que é expressa em termos da densidade e do gradiente da densidade eletrônica, é conhecida como GGA. O termo de troca e correlação pode ser escrito da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (2.37)$$

Diante dos diversos tipos de parametrização para o funcional GGA, pode-se citar um que além de mais simples é um dos mais utilizados, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [25], e utilizado para a realização deste trabalho.

## 2.3 O código SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [20] é um código computacional baseado na DFT para cálculos de estrutura eletrônica. O programa resolve de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham, vista anteriormente neste capí-

tulo.

A implementação do SIESTA consiste na utilização de algumas características gerais. Dentre elas, pode-se citar as aproximações tanto LDA como GGA para o termo troca e correlação. Os estados eletrônicos do caroço são substituídos por pseudopotenciais de norma conservada [26] na forma Kleinman-Bylander [27]. O SIESTA também pode ser utilizado para relaxação estrutural, fornecendo as forças entre os átomos e o tensor *stress* através do teorema de Hellmann-Feynman [28], de grande valia para a realização do presente trabalho.

O SIESTA utiliza um conjunto de bases formada por pseudo-orbitais atômicos, que são autofunções do pseudo-hamiltoniano atômico ( $H = T + V_{PS}$ ). Estas funções de base são do tipo orbital atômico, ou seja, uma função radial multiplicada por um harmônico esférico e são feitas finitas, tornam-se zero além de um determinado raio de corte, como foi visto na Figura 2.1. A utilização de um raio de corte reduz o número de elementos de matriz do hamiltoniano, sendo calculados apenas os elementos do hamiltoniano mais relevantes para um dado problema.

O tamanho da base utilizada define a alta ou baixa qualidade do cálculo. A base mínima (*single- $\zeta$* ) tem somente uma função radial por momento angular. Uma base melhor é obtida adicionando uma segunda função por momento angular, obtendo-se a base *double- $\zeta$* . Uma base ainda mais completa pode ser obtida com a adição de orbitais de polarização, que são orbitais atômicos com uma unidade de momento angular a mais que o último orbital de valência ocupado. Essa é a base (*double-zeta*) com polarização (DZP).

## 2.4 Estudo de propriedades mecânicas

### 2.4.1 Elasticidade

A elasticidade é uma propriedade fundamental de materiais e de grande importância na Física. Ela descreve a resposta geométrica do cristal a forças externas e pode, por exemplo, explicar a propagação de ondas elásticas em determinado material. A aplicação de forças em determinadas direções em cristais como o grafeno pode provocar deformações estruturais e, através da resposta à força aplicada, busca-se entender as propriedades elásticas do material [29].

Uma consequência consiste no estudo das propriedades mecânicas de materiais híbridos, como por exemplo, estruturas BCN. Interessantes nanoestruturas podem ser criadas pela manipulação das estruturas BCN, onde se pode citar a conversão de nanotubos BCN de parede múltipla em nanotubos de BN também com parede múltipla através de tratamento de oxidação [30, 31]. Outro exemplo é a alteração no posicionamento dos átomos de boro (B), carbono (C)

e nitrogênio (N), que geram uma desordem na estrutura promovendo, dentre outros, alterações no *gap* da estrutura [19].

Trabalhos envolvendo as propriedades mecânicas de materiais vem sendo feitos [32, 33, 34, 35]. Dentre eles, tem-se estudado as propriedades elásticas de estruturas BCN através da variação da contração de nitreto de boro no grafeno [36, 37].

O estudos da propriedades elásticas, mais precisamente das constantes elásticas, se dá por meio dos tensores *strain* e *stress*. O *strain* é criado por uma deformação nos vetores da rede cristalina. A Figura 1.1 mostra um exemplo simples de *strain* em uma rede quadrada.

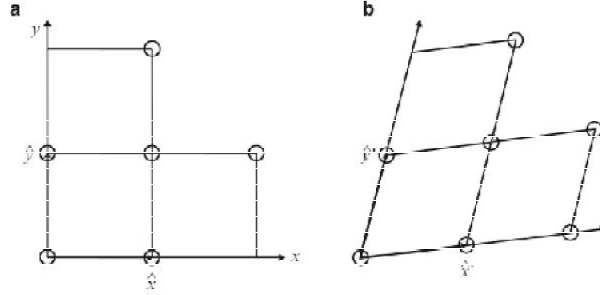


Figura 2.3: Diagrama para (a) uma rede sem deformação e (b) uma rede deformada.

Dessa forma, uma deformação uniforme em uma determinada direção irá modificar o comprimento dos vetores unitários do sistema. Portanto, num material bidimensional, pode-se definir os novos vetores em função dos vetores antigos da seguinte forma:

$$\hat{\mathbf{x}}' = (1 + \varepsilon_{xx})\hat{x} + \varepsilon_{xy}\hat{y} + \varepsilon_{xz}\hat{z} \quad (2.38)$$

$$\hat{\mathbf{y}}' = \varepsilon_{yx}\hat{x} + (1 + \varepsilon_{yy})\hat{y} + \varepsilon_{yz}\hat{z} \quad (2.39)$$

Para um *strain* em três dimensões acrescenta-se:

$$\hat{\mathbf{z}}' = \varepsilon_{zx}\hat{x} + \varepsilon_{zy}\hat{y} + (1 + \varepsilon_{zz})\hat{z} \quad (2.40)$$

Desse modo, é possível escrever a relação entre os vetores da rede cristalina antes e depois da deformação conforme a Equação 2.41.

$$\overline{\mathbf{Q}} = \mathbf{Q} \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy}/2 & \varepsilon_{xz}/2 \\ \varepsilon_{yx}/2 & 1 + \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz}/2 \\ \varepsilon_{zx}/2 & \varepsilon_{zy}/2 & 1 + \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.41)$$



uma vez que os termos cruzados da matriz são iguais, ou seja:  $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx}$ ,  $\varepsilon_{xz} = \varepsilon_{zx}$  e  $\varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zy}$

$\bar{\mathbf{Q}}$  e  $\mathbf{Q}$  são os vetores da rede cristalina antes e depois da deformação, respectivamente [35]. Estes vetores são dados por:

$$\bar{\mathbf{Q}} = \begin{pmatrix} \hat{x}' \\ \hat{y}' \\ \hat{z}' \end{pmatrix} \quad e \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

conforme as equações 2.38 , 2.39 e 2.40.

Para o caso tridimensional, pode-se definir o tensor *strain* na forma de matriz:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

Portanto, um tensor é uma entidade matemática usada para descrever uma relação linear entre duas quantidades físicas. Um tensor pode ser um escalar, um vetor ou uma matriz, por exemplo. Um escalar é um tensor de ordem zero, um vetor é um tensor de primeira ordem e, por fim, uma matriz é um tensor de segunda ordem. Logo, o tensor *strain* é um tensor de segunda ordem definido conforme a Equação 2.43.

Em contrapartida, o sólido que irá sofrer a deformação (*strain*) tende a resisti-la. Com isso, pode-se definir *stress*, que é uma força por unidade de área em resposta à aplicação de um *strain*. O tensor *stress* também é de segunda ordem. Na superfície infinitesimal de um cubo, a distribuição do *stress* é dada conforme a Figura 2.4, onde  $\tau_{xx}$  representa uma força aplicada na direção x para uma unidade de área do plano normal à direção x; e  $\tau_{xy}$  representa uma força aplicada na direção x por unidade de área do plano normal à direção y [38].

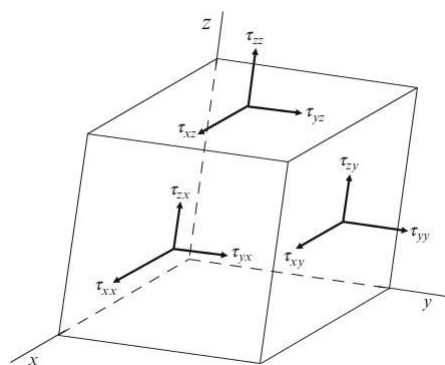


Figura 2.4: Ilustração das componentes do *stress* na superfície infinitesimal de um cubo.

Matematicamente, pode-se definir o tensor *stress* da seguinte forma

$$\bar{\tau} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix}. \quad (2.44)$$

Ao contrário do *stress* e do *strain*, a elasticidade é uma propriedade intrínseca de um material. As propriedades elásticas do material são regidas pelo arranjo e pelas forças das ligações entre os átomos que o constituem. A elasticidade é a propriedade de deformação reversível. Se a deformação de um corpo sob tensão não exceder um valor crítico, denominado limite de elasticidade, o corpo vai voltar à sua forma inicial quando a tensão é removida.

Em termos dos tensores *stress* e *strain*, pode-se definir a constante elástica na forma

$$\begin{pmatrix} C_{xx} & C_{xy} & C_{xz} \\ C_{yx} & C_{yy} & C_{yz} \\ C_{zx} & C_{zy} & C_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix}, \quad (2.45)$$

onde a constante elástica, de modo geral, é dada pela matriz acima.

Na próxima Seção, será apresentada a forma na qual esta metodologia foi utilizada para o estudo das estruturas BCN propostas neste trabalho.

## 2.5 A metodologia na prática

Neste trabalho, estudou-se as propriedades estruturais e eletrônicas de estruturas BCN sob o efeito de *strain*. Foi selecionado um conjunto de amostras, que serão descritas no próximo capítulo, e será aplicado o método aqui descrito. Em cada amostra, que é formada por uma célula BCN com 96 átomos, foi aplicada uma deformação aos vetores da rede cristalina como parte essencial para o estudo das propriedades mecânicas de estruturas, como é o caso.

Para tal realização, utilizou-se uma deformação apenas em uma dimensão (uniaxial - direção xx). Desse modo, apenas o primeiro termo em cada matriz da Equação 2.45 teve valor diferente de zero. A realização dessas deformações se deu na forma de um prolongamento gradual dos vetores da rede cristalina, que reescalou as posições dos átomos em valores proporcionais ao novo tamanho da rede após a otimização. Em outras palavras, as distâncias entre as ligações atômicas foram aumentadas para que se pudesse calcular o *stress* sofrido pela distensão através do código SIESTA.

O cálculo realizado pelo SIESTA leva em consideração o *bulk* (estrutura tridimensional), como mostrado na Figura 2.5

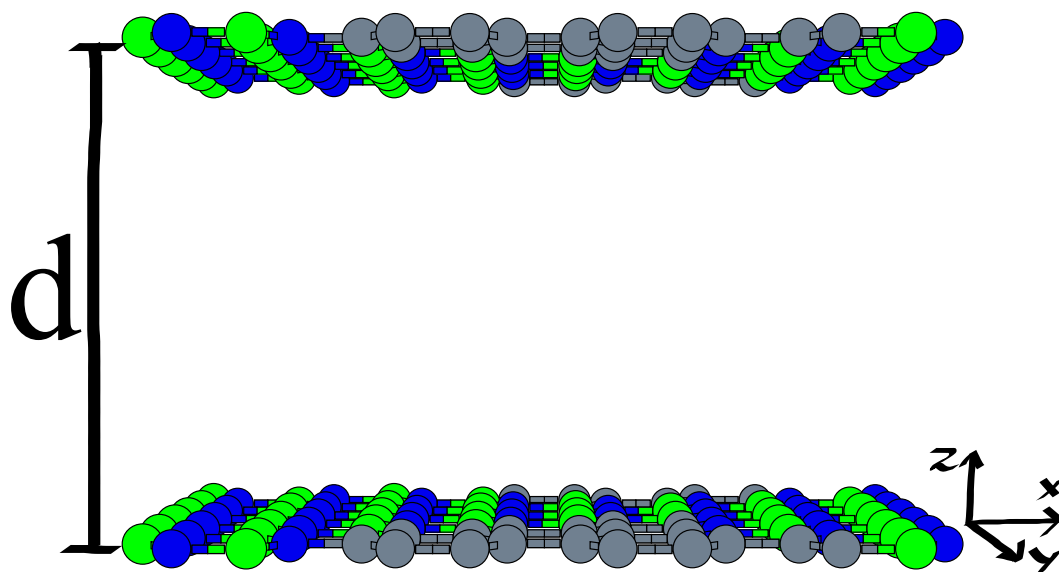
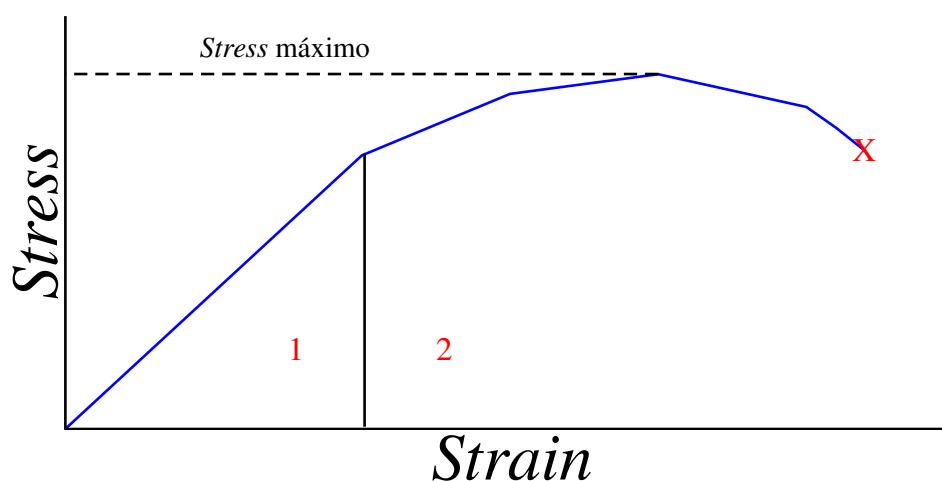


Figura 2.5: Metodologia do cálculo realizado no SIESTA.

Para estudar estruturas bidimensionais é necessário acrescentar uma distância suficientemente grande ( $d = 30 \text{ \AA}$ , no caso) entre as camadas para que não haja interação entre elas. Já foi visto que o *stress* é definido como força por unidade de área. A área utilizada no cálculo é a área do plano  $yz$ , ou seja, o *stress* calculado pelo SIESTA não é o *stress* real sofrido pela estrutura. Para calcular seu valor verdadeiro é necessário multiplicar pela área  $yz$  e dividir pela espessura (*thickness*) da camada, que neste caso foi utilizado  $3 \text{ \AA}$ .

De posse do valor do *strain*, aplicado aos vetores da rede, e do *stress*, oriundos do cálculo da DFT, construiu-se o gráfico da Figura 2.6, que mostra a curva *stress-strain* de modo geral, explicitando cada fase da deformação até atingir a fratura da estrutura.

Figura 2.6: Exemplo de relação *stress-strain* até a fratura.

A região 1 do gráfico da Figura 2.6 apresenta o regime elástico. Na região 2, tem-se um regime plástico, caracterizado por promover uma deformação permanente ao material. O início desse regime é tratado como escoamento, um intervalo entre os regimes linear e plástico, entretanto, o escoamento não é bem definido em alguns materiais. Findado tal regime, dá-se continuidade ao processo de deformação permanente, que vai até a tensão máxima suportada (*stress máximo*). A partir desse ponto, inicia-se um processo de estrição (chamado *necking*), onde a deformação causa um estreitamento na estrutura, levando-a à ruptura, indicada por um X em destaque na Figura 2.6. A ruptura é caracterizada pela diminuição do valor do *stress* sofrido pela estrutura. Já o *strain* de ruptura é o valor do *strain* a partir do qual o *stress* vai a zero.

Analisando a região 1, pode-se definir a relação entre a constante elástica e os tensores *stress* e *strain*. Fundamentado na Lei Hooke, a constante de rigidez elástica (*elastic stiffness constant*), ou simplesmente constante elástica, é definida como:

$$c = \frac{\tau}{\varepsilon} \quad (2.46)$$

onde  $\tau$  é o *stress* e  $\varepsilon$  é o *strain* longitudinal igual a  $\Delta l/l$ , onde  $\Delta l$  é o aumento de comprimento e  $l$  é o comprimento original [39].

Portanto, através da Equação 2.46 é possível relacionar *stress* e *strain* com a constante elástica, compondo um gráfico que relaciona a constante elástica com o *strain*, como mostra a Figura 2.7 e assim estudar o comportamento elástico de um determinado material.

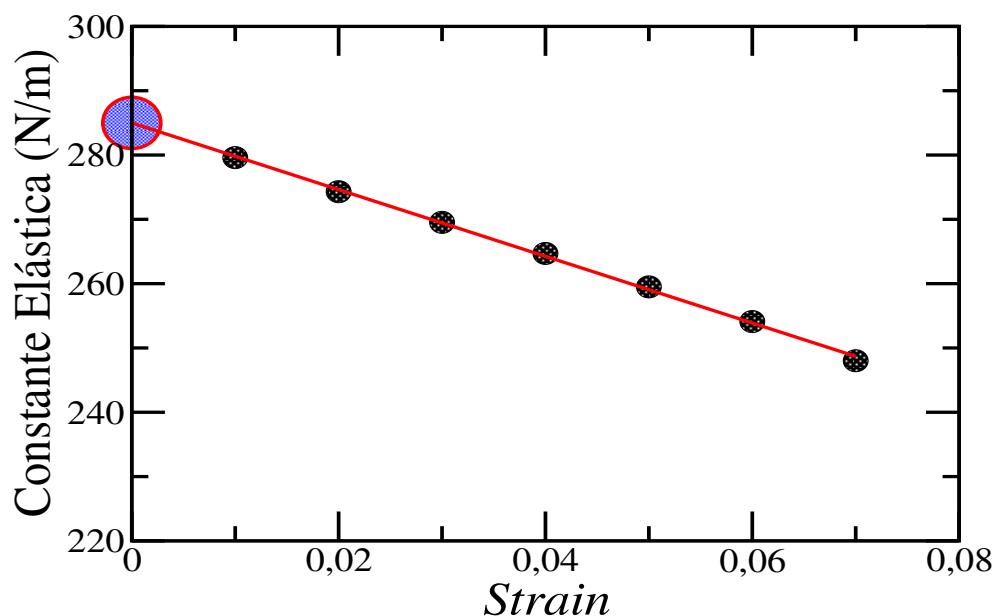


Figura 2.7: Exemplo de como calcular a constante elástica.

No gráfico da figura anterior, faz-se um ajuste linear e encontra-se o valor da constante elástica (em destaque), uma vez que o valor da constante elástica se dá no limite quando o *strain* vai a zero [29].

Em seguida, após o regime linear, regido pela Lei de Hooke, tem-se um regime plástico, muito referenciado em recentes estudos de materiais [40, 41]. De posse dessas informações, pode-se obter grandezas de interesse, como constante elástica, rigidez mecânica, *stress* de ruptura e *strain* de ruptura.

O próximo capítulo é iniciado com uma breve introdução de revisão de literatura e, posteriormente, expõe as estruturas alvo deste estudo seguido dos resultados obtidos.

# Capítulo 3

## Resultados e discussões

Há, na literatura, diversos trabalhos relacionados a estruturas BCN. Resultados experimentais mostram a síntese de filmes finos compostos por boro, carbono e nitrogênio através de CVD (Chemical Vapor Deposition) [43].

Estudo das propriedades ópticas e elétricas de filmes BCN sintetizados através de PACVD (*Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition*) também é reportado. Os resultados mostram que tais propriedades variam fortemente dependendo da concentração de átomos de carbono, ou seja, aumentar esta concentração implica em diminuir o gap, a resistência elétrica, bem como a energia de ativação térmica do mecanismo de condução elétrica [42].

Quanto às propriedades mecânicas de estruturas híbridas formadas por grafeno e nitreto de boro com defeitos do tipo vacância, observa-se que o aumento do ângulo de inflexão aumenta a energia de formação da estrutura híbrida e diminui o módulo de Young. Já a capacidade de sofrer deformação foi afetada não só pelo defeito, mas também pela de interface de conexão entre as partes. Quanto à estrutura de bandas, esta se mostrou sensível à aplicação de *strain* [44].

Em um trabalho mais recente, vê-se a análise da dependência do *spin* nas propriedades eletrônicas de estruturas híbridas formadas por grafeno e nitreto de boro. Através da aplicação de *strain*, observa-se que dependendo das condições de contorno da borda da camada (*armchair* ou *zigzag*) pode haver diferente valor do *gap* para diferente *spin* [45].

O presente trabalho teve como objetivo estudar estruturas híbridas formadas por boro, carbono e nitrogênio, chamadas estruturas BCN, idênticas em termos estequiométricos, mas que se diferenciam pelas posições dos átomos que integram a camada. De início, é feita uma análise das propriedades mecânicas, objetivo principal do trabalho. Posteriormente, faz-se uma análise das propriedades eletrônicas, observando o comportamento do *gap* em função do *strain* sofrido por cada amostra.

## 3.1 Propriedades Mecânicas

Materiais bidimensionais como o grafeno tem se constituído a base de uma interessante área de pesquisa em nanomateriais por conta de suas excepcionais propriedades. O grafeno apresenta uma elevada condutividade térmica a temperatura ambiente, o que faz dele um excelente candidato a aplicações eletrônicas, bem como para gerenciamento térmico [46].

Outra característica do grafeno está associada às propriedades mecânicas, esta estrutura possui uma elevada resistência mecânica, da ordem de  $130 \pm 10$  GPa, constante elástica da ordem de  $340 \pm 50$  N/m e *strain* de fratura de 0,25. Por tais motivos, o grafeno se apresenta como o material mais forte já medido e que pode ser usado para testar mecanicamente materiais em nanoescala [8].

Quanto às propriedades elétricas, os resultados mostram que é possível manipular a condutividade elétrica do grafeno, uma vez que esta aumenta à medida em que a concentração de hidrazina é aumentada. O oposto acontece nas propriedades mecânicas, que são aperfeiçoadas com a diminuição da concentração de hidrazina [47].

Grafeno e h-BN tem a mesma estrutura atômica. Estudos anteriores sobre o grafeno retratam que átomos de carbono podem ser substituídos por átomos de boro e de nitrogênio. Esta ação promove alterações no *gap* do grafeno, por exemplo, fazendo-o aumentar [48].

Uma maneira alternativa é realizar a dopagem do grafeno apenas com átomos de nitrogênio. Medidas elétricas feitas no grafeno após a dopagem com nitrogênio mostram um comportamento tipo-N, evidenciando que é possível modular as propriedades elétricas deste apenas com a dopagem com o elemento químico nitrogênio [49].

A dopagem com boro e nitrogênio tem sido empregada como forma de manipular as propriedades mecânicas do grafeno, onde o aumento de dopantes promove um efeito destrutivo, diminuindo a resistência mecânica, bem como o *strain* de fratura [50]. Contudo, não se tem conhecimento na literatura das propriedades mecânicas de estruturas BCN em diferentes níveis de desordem posicional dos átomos sob a ação de *strain*.

Durante o processo experimental de crescimento, utilizado para originar estruturas híbridas, não é possível ter um controle absoluto. Por conta disso, defeitos estruturais se tornam inevitáveis. O presente trabalho visa analisar como as posições dos átomos de boro, carbono e nitrogênio na camada influenciam as propriedades mecânicas. Para tal, faz-se necessária a aplicação de *strain*, que, posteriormente, foi utilizado para analisar as propriedades eletrônicas de estruturas BCN, como será visto a seguir.

### 3.1.1 Relação *stress-strain*

Para o estudo do efeito do *strain* nas propriedades de estruturas BCN, utilizou-se sete estruturas obtidas através de cálculo Monte Carlo com resfriamento simulado, seguindo o seguinte roteiro. Dada uma célula inicial, com 96 átomos e composta com átomos de carbono (C), boro (B) e nitrogênio (N), aleatoriamente distribuídos nos sítios. A célula tem uma concentração de 25% de carbono e 75% de BN, com concentração igual de boro e nitrogênio. Esta estrutura inicial é minimizada, usando sua energia total como parâmetro, em um cálculo Monte Carlo, conforme obtido por Martins *et al.* [19]. Neste cálculo, dentre as milhões de estruturas intermediárias entre o início e o final do cálculo, foram selecionadas sete estruturas, com diferentes níveis de desordem posicional (consequentemente, diferentes energias totais).

O conjunto de amostras é apresentado na Figura 3.1. A primeira estrutura da Figura 3.1, referenciada pela letra (a) é a estrutura em menor estado de desordem. Este resultado é constatado na literatura, onde o estado de menor energia para uma estrutura composta por átomos de carbono, boro e nitrogênio ocorre quando o carbono se encontra segregado [19]. As demais estruturas são apresentadas em níveis crescentes de desordem, onde, por fim, tem-se a estrutura em maior estado de desordem posicional, Figura 3.1-(g).

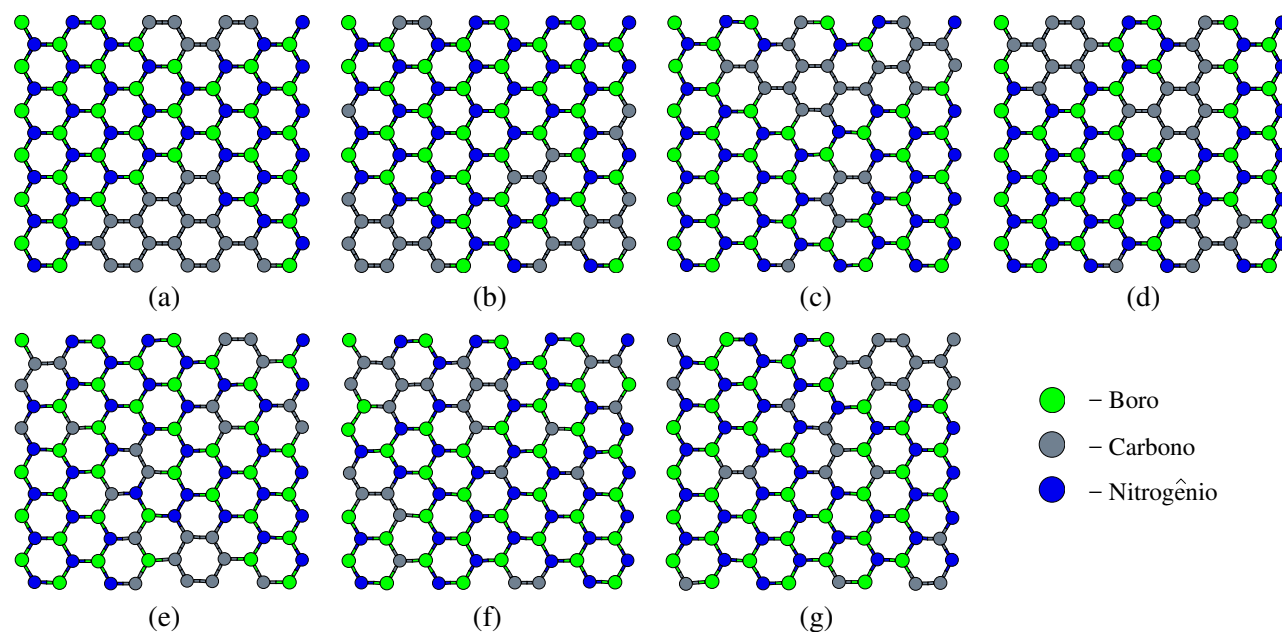


Figura 3.1: Estruturas h-BCN em diferentes níveis de desordem posicional dos átomos em crescente de desordem: estruturas a, b, c, d, e, f e g.



Em cada uma dessas sete estruturas foram aplicados dezesseis diferentes valores de *strain*, intervalados de 1,0%, iniciando em 1,0% e indo até 16,0%, sendo esse o aumento percentual no tamanho original dos vetores da rede na direção xx, enquanto que as demais direções foram mantidas livres. O valor final se justifica por ser um percentual comum a todas as estruturas, onde se teve por certo que todas atingiram o *strain* de rompimento.

Feito tal procedimento inicial, utilizou-se o programa SIESTA para otimizar a geometria de cada amostra depois de aplicada a deformação, ou seja, buscou-se relaxar as estruturas minimizando as energias e forças entre os átomos.

Após o término de cada um dos dezesseis cálculos realizados para cada estrutura, obteve-se, respectivamente, dezesseis diferentes valores de *stress*, coletados do programa SIESTA, para cada uma das estruturas alvo deste estudo. A Figura 3.2 mostra, qualitativamente, a sistemática do procedimento realizado.

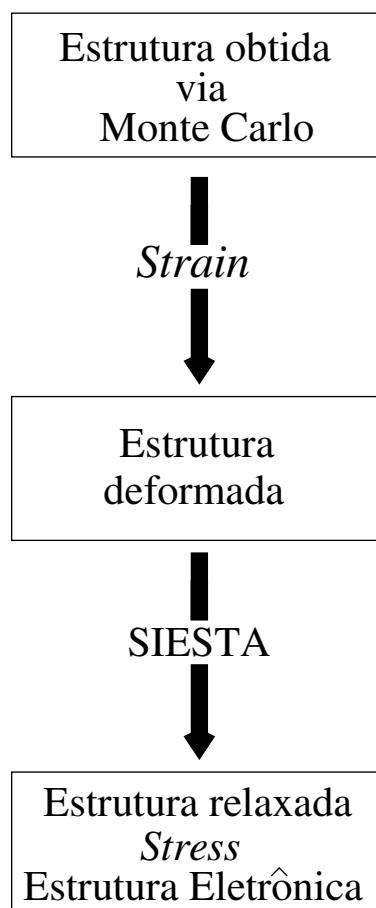


Figura 3.2: Passo a passo do procedimento realizado para obtenção dos resultados.

Todos os cálculos foram baseados no formalismo de primeiros princípios, conforme discutido no Capítulo de Metodologia, via DFT, utilizando aproximação GGA para o funcional troca-

correlação e pseudopotenciais de norma conservada na forma Kleinman-Bylander. Foi utilizado o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO - *linear combination of atomic orbitals*) implementado através do programa SIESTA, com um conjunto de bases *double-zeta* com polarização de *spin*. A geometria de todas as estruturas, para cada aplicação de *strain*, foi relaxada até que a força total em cada átomo fosse menor que 0,01 eV/Å. Dentro do esquema de MonkhostPack [51], utilizou-se um grid 4 x 4 x 1 e *mesh cutoff* de 250 Ry.

Nesta subseção, serão mostradas as curvas *stress-strain* para as amostras da Figura 3.1. Serão analisados os regimes linear e plástico até a fratura, bem como a influência da desordem nas propriedades mecânicas de estruturas BCN. A subseção seguinte é dedicada a uma análise mais detalhada do comportamento das estruturas BCN quanto ao regime elástico, com o cálculo de grandezas relacionadas.

Para a estrutura em menor estado de desordem, Figura 3.1-(a), construiu-se o gráfico da Figura 3.3.

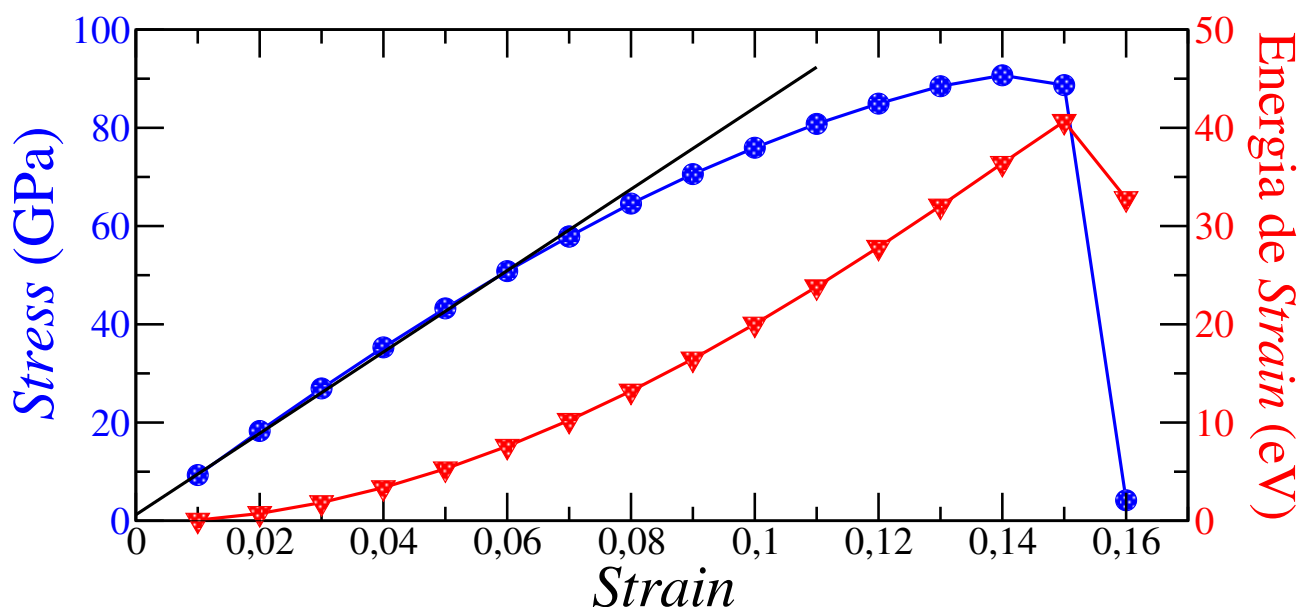


Figura 3.3: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-a.

A Figura 3.3 apresenta a relação *stress-strain* (em azul) e o comportamento da energia de *strain* (em vermelho) para a estrutura em menor estado de desordem posicional dos átomos. Observa-se que, para baixos valores de *strain*, tem-se um regime linear (ajuste linear em destaque). Este regime perdura até, aproximadamente, o percentual de 7%, como se pode verificar no ajuste linear feito nos valores do *stress*. Esse percentual máximo para o comportamento linear foi algo comum para todas as estruturas estudadas.

A partir do regime linear, tem-se um regime elástico de ordem superior, referenciado na literatura como regime plástico [52]. Neste regime, a deformação sofrida pela estrutura passa a ser permanente, não mais retornando ao estado inicial após a remoção da ação que lhe conferiu tal deformação. Ao fim desse estágio, a estrutura atinge o rompimento, quando se constata um abrupto decaimento no valor do *stress*.

Uma outra forma de se constatar a ruptura é feita através da Energia de *strain*. Por definição, a Energia de *strain* é dada por:  $E_S = E(\varepsilon) - E(\varepsilon = 0)$ ; onde se tem a energia total para um dado valor de *strain*  $\varepsilon$  menos a energia para zero *strain* ( $\varepsilon = 0$ ), que é a energia da camada relaxada (sem *strain*) [10].

Para a estrutura da Figura 3.3, o valor de *strain* (chamado *strain* de ruptura) para o qual o valor do *stress* sofre uma queda abrupta foi de 15%. Isso implica que a partir desse valor (*strain* de ruptura) qualquer percentual maior de *strain* leva a estrutura ao rompimento. Na corrente análise, para quaisquer valores de *strain* superiores a 15% a estrutura se rompe.

Do ponto de vista qualitativo, pode-se analisar o processo de rompimento observando a configuração dos átomos na camada a medida em que o percentual de aplicação do *strain* aumenta. A Figura 3.4 a seguir mostra passos intermediários até o rompimento da estrutura BCN-a, representada na Figura 3.1-(a).

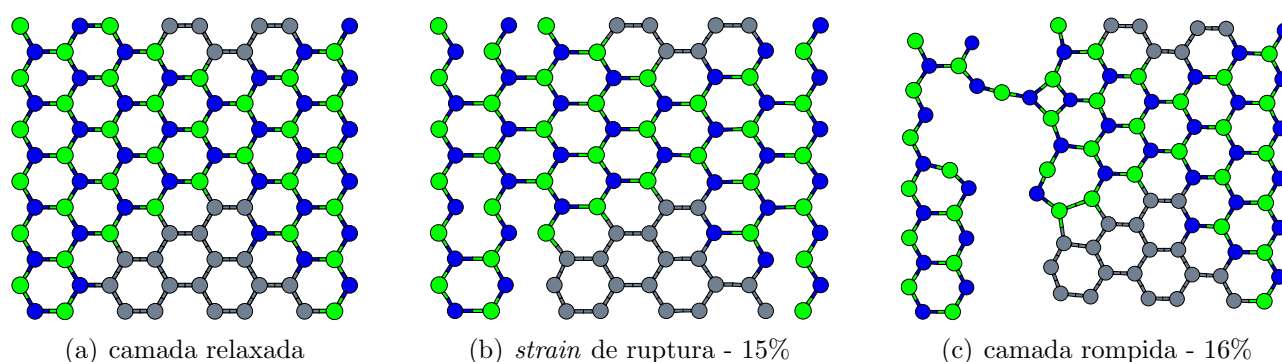


Figura 3.4: Estrutura BCN-a: comparativo entre as camadas relaxada, com *strain* de ruptura (15%) e camada rompida - 16%, respectivamente.

Percebe-se que, embora exista uma cadeia de átomos interligando as duas partes da camada, o valor do *stress* começa a diminuir após o *strain* de 15%, bem como a energia de *strain*. Conforme discutido na Metodologia, o *stress* é a resposta do material à aplicação da deformação. Dada a configuração da camada, após o *strain* de ruptura, tem-se um estado onde o *stress* possui valor aproximadamente nulo, como se pode observar na Figura 3.3. Embora haja uma cadeia linear de átomos interligando as duas partes rompidas da camada, as ligações entre os átomos estão relaxadas, ou seja, os comprimentos de ligação possuem valores próximos aos

comprimentos de ligação da camada relaxada. A formação de cadeia linear é algo já conhecido na literatura para diversas estruturas [10]. Os cálculos realizados no presente trabalho mostram que, para valores acima do *strain* de ruptura, ocorre a formação da cadeia linear sem que haja um novo aumento significativo no *stress* sofrido pela estrutura.

Analisar o comportamento de estruturas em nanoescala quanto ao rompimento não é algo trivial, contudo, é sabido que as ligações CC são mais resistentes do ponto de vista mecânico e que as ligações BN são menos resistentes [19, 10]. Este fator levanta a hipótese de que o rompimento das camadas deve ocorrer neste intervalo, entre ligações CC e BN, uma vez que a junção dessas duas estruturas gera ligações do tipo CB e CN, que são ligações tidas por erradas, visto que a dopagem do grafeno se deu com nitreto de boro.

Contudo, uma vez que a aplicação do *strain* se deu na direção *armchair*, é possível observar que a ruptura segue a tendência de manter a simetria hexagonal da camada para as partes rompidas, ainda que havendo uma cadeia linear interligando-as. Outra característica observada foi a formação de um quadrado de átomos na região do rompimento, bem como um pentágono um pouco abaixo, além de um heptágono, que se formou por uma ligação errada (BB) em uma estrutura de vértices ímpares. Quebras de simetria com algumas dessas características em estruturas hexagonais também são referenciadas na literatura [10].

Em continuidade, segue-se a análise da próxima estrutura estudada, BCN-b, presente na Figura 3.1-(b), que apresentou a relação *stress-strain* e energia de *strain* mostrada na Figura 3.5.

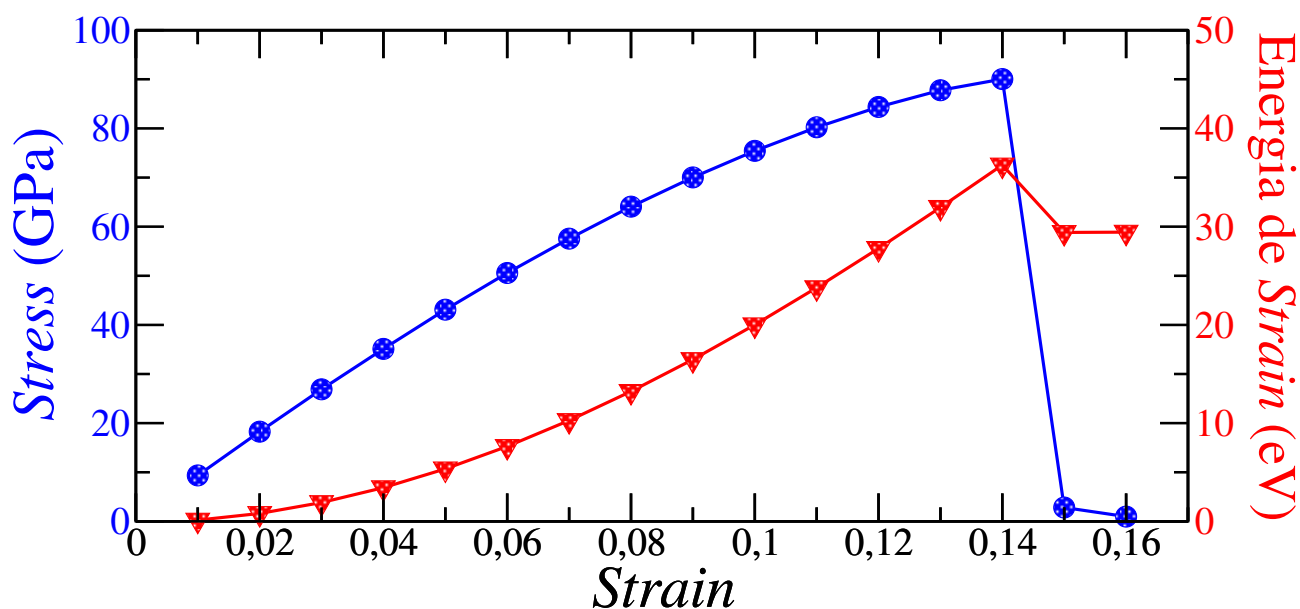


Figura 3.5: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-b.

A Figura 3.5 mostra a relação entre o *stress* e a energia de *strain* em função do *strain* para a estrutura BCN-b, apresentada na Figura 3.1-(b). Semelhantemente à estrutura BCN-a, observa-se que o regime linear esteve presente apenas até, aproximadamente, o *strain* de 7%, corroborando o que fora dito para a estrutura anterior. O mesmo não ocorreu para o *strain* de ruptura, que, neste caso, foi de 14%. A partir deste valor, constata-se a diminuição no valor *stress*. Novamente, recorre-se à energia de *strain* para confirmar a ruptura, sendo perceptível que houve uma descontinuidade no aumento da energia da camada a medida em que lhe era aplicado *strain*.

Uma vez que a corrente análise é feita para uma estrutura em estado maior de desordem que a primeira, pode-se tomar a estrutura BCN-a como referência, que apresenta o menor estado de energia para as camadas quanto ao nível de organização dos átomos, e definir uma energia relativa entre esta (BCN-a) e as demais estruturas:  $E_R = E_{BCN(x)} - E_{BCN(a)}$ , onde x representa as outras estruturas estudadas. Em relação à estrutura BCN-b, a energia relativa é 5,06 eV.

Uma análise qualitativa da aplicação do *strain* até a fratura para a estrutura BCN-b é feita na Figura 3.6 a seguir.

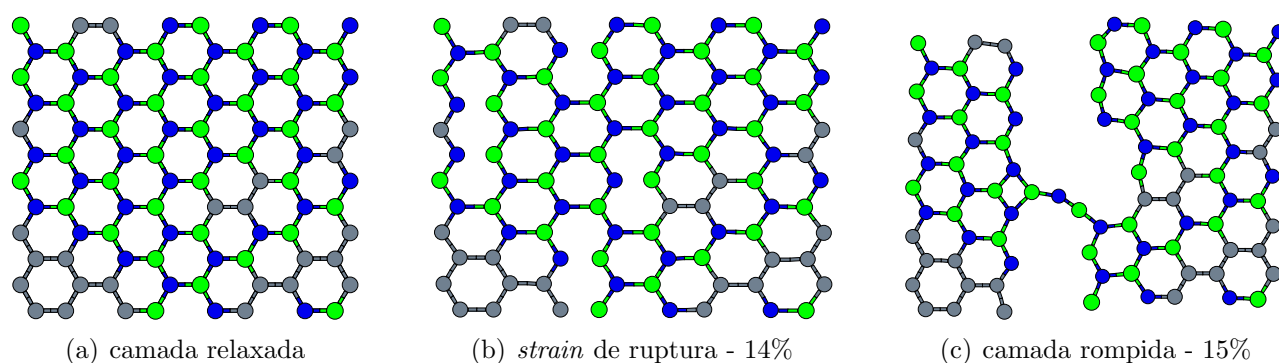


Figura 3.6: Estrutura BCN-b: comparativo entre as camadas relaxada, com *strain* de ruptura (14%) e camada rompida - 15%.

A Figura 3.6 apresenta um mesmo comportamento para a estrutura após o *strain* de ruptura, onde as duas partes da camada rompida são unidas por uma cadeia de átomos que possuem comprimento de ligação aproximadamente iguais aos da camada relaxada (1,4 Å). As ilhas de carbono, que a medida que a desordem aumenta se espalham pela camada, permanecem unidas, ocorrendo fratura em uma região de ligações BN que houve quebra de simetria, mas não com ligações CC, e sim com uma ligação CB, o que reforça o fato de que as ligações CC são mais rígidas e as ligações do tipo CB mais frágeis. Novamente, após a ruptura há quebra da simetria hexagonal, sendo criado um quadrado próximo à cadeia linear. Neste caso, não houve formação de pentágono, o que reflete uma tendência em manter a simetria hexagonal.

Seguindo a análise dos resultados, a Figura 3.7 mostra a relação *stress-strain* e energia de *strain* para a estrutura BCN-c, apresentada na Figura 3.1-(c).

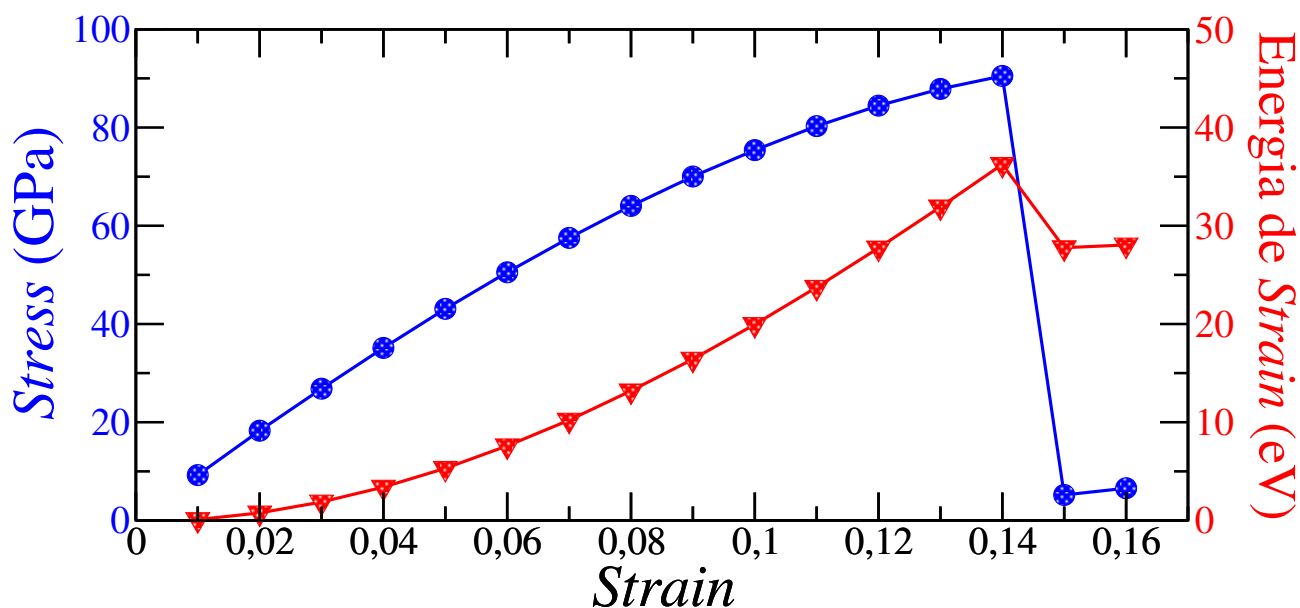


Figura 3.7: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-c.

Na Figura 3.7, analisa-se a relação *stress-strain* e energia de *strain* para a estrutura BCN-c, Figura 3.1-(c), que em conformidade com o que foi discutido anteriormente, vê-se que a estrutura sofre ruptura a partir do *strain* de 14%, mantendo um mesmo percentual para o rompimento que a estrutura BCN-b. Nesse caso, a energia relativa (diferença entre as energias da estrutura BCN-c e da estrutura de menor desordem posicional dos átomos, BCN-a) foi 6,13 eV. A análise qualitativa da deformação da estrutura BCN-c é mostrada na Figura 3.8.

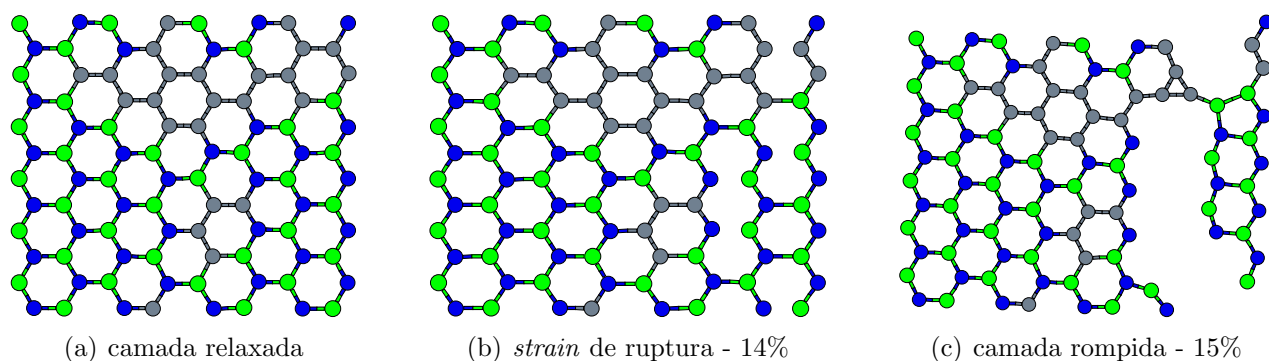


Figura 3.8: Estrutura BCN-c: comparativo entre as camadas relaxada, com *strain* de ruptura (14%) e camada rompida - 15%, respectivamente.

Semelhantemente às duas estruturas anteriores, a estrutura BCN-c, apresentada na Figura 3.1-(c), rompe-se com a quebra de simetria, que neste caso formou um triângulo e um pentágono nas regiões próximas à cadeia linear, conforme mostra a Figura 3.8-(c), diferente das anteriores, onde existe a formação de quadrados e, para a estrutura BCN-a, de um pentágono e um heptágono.

Uma análise dos comprimentos entre os dois aglomerados de átomos mostra que a menor distância entre essas partes possui tamanho mínimo de aproximadamente 3,4 Å, excetuando-se a região que as interliga através da cadeia. Esse limite de deslocamento entre as partes rompidas também está presente nas duas estruturas discutidas anteriormente, estruturas BCN-a e BCN-b, desprezando-se a cadeia linear.

O aumento da desordem se dá com a diluição desses átomos de carbono pela camada. A estrutura BCN-c se encontra num nível de desordem tal, que seus átomos de carbono formam pequenos aglomerados espalhados por toda a camada. Nesta ocasião, tem-se uma fratura ocorrendo de modo a manter ao máximo as ligações CC, bem como a simetria hexagonal da camada.

A Figura 3.9 a seguir apresenta a relação *stress-strain* e a energia de *strain* para a estrutura BCN-d, apresentada na Figura 3.1-(d).

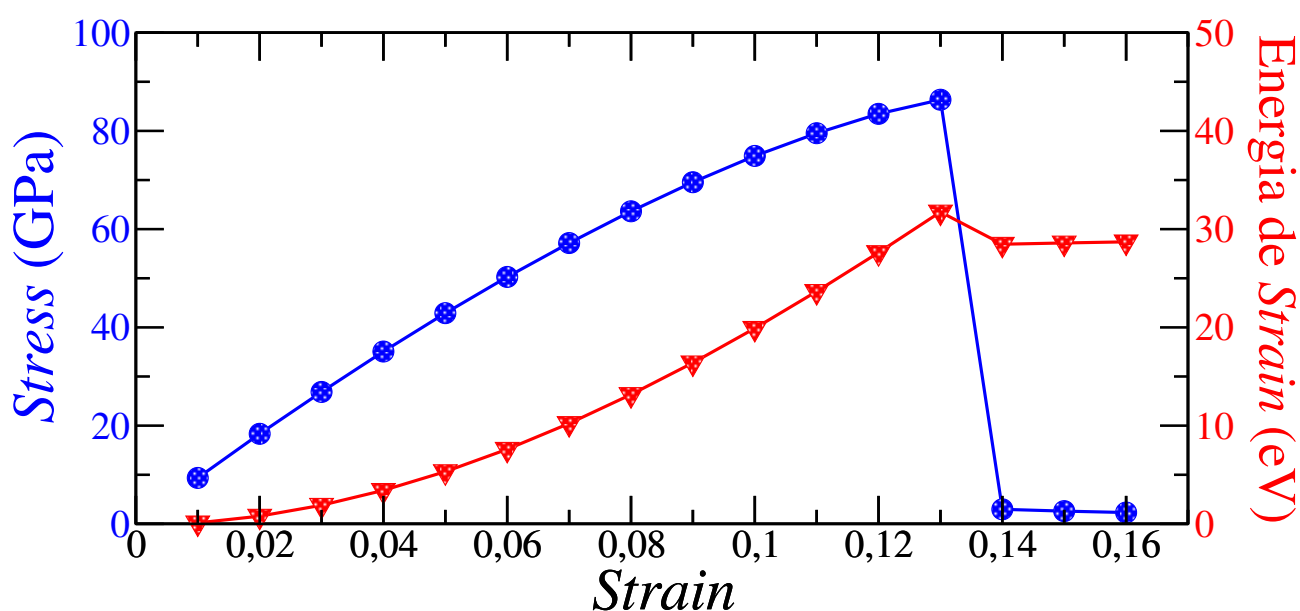


Figura 3.9: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-d.

O gráfico da Figura 3.9 apresenta um mesmo percentual para o regime linear da constante elástica (até aproximadamente 7%), mas difere das demais quanto ao *strain* de ruptura. Nesse caso, o *strain* de ruptura foi de 13%, menor que os valores apresentados anteriormente. A energia relativa referente a esta estrutura é de 7,17 eV.

A Figura 3.10 mostra alguns passos até o rompimento da camada referente à estrutura BCN-d.

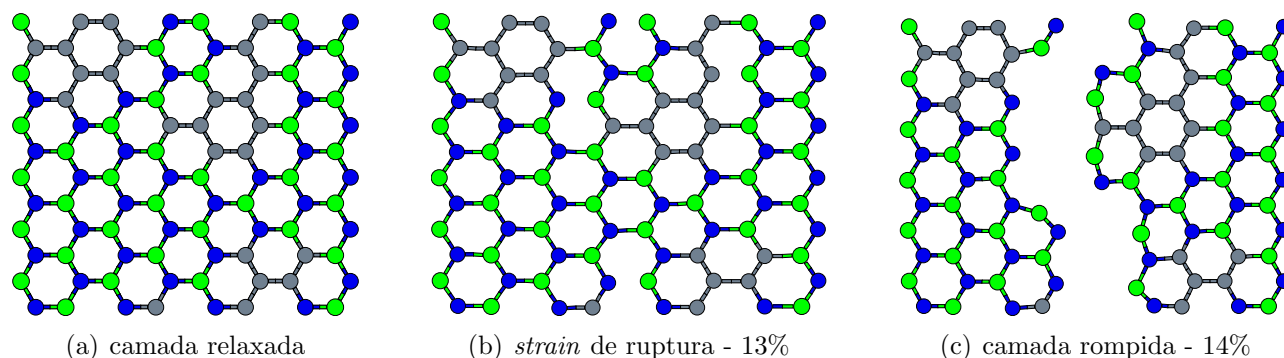


Figura 3.10: Estrutura BCN-d: comparativo entre as camadas relaxada, com *strain* de ruptura (13%) e camada rompida - 14%.

Percebe-se que, na Figura 3.10, não há formação de cadeia linear de átomos ligando as duas partes da camada depois de rompida. Desse modo, após a camada atingir a fratura, os comprimentos de ligação são relaxados levando o *stress* sofrido pela estrutura a zero. A análise das distâncias entre as partes rompidas, feita anteriormente, também é válida para esta situação.

Em termos de configuração dos átomos na camada, a estrutura BCN-d é a que possui a maior quantidade de átomos de carbono formando hexágonos, ou seja, dois, depois da estrutura mais estável: BCN-a. Embora a estrutura BCN-d possua energia relativa maior que as anteriores. A análise do rompimento mostra que para essa estrutura existe uma tendência em manter a simetria hexagonal das ligações CC. Este fato ocasiona um rompimento na estrutura seguindo as ligações entre os átomos de Boro e Nitrogênio, como se pode verificar na Figura 3.10.

A Figura 3.11 mostra a relação *stress-strain* e a energia de *strain* para a estrutura BCN-e, apresentada na Figura 3.1-(e).



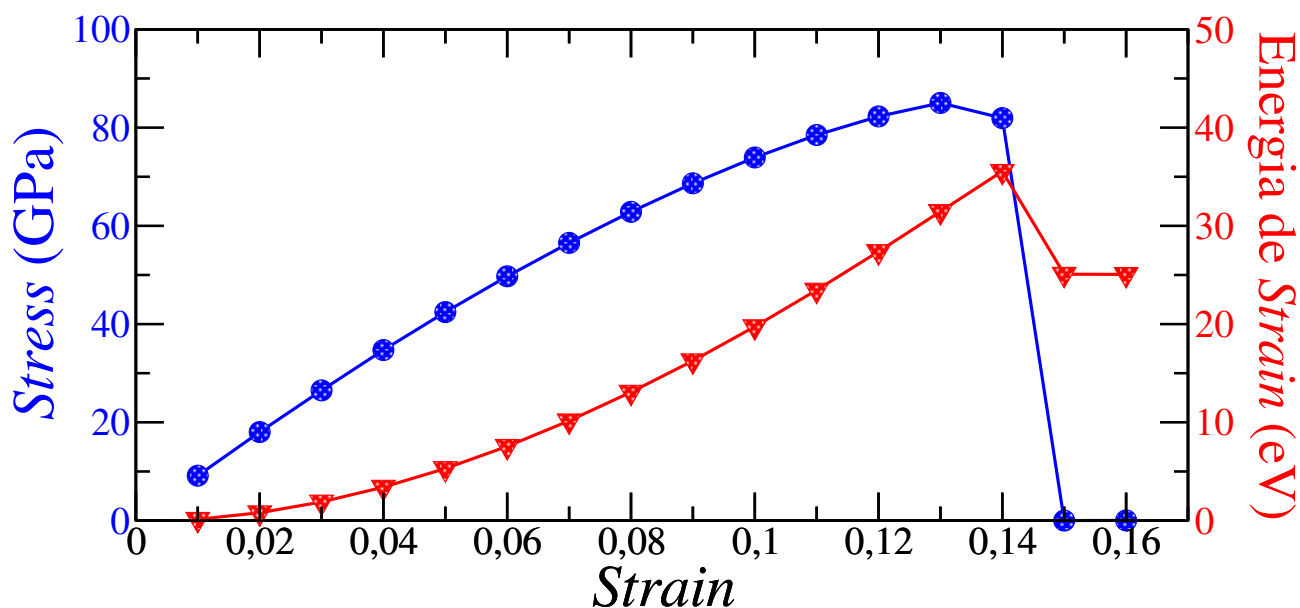


Figura 3.11: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-e.

O *strain* de ruptura para a estrutura BCN-e, apresentado na Figura 3.11, é 14% e a energia relativa é 16,38 eV. Neste caso, em particular, a energia relativa entre esta camada e a mais estável (BCN-a) aumentou, bem como o *strain* de ruptura.

Até então, o aumento da desordem posicional dos átomos na camada levava o *strain* de ruptura cada vez mais a valores menores. Observando a energia relativa é perceptível que a desordem aumentou. Para analisar o comportamento da camada até o rompimento, recorre-se novamente a uma análise qualitativa dos passos intermediários do processo de deformação.

A Figura 3.12 mostra a evolução do *strain* até a ruptura da estrutura BCN-e.

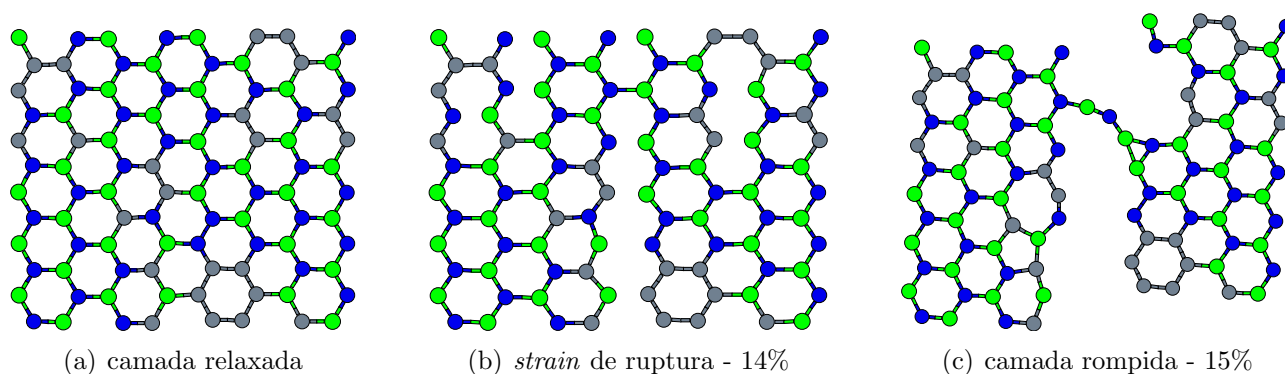


Figura 3.12: Estrutura BCN-e: comparativo entre as camadas relaxada, com *strain* de ruptura (14%) e camada após a ruptura - 15%, respectivamente.

Conforme a análise feita para as duas estruturas anteriores, vê-se novamente a tendência em manter a simetria hexagonal composta por átomos de carbono. Contudo, a atual estrutura em discussão possui uma maior desordem, ocasionada por uma maior diluição do *cluster* de carbono na camada. Este fator, aliado a configuração de hexágonos compostos somente por carbono torna a camada mais resistente à ruptura, bem como desloca seu rompimento para regiões de ligações CB e conseqüentemente BN.

Dessa vez, a cadeia linear de átomos esteve presente, interligando as duas partes rompidas da camada, que mais uma vez distam entre si valores acima de 3,4 Å (desprezando-se a cadeia linear). Novamente, vê-se a quebra da simetria hexagonal com a formação de um triângulo e surge mais uma vez um heptágono e um pentágono.

A Figura 3.13 mostra a relação *stress-strain* e a Energia de *strain* para a Estrutura BCN-f.

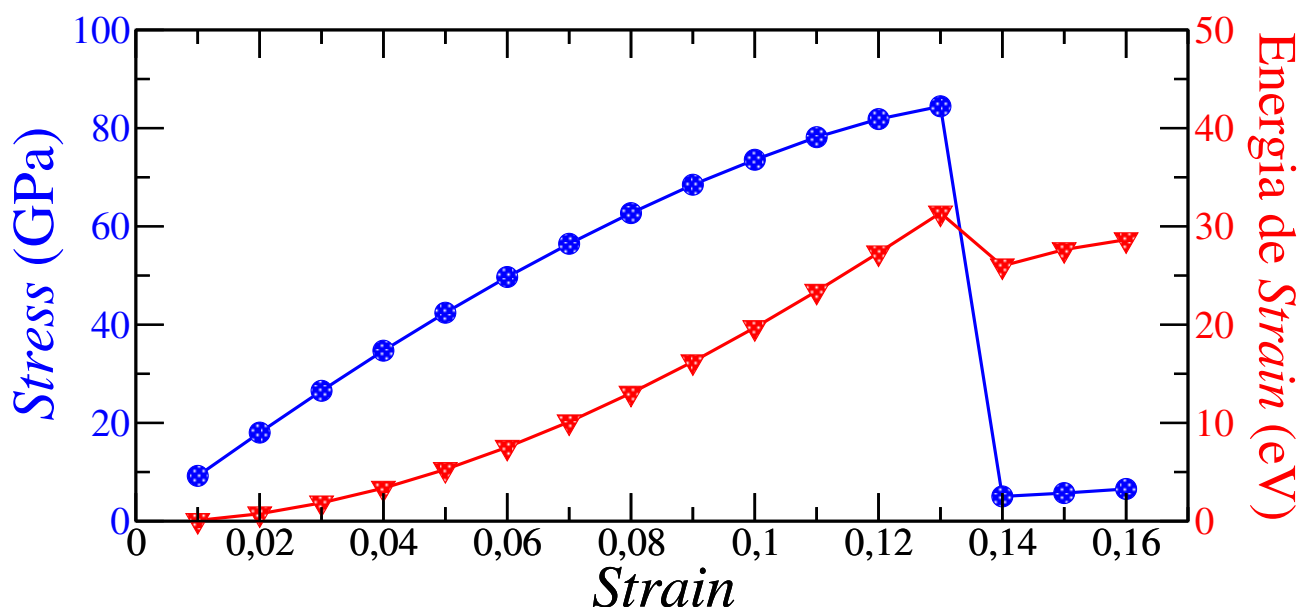


Figura 3.13: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-f.

A estrutura BCN-f, exibida na Figura 3.1-(f), apresentou um *strain* de ruptura de 13%, como mostra a Figura 3.13. Contudo, a energia relativa é maior que todas as estruturas anteriores, possui um valor de 19,67 eV. Desse modo, segue-se à análise qualitativa da camada até a ruptura.

A Figura 3.14 mostra alguns pontos da estrutura BCN-f durante o estiramento, apresentada na Figura 3.1-(f).

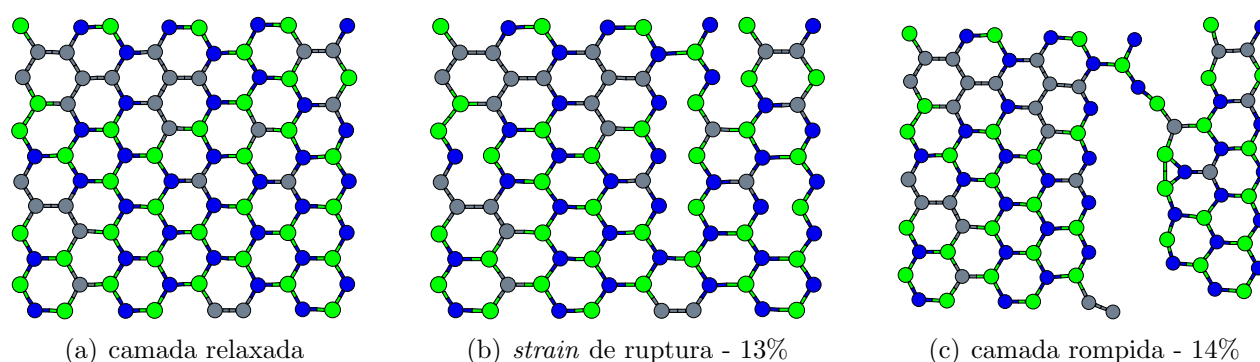


Figura 3.14: Estrutura BCN-f: comparativo entre as camadas relaxada, com *strain* de ruptura (13%) e camada rompida - 14%, respectivamente.

Novamente, vê-se a formação de cadeia linear de átomos entre as partes rompidas da camada. A estrutura BCN-f também sofre ruptura em uma região onde ocorre assimetria entre as ligações dos átomos da camada, como mostra a Figura 3.14. A região de fratura se dá onde há uma ligação CN, bem como nas demais ligações BN.

A relação *stress-strain* e a energia de *strain* mostrada na Figura 3.15 vale para a última estrutura dessa análise, estrutura BCN-g apresentada na Figura 3.1-(g).

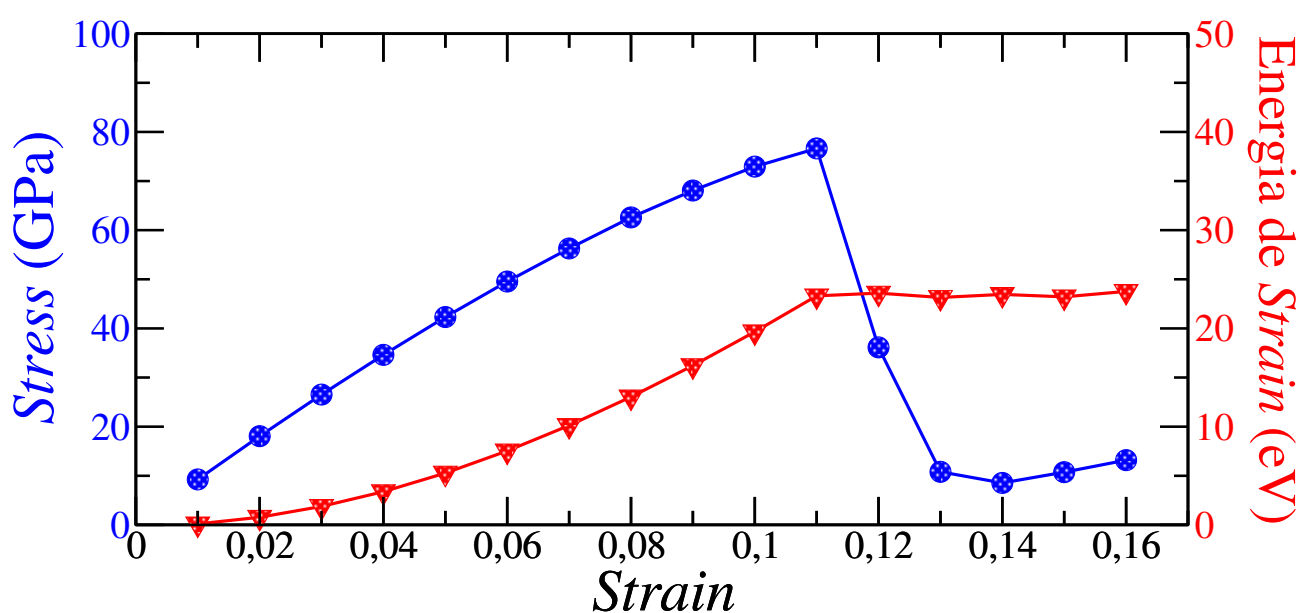


Figura 3.15: Relação *stress-strain* (azul) e Energia de *strain* em função do *strain* (vermelho) para a estrutura BCN-g.

A estrutura BCN-g apresenta um valor para o *strain* de ruptura ainda menor que as anteriores, de 11%, conforme mostra a Figura 3.15, e um valor maior para a energia relativa, de

20,38 eV. Ou seja, a estrutura BCN-g é a que possui um maior nível de desordem posicional dos átomos, se comparado à estrutura BCN-a.

É possível observar que, diferentemente dos casos anteriores, a relação *stress-strain* para esta última estrutura possui um ponto intermediário que antecede o rompimento, no qual o *stress* cai, contudo, não vai a zero.

O fato de se tratar de uma estrutura heterogênea, com menor número de ligações C-C e B-N, é preponderante para o rompimento. Conferindo a evolução do processo de deformação até a ruptura, pode-se verificar que para um dado percentual de *strain* algumas ligações são desfeitas, enquanto outras sofrem apenas uma elongação.

A Figura 3.16 a seguir analisa qualitativamente este fenômeno.

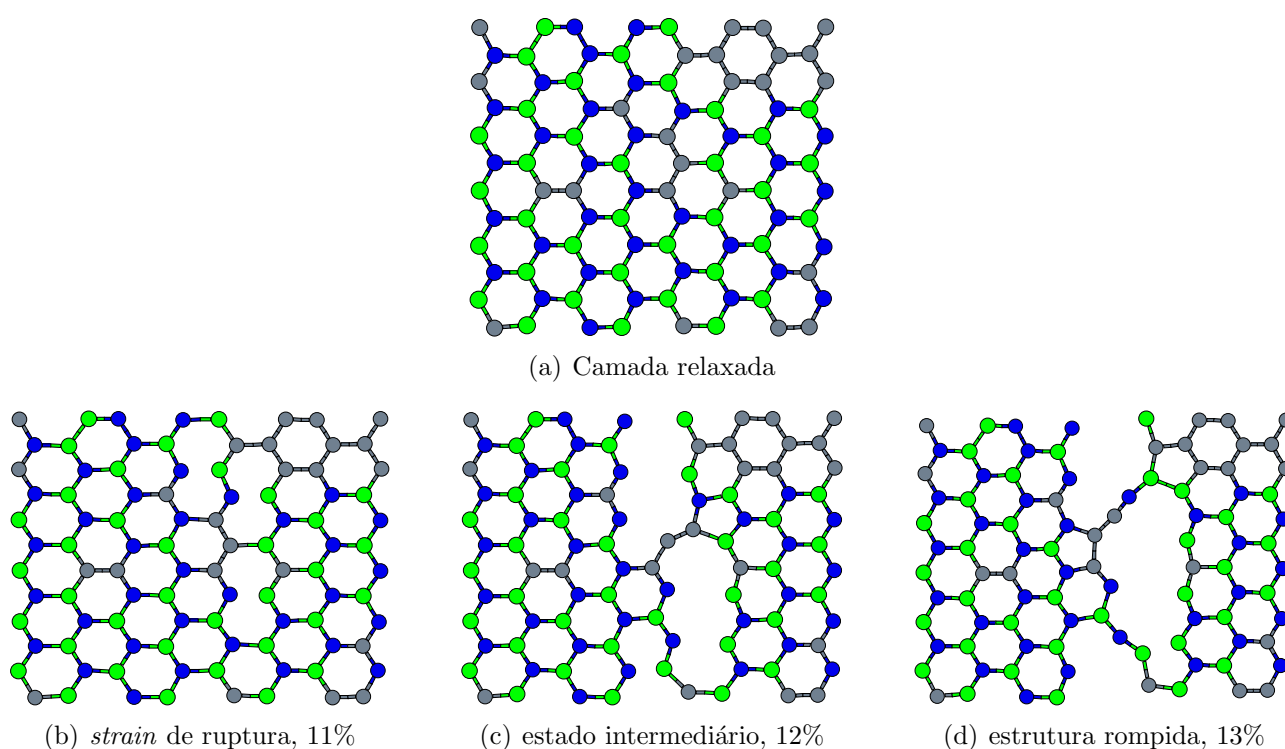


Figura 3.16: Estrutura BCN-g relaxada acima (a), com *strain* de ruptura 11%, à esquerda, seguida de um estado intermediário de rompimento, ao meio - 12%, e estrutura rompida, 13%, à direita

Comparando-se as imagens da Figura 3.16-(c) e Figura 3.16-(d), pode-se verificar que na primeira ainda existe uma resistência à deformação por parte dos átomos que interligam as duas partes rompidas, visando manter a simetria hexagonal, enquanto que, na segunda, a configuração dos átomos na camada se dá de modo que os átomos adquirem comprimento de ligação com valores próximos aos comprimentos de ligação da camada relaxada, com perda de simetria hexagonal, caracterizado pela diminuição dos valores do *stress*.

Pode-se perceber a formação de três pentágonos, bem como a formação de duas cadeias lineares interligando as duas partes rompidas. Um ponto interessante é a energia de *strain* do gráfico da Figura 3.15. Enquanto o *stress* se aproxima de valores nulos, a energia de *strain* praticamente não sofre alteração.

Esta última estrutura é a mais energética. A configuração dos átomos é totalmente dispersa, embora haja um anel aromático composto de átomos de Carbono. Neste estágio, a camada sofre ruptura precocemente, surgindo quebras na simetria hexagonal e formação de mais de uma cadeia linear.

Os resultados apresentados até então mostram que existe uma relação de inversão de proporcionalidade, onde à medida que a desordem posicional dos átomos aumenta na camada, tal camada sofre ruptura para valores cada vez menores de *strain*, tornando-se mais frágil. A Figura 3.17 a seguir reúne todas as curvas de *stress-strain* para as estruturas estudadas em função do *strain* aplicado a elas e as compara ao grafeno e ao BN.

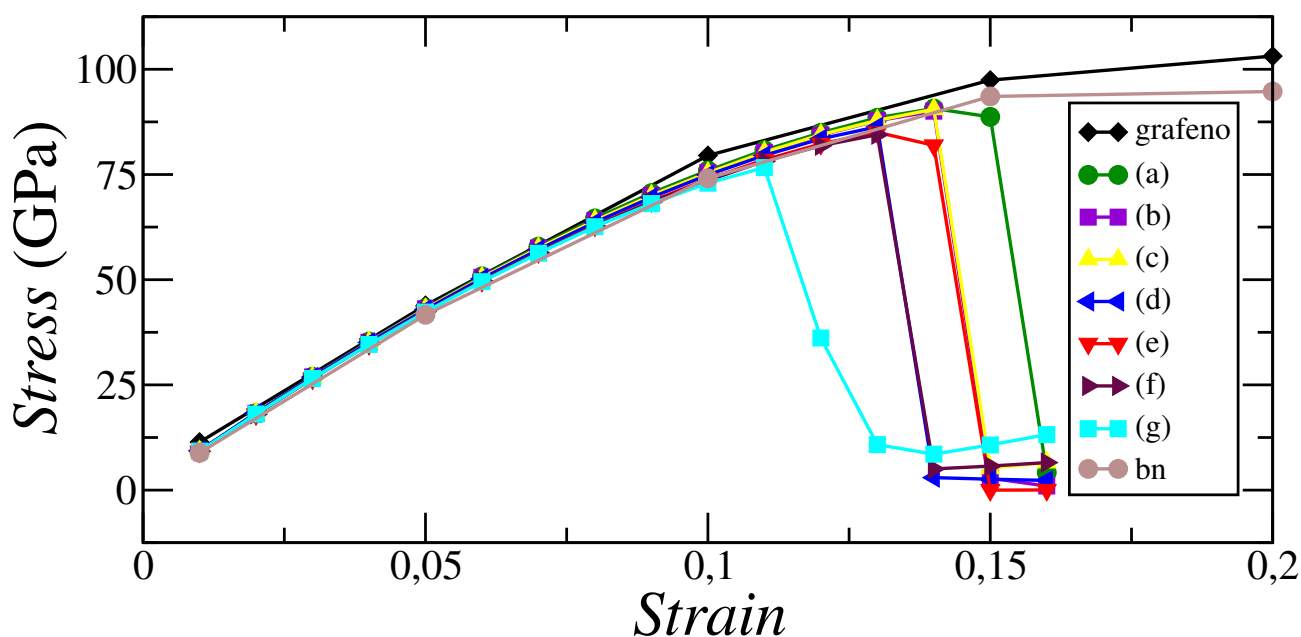


Figura 3.17: Comparação da relação *stress-strain* para as estruturas estudadas e o Grafeno.

Sabe-se que o grafeno possui uma resistência mecânica da ordem de  $130 \pm 10$  GPa e strain de ruptura da ordem de 25% [8]. Já o BN possui resistência mecânica de 126,6 GPa e strain de ruptura de 27% [53].

As estruturas BCN da Figura 3.1, alvo deste estudo, apresentaram uma resistência mecânica pouco menor, da ordem de 90 GPa. Entretanto, a desordem influencia neste resultado pois, a medida que esta aumentou, a resistência mecânica da camada diminuiu. Para a última estrutura

estudada, que possuiu maior desordem (estrutura BCN-g), a resistência mecânica foi da ordem de 76 GPa.

Por outro lado, a literatura mostra que a dopagem do grafeno com BN (Nitreto de Boro) influencia diretamente nas propriedades mecânicas dessa estrutura, reduzindo sua resistência mecânica e o valor da constante elástica [36]. O presente trabalho não visou dopar o grafeno com BN, mas sim alterar as posições dos átomos na camada, acrescentando uma desordem posicional a mesma. Tal ação, como mostra o gráfico da Figura 3.17, também promoveu alterações nas propriedades mecânicas do grafeno, fazendo com que a estrutura atingisse a fratura cada vez mais cedo, dado o aumento da desordem posicional dos átomos na camada.

A Figura 3.18 mostra a relação entre o *strain* de ruptura de cada uma das sete estruturas BCN estudadas com a respectiva estrutura.

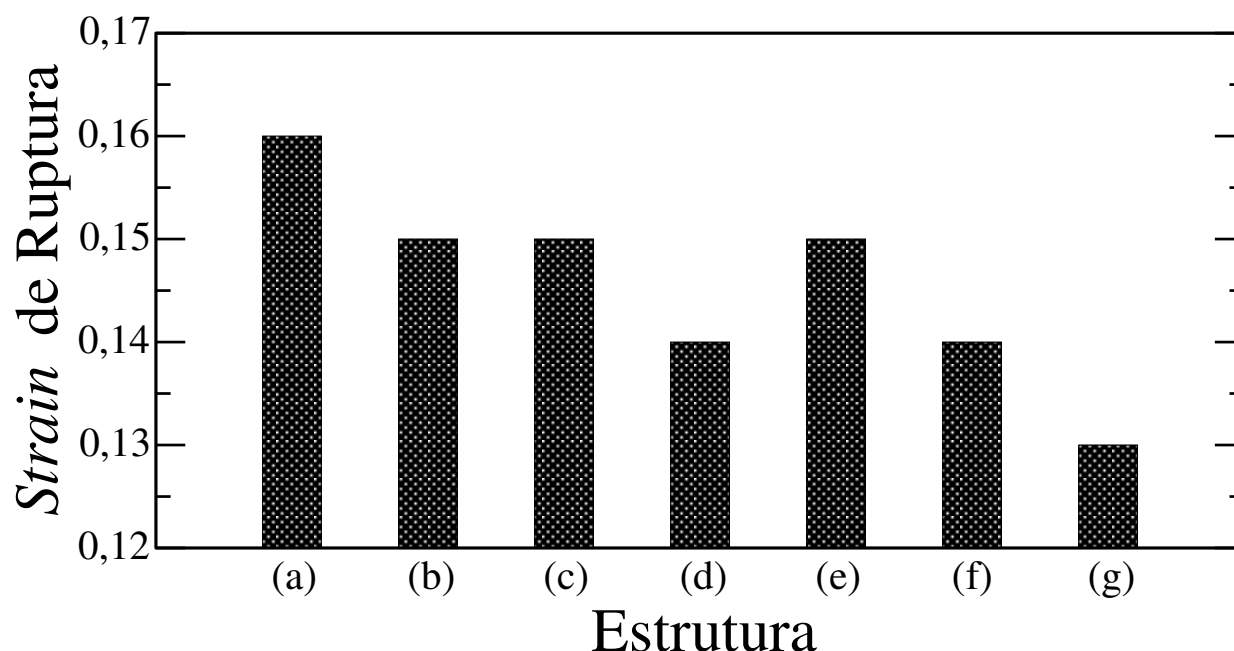


Figura 3.18: Relação entre o *strain* de ruptura e a estrutura estudada (aumento de energia).

Verifica-se no gráfico da Figura 3.18 que a medida em que se aumentou a desordem posicional dos átomos na camada, as estruturas BCN atingiram o rompimento em percentuais de *strain* cada vez menores, tipificando uma tendência para tal comportamento.

Em busca de uma melhor interpretação dos resultados, estudou-se outras estruturas em níveis de desordem ainda maiores que as apresentadas até o momento. Níveis de desordem elevados possuem *strain* de ruptura cada vez menores e o stress sofrido pela estrutura apresenta um comportamento bem mais complexo.

Uma destas últimas estruturas estudadas é apresentada na Figura 3.19 e possui energia

relativa de 31,88 eV, que se comparado à última estrutura apresentada até momento (estrutura BCN-g, com  $E_R = 20,38$  eV), é da ordem de 11,5 eV maior.

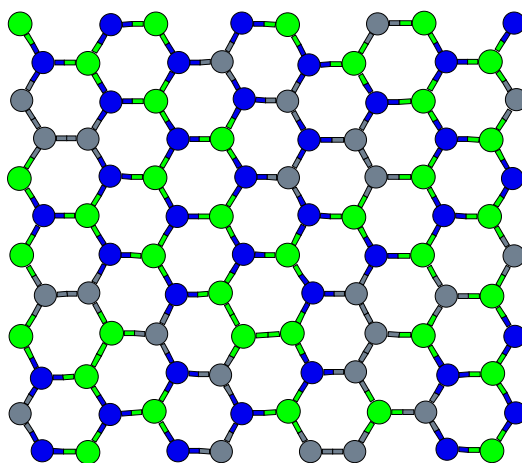


Figura 3.19: Estrutura BCN-h.

Pode-se observar que o estado de desordem é, de fato, maior que todos os apresentados anteriormente. A estrutura da Figura 3.19 possui átomos de Carbono espalhados por grande parte dos anéis aromáticos da camada. A Figura 3.20 mostra a relação *stress-strain* e a Energia de *strain* para a estrutura BCN-h.

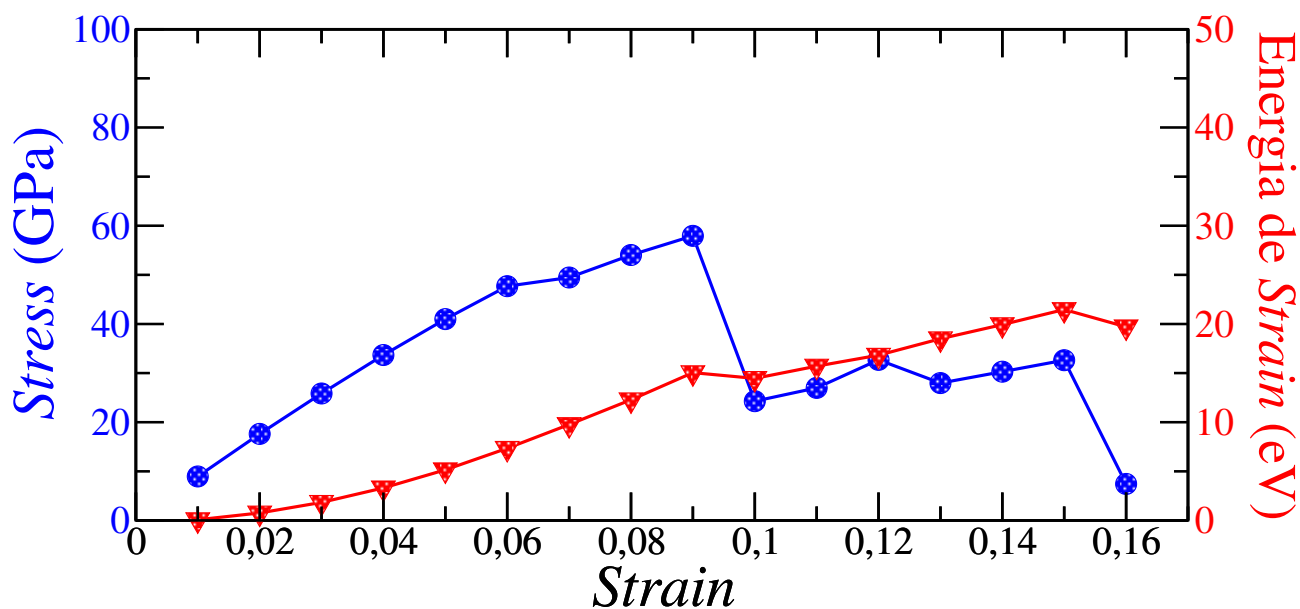


Figura 3.20: Relação *stress-strain* e Energia de *strain* para a estrutura BCN-h.

A relação *stress-strain* da estrutura BCN-h apresentada na Figura 3.20 acima, se comparada às demais, foi a que apresentou um menor valor para o *strain* de ruptura, 9%, ou seja, esta estrutura atinge o ponto de rompimento mais rápido dentre todas as estruturas estudadas. Observa-se também que o regime linear perdura apenas até aproximadamente o valor do *strain* de 6%, diferente do percentual visto anteriormente.

Observando o gráfico da Figura 3.20, percebe-se uma flutuação nos valores do *stress* a partir do *strain* de ruptura, até que este valor se torna aproximadamente nulo por volta do *strain* de 16%.

A análise qualitativa do rompimento é mostrada na Figura 3.21 a seguir.

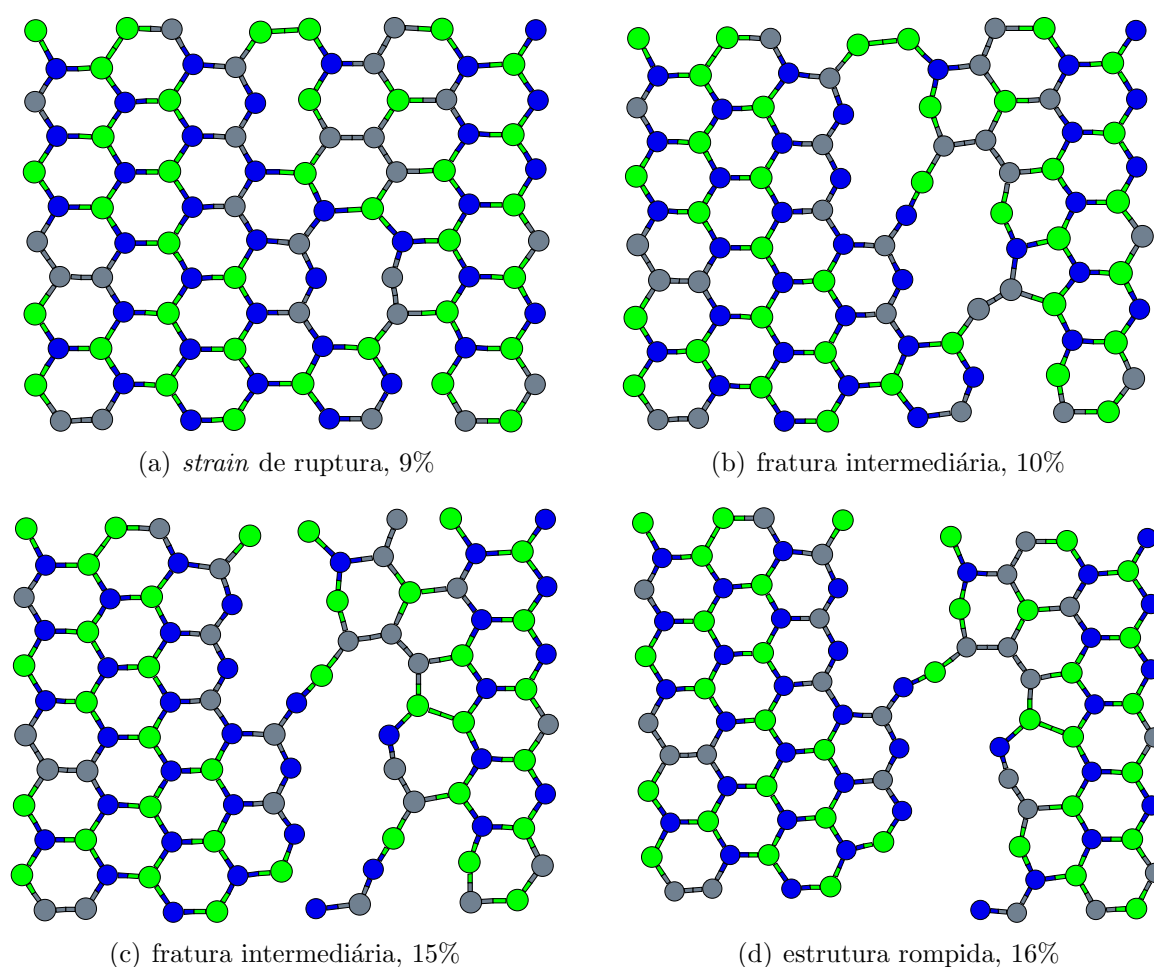


Figura 3.21: Estrutura BCN-h com *strain* de ruptura 9%, superior à esquerda, seguida de um estado intermediário de rompimento 10% (superior à direita), estado intermediário de rompimento 15% (inferior à esquerda) e, por fim, estrutura rompida 16%, inferior à direita



A Figura 3.21 mostra que existem três regiões propícias para a quebra. À medida em que o valor do *strain* aumenta, algumas regiões sofrem fratura, enquanto outras não. Este motivo leva o *stress* a sofrer diminuição a partir do *strain* de 9%, entretanto, o seu valor não vai a zero. Somente após o *strain* de 15% (ver Figura 3.20) é que se constata um valor próximo de zero para o *stress* sofrido pela estrutura. Nesse estágio, a estrutura sofre fratura e é visto novamente a formação de cadeia linear interligando as duas partes rompidas da camada.

Seguindo a sequência da obtenção das grandezas, o próximo passo é analisar os valores das constantes elásticas para cada estruturas estudada. Os valores são obtidos através da curva *stress-strain*, conforme discutido na metodologia, e serão apresentados a seguir.

### 3.1.2 Constante Elástica

Visando validar o método utilizado, neste trabalho também foi calculada a constante elástica para o grafeno, obtendo-se o valor de 343,23 N/m, o que está em concordância com a literatura, que apresenta um valor experimental de  $340 \pm 50$  N/m [8] e teórico de 348 N/m [54] e 335 N/m [55], ambos os resultados teóricos obtidos via DFT. Para o BN, a constante elástica calculada foi de 271,92 N/m e o resultado da literatura é 267 [55]. Em seguida, foram calculadas as constantes elásticas para as estruturas de interesse.

Na subseção 3.1.1 foi discutido o regime linear para as estruturas BCN estudadas. Este regime se deu até meados de 7% na aplicação do *strain*, como destacado no gráfico na Figura 3.3. Os valores obtidos nas análises da seção anterior tornaram possível o cálculo da constante elástica em cada passo, ou seja, para cada percentual de deformação aplicado em cada estrutura, juntamente com o valor do *stress* obtido do código SIESTA, calculou-se a constante elástica.

Feito isso, reuniu-se os valores da constante elástica em cada etapa, compondo um gráfico para cada estrutura, que, após um ajuste linear, possibilitou a obtenção da constante elástica final para cada uma das sete estruturas estudadas, uma vez que o valor da constante elástica é observado quando o *strain* tende a zero. A Figura 3.22 a seguir reúne os gráficos da constante elástica para as sete estruturas estudadas.

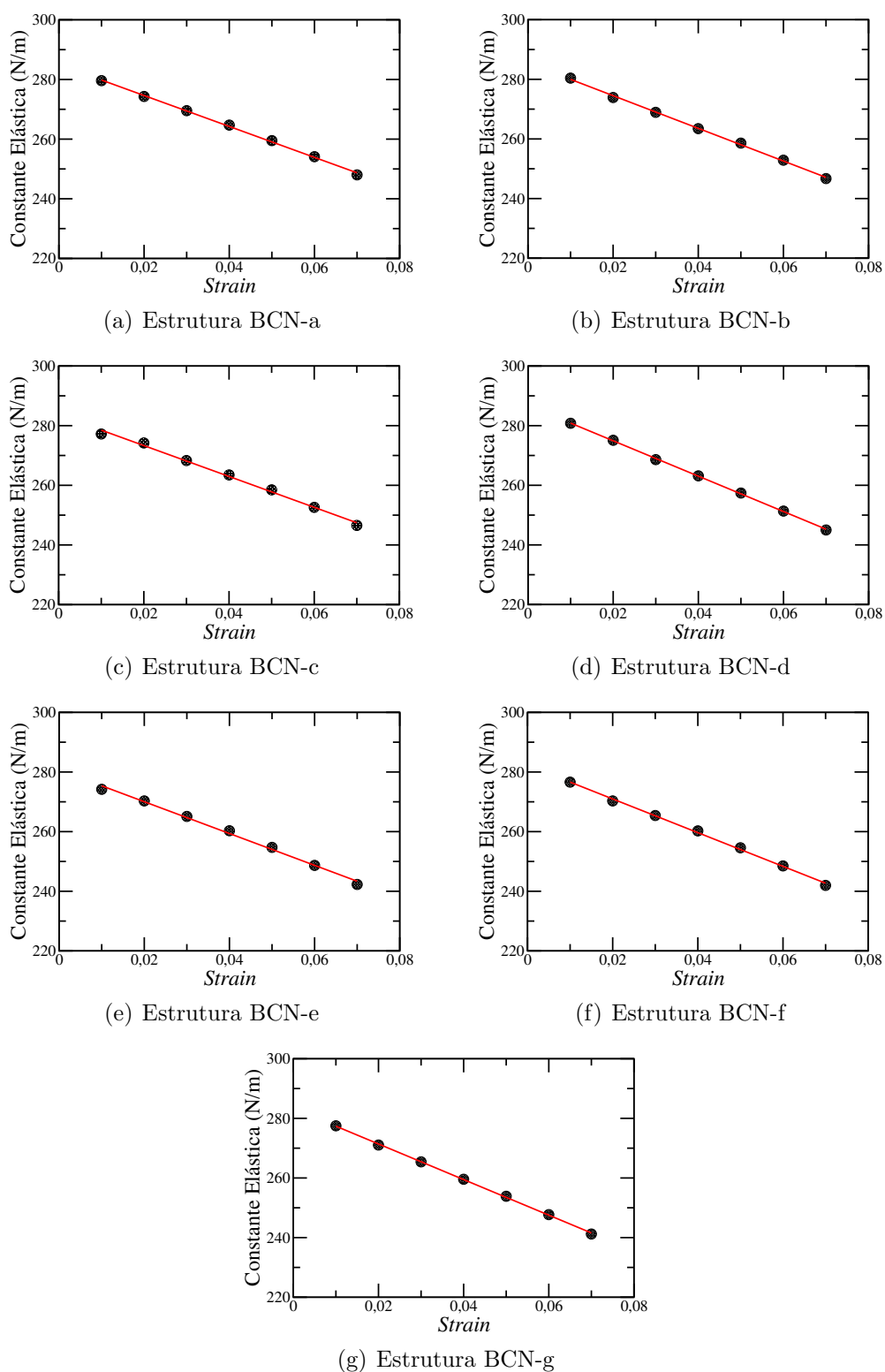


Figura 3.22: Constante elástica de cada uma das sete estruturas BCN estudadas.

Pelo ajuste linear feito nos gráficos da Figura 3.22, vê-se que os cálculos realizados estiveram em conformidade com a teoria, uma vez que todas as deformações utilizadas para o cálculo da constante elástica estiveram dentro do regime linear, regido pela Lei de Hooke.

Reunindo os valores das constantes elásticas de cada uma das sete estruturas BCN estudadas, construiu-se o gráfico da Figura 3.23 a seguir.

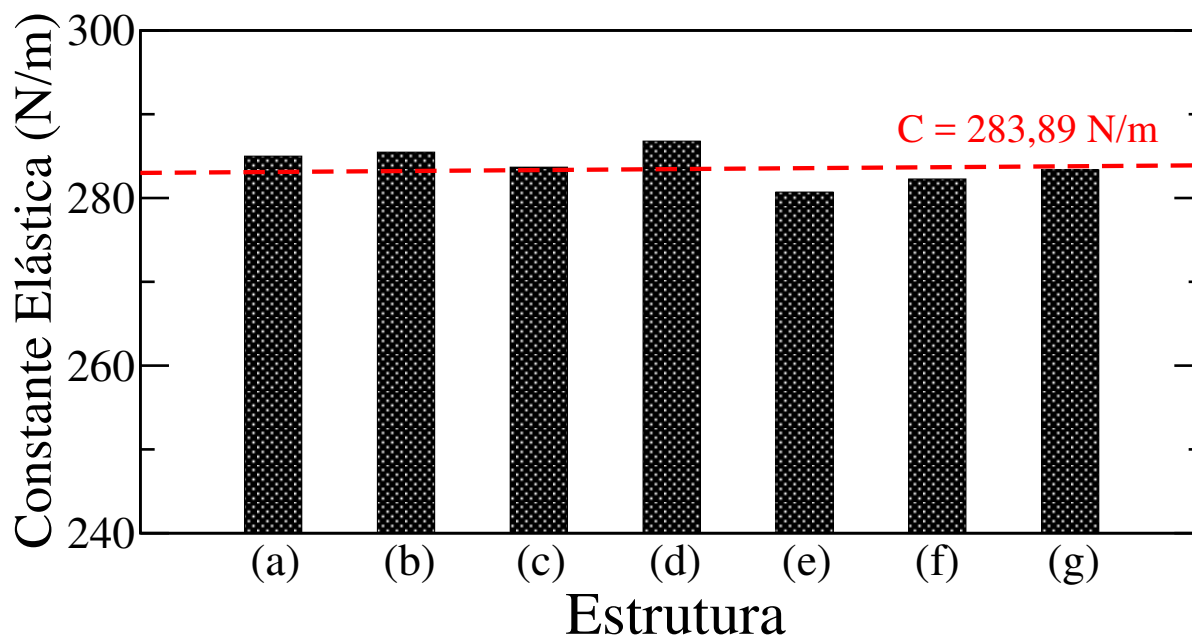


Figura 3.23: Gráfico da constante elástica em função das sete estrutura BCN estudadas.

O gráfico da Figura 3.23 mostra que o valor da constante elástica para cada uma das estruturas estudadas sofreu pequena flutuação. A linha tracejada em vermelho representa a média dos valores obtidos para as sete estruturas, igual a 283,89 N/m. O valor da constante elástica de cada estrutura é apresentado na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: Valor da constante elástica de cada estrutura estudada.

Estrutura	Constante elástica (N/m)
BCN-a	284,99
BCN-b	285,47
BCN-c	283,68
BCN-d	286,79
BCN-e	280,71
BCN-f	282,27
BCN-g	283,35

Os dados da Tabela 3.1 mostram que a constante elástica não sofreu variação considerável. É

sabido que a medida em que se aumenta a concentração de BN no grafeno, o valor da constante elástica do grafeno diminui até resultar no valor da constante elástica do BN [36]. Os valores obtidos para a constante elástica de cada estrutura BCN estudada esteve dentro deste intervalo, limitado superiormente pelo grafeno, cujo valor obtido foi 343,23 N/m e inferiormente pelo BN, onde se obteve o valor de 271,92 N/m para a constante elástica, também em concordância com a literatura, que apresenta o valor de 267 N/m [55] para a constante elástica do BN.

A última estrutura estudada e apresentada no final da Subseção 3.1.1, estrutura BCN-h, Figura 3.19, também teve o valor da constante elástica calculado. O gráfico da Figura 3.24 a seguir mostra a relação entre a constante elástica e o *strain* para a estrutura BCN-h.

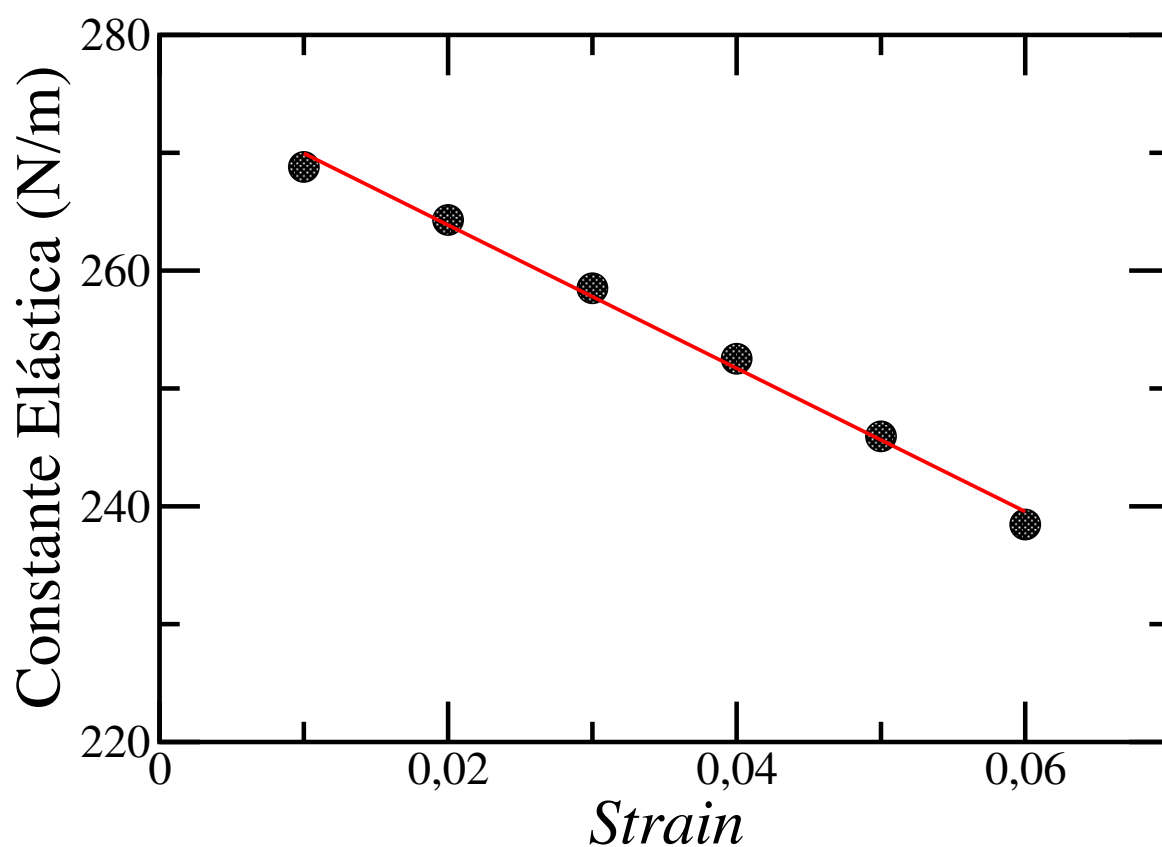


Figura 3.24: Gráfico da constante elástica da estrutura BCN-h em função do *strain*.

A constante elástica da estrutura BCN-h representada pelo gráfico da Figura 3.24 teve o valor de 276,03 N/m.

Todos os resultados obtidos até então foram reunidos e são apresentados na Tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2: *Stress* máximo ( $\sigma$ ), *strain* de fratura ( $\epsilon_f$ ) e constante elástica E do grafeno, das estruturas BCN estudadas e do BN.

	Grafeno	BCN-a	BCN-b	BCN-c	BCN-d	BCN-e	BCN-f	BCN-g	BN
$\sigma$ (GPa)	117,19 $130 \pm 10^a$	90,69	90,05	90,50	86,34	85,02	84,45	76,64	94,72 $126,6^c$
$\epsilon_f$	0,28 $0,25^a$	0,16	0,15	0,15	0,14	0,15	0,14	0,13	0,27 $0,28^c$
E (N/m)	343,23 $335^b$	284,99	285,47	283,68	286,79	280,71	282,27	283,35	271,92 $267^b$

<sup>a</sup>Ref.[8].    <sup>b</sup>Ref.[55].    <sup>c</sup>Ref.[53].

Na próxima Seção, será feita uma análise do efeito da desordem posicional dos átomos na estrutura eletrônica das estruturas BCN estudadas. O objetivo foi observar como o *gap* se comporta em relação ao *strain*.

## 3.2 Propriedades Eletrônicas

Esta seção é destinada a uma análise do *gap* quanto à aplicação do *strain* nas estruturas BCN estudadas. Sabe-se, de trabalhos anteriores, que o comportamento do *gap* em estruturas BCN sofre alteração quando alterada a desordem posicional. À medida que a desordem diminui, o *gap* aumenta. A situação de *gap* máximo corresponde à estrutura com o grafeno segregado do BN [19].

Para entender como o *gap* varia com o *strain*, construiu-se o gráfico do *gap* em função do *strain*, para as estruturas da Figura 3.1. O gráfico da Figura 3.25 mostra o valor do *gap* em cada passo da aplicação do *strain* em cada configuração BCN estudada até o rompimento. Ela segue a ordem proposta pela Figura 3.1, iniciando pelo arranjo BCN-a até o arranjo BCN-g.

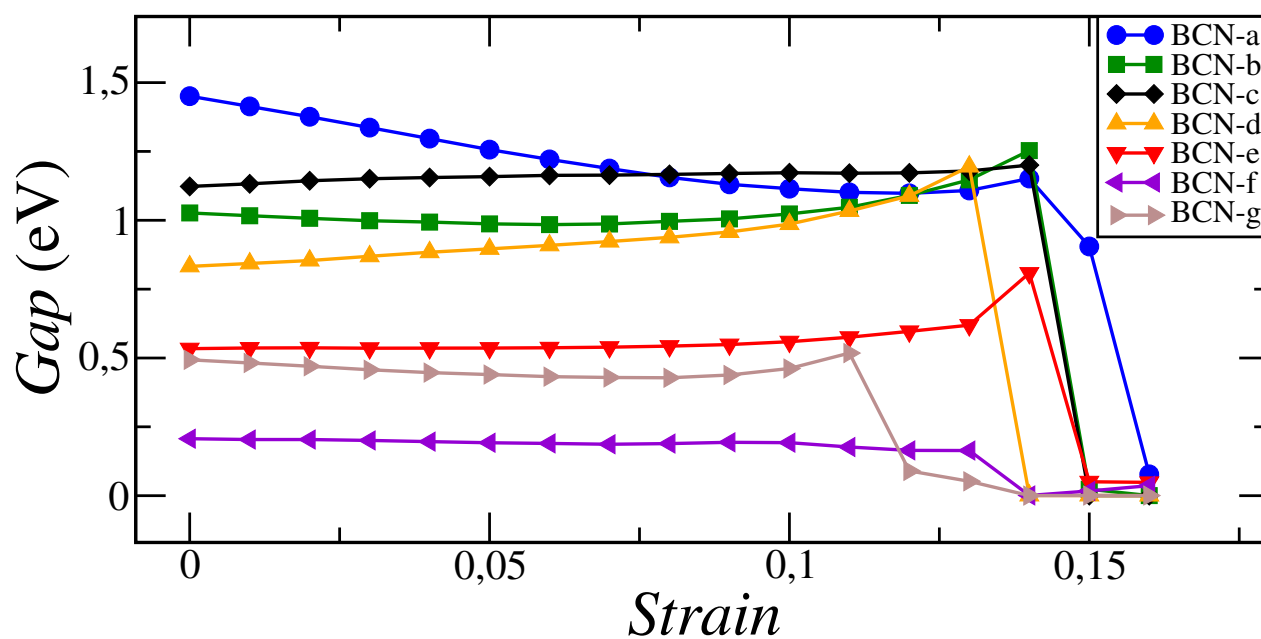


Figura 3.25: *Gap* das sete estruturas BCN em função do *strain*.

Como se pode ver na Figura 3.25, não houve efeito significativo do *strain* no comportamento do *gap* nas estruturas estudadas antes do rompimento, exceto na estrutura BCN-a. A estrutura BCN-a sofreu alteração no *gap* dentro do intervalo de 1 até 1,5 eV, até próximo à fratura. À medida que o *strain* é aplicado, o *gap* diminuiu leve e continuamente até próximo da região de fratura.

Para a estrutura BCN-b, o comportamento não se repete. Foi observado variações pouco significativas no *gap* à medida que o *strain* foi aplicado. Comportamento similar foi observado na relação entre *gap* e *strain* para a estrutura BCN-c, onde se tem apenas um valor menor de *gap*, quando comparado à estrutura BCN-a, como era esperado.

As demais estruturas mantiveram um comportamento similar, salvo o caso da estrutura BCN-g, que teve um aumento no valor do *gap* antes do início do processo de fratura. Após o estágio inicial, o valor do *gap* sofre queda da ordem de 0,3 eV. Após a fratura completa é observado uma tendência a uma queda abrupta, onde todas as estruturas apresentaram um *gap* tendendo a zero.

Para uma melhor compreensão da modulação do *gap* com o *strain*, a estrutura de bandas de algumas das estruturas estudadas também foi calculada. Calculou-se as bandas para as estruturas BCN-a, BCN-b, BCN-d e BCN-g, com valores de *strain* iguais a zero (camada relaxada), 5%, 10% e 15%, seguindo o caminho de integração pelos pontos de mais alta simetria, como mostra a Figura 3.26.

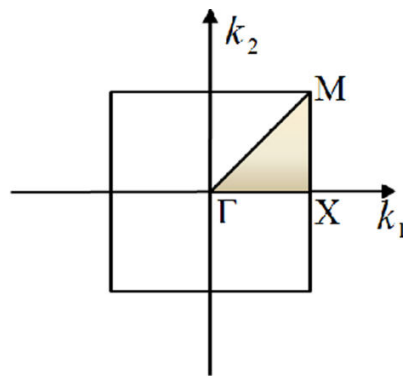


Figura 3.26: Representação do caminho de integração na primeira zona de Brillouin (BZ).

A Figura 3.27 contém a estrutura de bandas para a estrutura BCN-a.

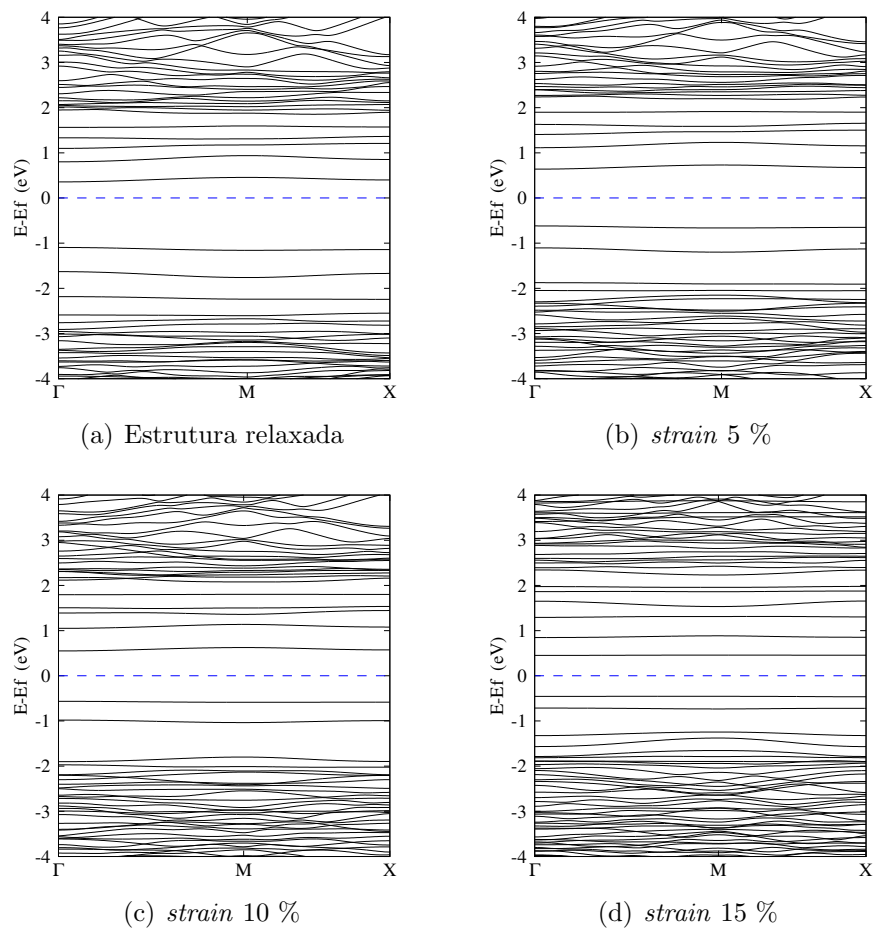


Figura 3.27: Estruturas de bandas para a estrutura BCN-a.

Esta estrutura atingiu a fratura a partir do *strain* de 15% (ver Figura 3.17). O *gap* desta estrutura vai a zero após este valor, conforme visto na Figura 3.25. Contudo, o estudo da estrutura de bandas foi feito apenas até o *strain* de 15%. A Figura 3.27 contém a estrutura de bandas para a estrutura BCN-a. Vê-se que ocorre uma leve diminuição no valor do *gap* até o percentual de 15%, sem, contudo, haver um fechamento completo, o que só ocorre após o *strain* de fratura. Mesmo com o aumento do *strain* aplicado, as bandas de pequena dispersão dentro da faixa de energia do *gap* do BN são mantidas.

Para a estrutura em questão, como há uma distinção entre as regiões de grafeno e BN é provável que a diminuição do *gap* seja atribuída ao BN, já que como mostrado na literatura, o grafeno é pouco sensível às alterações em sua estrutura eletrônica quando submetido a deformação na direção *armchair*. Já o BN, tem a tendência de ter o seu *gap* reduzido quando submetido a uma deformação uniaxial [45, 56, 57].

A próxima estrutura de bandas, Figura 3.28, é feita para a estrutura BCN-b.

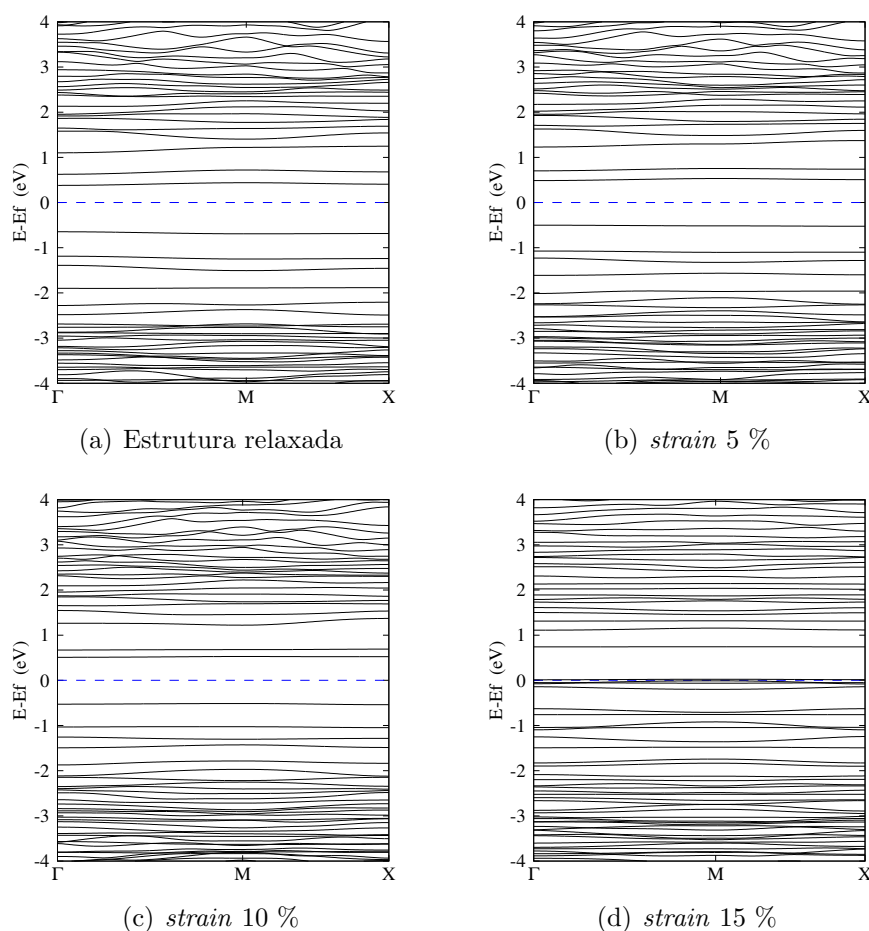


Figura 3.28: Estruturas de bandas para a estrutura BCN-b.



Na Figura 3.28, observa-se um *gap* da ordem de 1 eV em uma região de bandas de baixa dispersão, que são estados do carbono [19]. O aumento da desordem implica em uma perda da sensibilidade do sistema ao efeito do *strain* e assim não há efeito significativo do *strain* nas propriedades eletrônicas da estrutura BCN-b até o rompimento. Nas imediações do limite de ruptura, o material muda de comportamento e há o estreitamento do *gap*, caracterizando uma transição.

A Figura 3.29 contém a estrutura de bandas para a estrutura BCN-d.

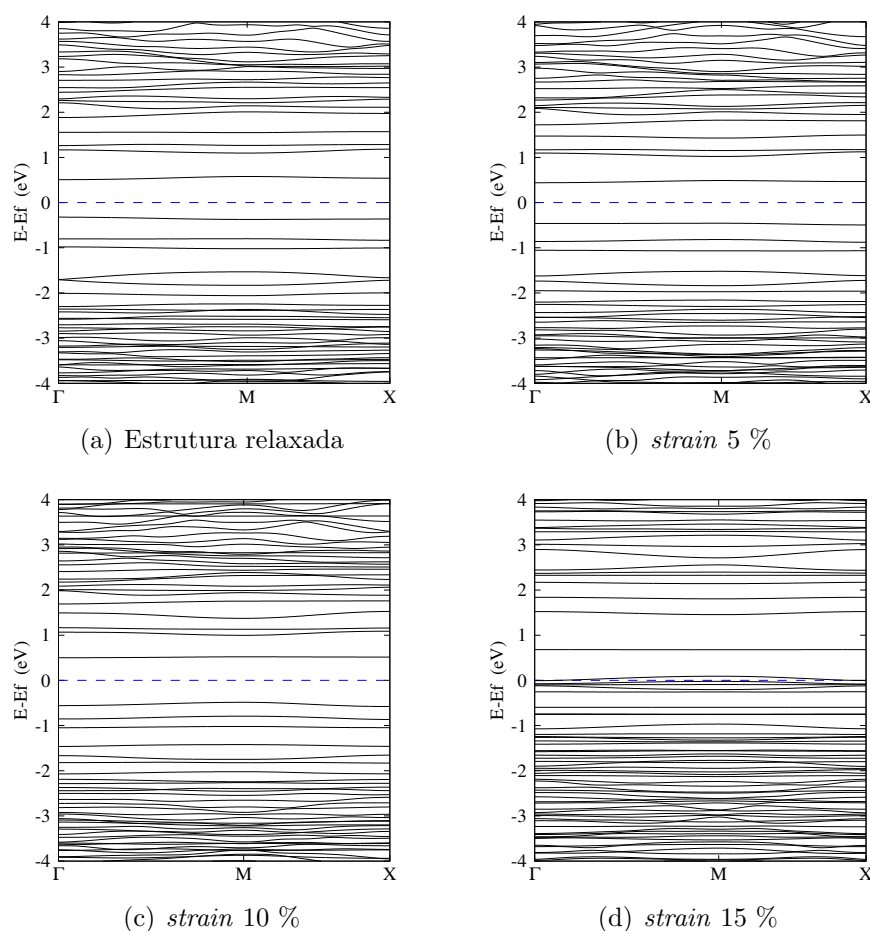


Figura 3.29: Estruturas de bandas para a estrutura BCN-d.

Na Figura 3.29, vê-se novamente um *gap* da ordem de 1 eV na região que ainda pode ser caracterizada como *gap* do BN, contudo estes estados agora têm uma leve dispersão, resultado do aumento da desordem. O *strain* tem pouco efeito nas propriedades eletrônicas do material, até o limite da fratura. Neste estágio, o material muda de comportamento e há o estreitamento do *gap*, mudando de regime.

A Figura 3.30 contém as estruturas de bandas da estrutura BCN-g para alguns casos de

deformação uniaxial.

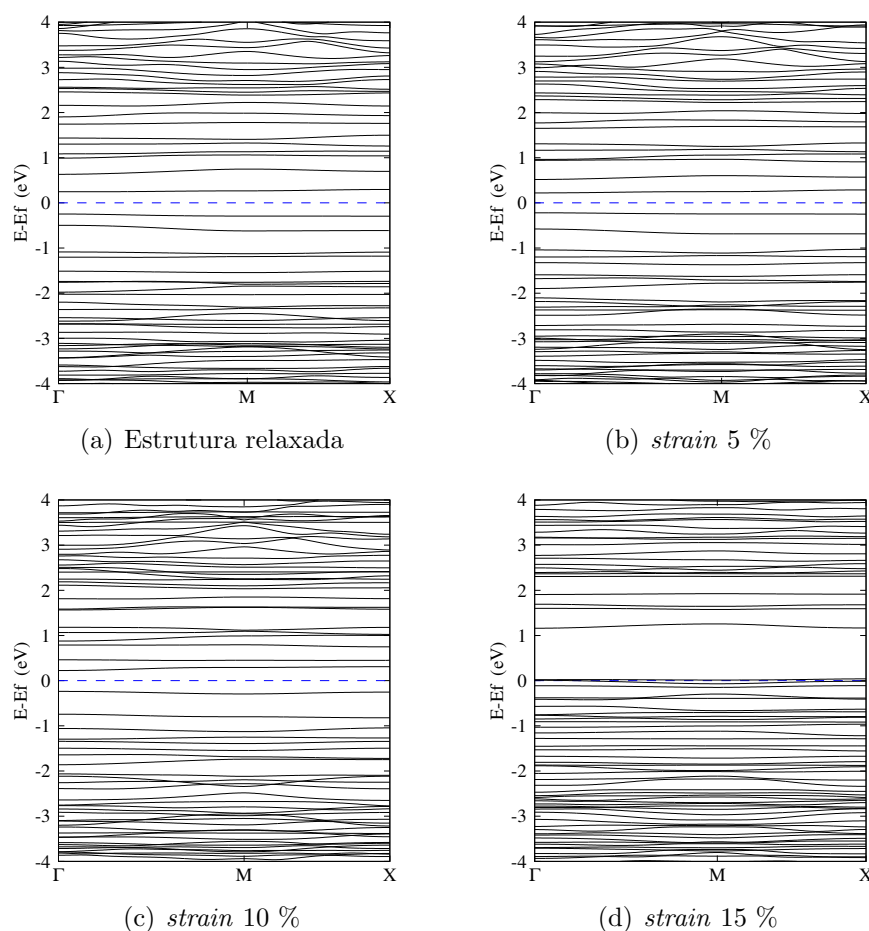


Figura 3.30: Estruturas de bandas para a estrutura BCN-g.

O comportamento da estrutura BCN-g, apresentado na Figura 3.30, é similar ao comportamento das estruturas BCN-b e BCN-d, com a diferença das bandas em torno do nível de Fermi terem maior dispersão e o *gap* ter o seu valor menor. Contudo, o efeito do *strain* no limite da fratura se mantém, com o fechamento do *gap* após a fratura.

Uma possibilidade para justificar o comportamento do material no limite da fratura é uma possível mudança dos estados próximos ao nível de Fermi para os átomos na região de fratura ou na cadeia linear, formada na maioria dos casos estudados. Estudos que mostram a existência dessas cadeias lineares já foram realizados anteriormente, e mostraram que é possível a existência de canais de condução através da cadeia linear [58, 59].

Para elucidar as questões em aberto e aprofundar o comportamento citado, um estudo mais detalhado da estrutura eletrônica é necessário, bem como a possibilidade para um estudo das propriedades de transporte deste material sob efeito do *strain*.

Por fim, observou-se algo comum no comportamento de todas as amostras, que é a transição do comportamento do material no limite da fratura. Uma possível aplicação desta propriedade seria o uso de chaves eletrônicas, principalmente nos casos de estruturas BCN com alguma desordem, pois o *gap* permanece estável sob efeito do *strain* até o seu rompimento. Dentro dos resultados obtidos, estruturas reversíveis entre os estados *ON/OFF* ficam difíceis de serem selecionados próximos à fratura, mas os resultados podem indicar as estruturas BCN como um candidato promissor à chaves eletrônicas.

# Capítulo 4

## Conclusão

Este trabalho abordou sistemas 2D nanoestruturados compostos por carbono, boro e nitrogênio (estruturas BCN) através de um formalismo de primeiros princípios, via DFT. Investigou-se o comportamento dessas estruturas em diversos níveis de desordem posicional dos átomos quanto à aplicação de *strain*. Os resultados obtidos podem ser sintetizados da seguinte forma:

*Para a relação stress-strain:*

- o regime linear da constante elástica para as estruturas BCN se dá até aproximadamente o *strain* de 7 %, contudo, uma desordem posicional muito alta pode ocasionar uma diminuição nesse valor;
- a desordem posicional dos átomos influencia no *strain* de ruptura, de modo que, o aumento do primeiro ocasiona uma diminuição no segundo;
- a desordem posicional dos átomos influencia na resistência mecânica, tal que maior a desordem, menor o valor do *stress* máximo suportado.

*Para a constante elástica:*

- a desordem posicional dos átomos não influencia no valor da constante elástica;
- quando a desordem posicional dos átomos é muito elevada, ocasiona uma leve diminuição no regime linear suportado pela estrutura, isso resulta em uma deformação permanente, e conseqüentemente fratura, para valores cada vez mais baixos de *strain*;
- o valor da constante elástica para as estruturas BCN ficou compreendido no intervalo limitado superiormente pelo valor da constante elástica do grafeno e inferiormente pelo valor da constante elástica do BN, estando bem mais próximos do valor deste último.

*Para as propriedades eletrônicas:*

- o *gap* não sofre variação significativa de valor com a aplicação do *strain* até a fratura, exceto para as estruturas BCN-a, BCN-d e BCN-g;
- após a fratura, todas as estruturas apresentaram um valor para o *gap* tendendo a zero.

# Capítulo 5

## Perspectiva

Uma vez tendo concluído a análise das propriedades mecânicas das estruturas BCN, o próximo passo é realizar um estudo mais detalhado da estrutura eletrônica quanto à aplicação do *strain*, bem como a possibilidade para um estudo das propriedades de transporte deste material sob efeito do *strain*.

# Referências Bibliográficas

- [1] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183, 2007.
- [2] The home of graphene. MANCHESTER. [www.graphene.manchester.ac.uk](http://www.graphene.manchester.ac.uk). Acesso em: 25 fev. 2018.
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81:109, 2009.
- [4] D.-H. Kim, H.-S. Kim, M. W. Song, S. Lee and S. Y. Lee. Geometric and electronic structures of monolayer hexagonal boron nitride with multi-vacancy. *Nano Convergence*, 4:13, 2017.
- [5] R. Nascimento, J. R. Martins, R. J. C. Batista and H. Chacham. Band Gaps of BN-Doped Graphene: Fluctuations, Trends, and Bounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9):5055, 2015.
- [6] E. Erdogan, I. Popov, C. G. Rocha, G. Cuniberti, S. Roche and G. Seifert. Engineering carbon chains from mechanically stretched graphene-based materials. *Physical Review B*, 83:041401(R), 2011.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [8] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321:5887, 2008.
- [9] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.

- [10] M. Topsakal and S. Ciraci. Elastic and plastic deformation of graphene, silicene, and boron nitride honeycomb nanoribbons under uniaxial tension: A first-principles density-functional theory study. *Physical Review B*, 81:024107, 2010.
- [11] G. Dresselhaus R. Saito, M. Fujita and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on  $C_{60}$ . *Physical Review B*, 46:1804, 1992.
- [12] E. C. Girão L. Liang and V. Meunier. Quasiparticle band gaps of graphene nanowiggles and their magnetism on au(111). *Physical Review B*, 88:035420, 2013.
- [13] A. S. Foster Ma. Yuchen, P. O. Lehtinen and R. M. Nieminen. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 6:68, 2004.
- [14] Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng and Z. X. Shen. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *Physical Review B*, 2(11):2301, 2008.
- [15] M. Zoghi, A. Y. Goharrizi, and M. Saremi. Band Gap Tuning of Armchair Graphene Nanoribbons by Using Antidotes. *Journal of Electronic Materials*, 46(1):340, 2017.
- [16] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu and P. M. Ajayan. Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains. *Nature Materials*, 9:430, 2010.
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864, 1964.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [19] J. R. Martins and H. Chacham. Disorder and segregation in BCN graphene-type layers and nanotubes: Tuning the band gap. *ACS Nano*, 5:385–393, 2011.
- [20] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [21] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(3B), 1927.



- [22] J. D. M. VIANNA, S. CANUTO and A. FAZZIO. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Editora Livraria da Física, 2004.
- [23] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57:1169, 1940.
- [24] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116:287, 1959.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77:3865, 1996.
- [26] D. R. Hamann, M. Schlüter and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, 1979.
- [27] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48:1425, 1982.
- [28] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56(4):340–343, 1939.
- [29] J. Zhu R. Yu and H. Q. Ye. Calculations of single-crystal elastic constants made simple. *Computer Physics Communications*, 181:671–675, 2010.
- [30] M. Kawaguchi, T. Kawashima and T. Nakajima. Syntheses and structures of new graphite-like materials of composition BCN(h) and BC<sub>3</sub>N(h). *Chemistry of Materials*, 8:1197–1201, 1996.
- [31] W. Q. Han, W. Mickelson, J. Cumings and A. Zettl. Transformation of  $B_xC_yN_z$  nanotubes to pure BN nanotubes. *Applied Physics Letters*, 81:1110–1112, 2002.
- [32] Z. Xu Y. Liu and Q. Zheng. The interlayer shear effect on graphene multilayer resonators. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59:1613–1622, 2011.
- [33] Y. Le Page and P. Saxe. Symmetry-general least-squares extraction of elastic data for strained materials from ab initio calculations of stress. *Physical Review B*, 65:104104, 2002.
- [34] S. Ganeshan, S. L. Shang, H. Zhang, Y. Wang, M. Mantina and Z. K. Liu. Elastic constants of binary Mg compounds from first-principles calculations. *Intermetallics*, 17:313–318, 2009.

- [35] Y. Wang S. Ganeshan, S. L. Shang and Z. K. Liu. Effect of alloying elements on the elastic properties of Mg from first-principles calculations. *Acta Materialia*, 57:3876–3884, 2009.
- [36] W. Ji Q. Peng, A. R. Zamiri and S. De. Elastic properties of hybrid graphene/boron nitride monolayer. *Acta Mechanica*, 223:2591–2596, 2012.
- [37] Q. Peng and S. De. Mechanical properties and instabilities of ordered graphene oxide  $C_{60}$  monolayers. *RSC Advances*, 3:24337, 2013.
- [38] Y. Sun, S. E. Thompson and T. Nishida. *Strain Effect in Semiconductors: Theory and Device Applications*. Springer, 2010.
- [39] J. F. Nye. *Physical Properties of Crystals: Their representations by Tensors and Matrices*. Oxford Science Publications, 1985.
- [40] Z. Yang, D. Wang, Z. Lu and W. Hu. Atomistic simulation on the plastic deformation and fracture of bio-inspired graphene/Ni nanocomposites. *Applied Physics Letters*, 109:191909, 2016.
- [41] Y. Hou, Y. Zhu, X. Liu, Z. Dai, L. Liu, H. Wu and Z. Zhang. Elastic-plastic properties of graphene engineered by oxygen functional groups. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50:385305, 2017.
- [42] T. Yucky, S. Umeda and T. Sugino. Electrical and optical characteristics of boron carbon nitride films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 13(4-8):1130, 2004.
- [43] K. Mizushima, M.O. Watanabe and S. Itoh. Bonding characterization of  $BC_{2N}$  thin films. *Applied Physics Letters*, 68(21):2962, 1996.
- [44] N. Ding, X. Chen and C. L. Wu. Mechanical properties and failure behaviors of the interface of hybrid graphene/hexagonal boron nitride sheets. *Scientific Reports*, 6):31499, 2016.
- [45] F. Meng, S. Zhang, I. Lee, S. Jun and C. V. Ciobanu. Strain-tunable half-metallicity in hybrid graphene-hBN monolayer superlattices. *Applied Surface Science*, 375):179–185, 2016.
- [46] A. B. Alexander, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3):902, 2008.

- [47] S. Park, J. W. Suk, J. An, J. Oh, S. Lee, W. Lee, et al. The effect of concentration of graphene nanoplatelets on mechanical and electrical properties of reduced graphene oxide papers. *Carbon*, 50(12):4573, 2012.
- [48] B. Xu, Y. H. Lu, Y. P. Feng and J. Y. Lin. Density functional theory study of BN-doped graphene superlattice: Role of geometrical shape and size. *Journal of Applied Physics*, 108):073711, 2010.
- [49] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang and G. Yu. Synthesis of N-Doped Graphene by Chemical Vapor Deposition and Its Electrical Properties. *Nano Letters*, 9(5):1752, 2009.
- [50] M. Izadifar, R. Abadi, A. N. Jam and T. Rabczuk. Investigation into the effect of doping of boron and nitrogen atoms in the mechanical properties of single-layer polycrystalline graphene. *Computational Materials Science*, 138):435–447, 2017.
- [51] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188, 1976.
- [52] D. R. Askeland. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- [53] S. Zhao and J. Xue. Mechanical properties of hybrid graphene and hexagonal boron nitride sheets as revealed by molecular dynamic simulations. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46:135303, 2013.
- [54] X. Wei, B. Fragneaud, C. A. Marianetti and J. W. Kysar. Nonlinear elastic behavior of graphene: Ab initio calculations to continuum description. *Physical Review B*, 80:205407, 2009.
- [55] M. Topsakal, S. Cahangirov and S. Ciraci. The response of mechanical and electronic properties of graphene to the elastic strain. *Applied Physics Letters*, 96:091912, 2010.
- [56] J. H. Wi, N. C. Ri, S. I. Ri and N. H. Kim. Mechanical and electronic properties of armchair graphene nanoribbons with symmetrically double-lines-doped BN under uniaxial tensile strain: Ab initio study. *Solid State Communications*, 2017.
- [57] B. Gao, Q. Xu, S. Ke, N. Xu, G. Hu, Y. Wang, F. Liang, Y. Tang and S. Xiong. Band-gap modulation of graphene-like SiC nanoribbons under uniaxial elastic strain. *Physics Letters A*, 378:565–569, 2014.

- 
- [58] B. Standley, W. Bao, H. Zhang, J. Bruck, C. N. Lau and M. Bockrath. Graphene-based atomic-scale switches. *Nano Letters*, 8(10):3345, 2008.
- [59] J. Yao, L. Zhong, Z. Zhang, T. He, Z. Jin, P. J. Wheeler, D. Natelson and J. M. Tour. Resistive switching in nanogap systems on SiO<sub>2</sub> substrates. *Small*, 5(24):2910, 2009.

# Apêndice A

## Demonstração dos Teoremas de Hohenberg e Kohn

### Demonstração do 1<sup>o</sup> teorema

Considere a existência de dois estados fundamentais distintos  $\psi$  e  $\psi'$ . Esses estados correspondem aos hamiltonianos  $\hat{H}$ , com potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , e  $\hat{H}'$ , com potencial externo  $v'(\mathbf{r})$ , respectivamente. Por hipótese, esses dois potenciais externos levam à mesma densidade,  $\rho(\mathbf{r})$ . Portanto, o valor esperado do hamiltoniano para uma função de onda qualquer, que não seja o estado fundamental, será sempre maior que o valor da energia para o estado fundamental, logo:

$$\begin{cases} E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \\ E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \end{cases}$$

onde  $E_0$  e  $E'_0$  são energias do estado fundamental de  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ , respectivamente. Somando e subtraindo  $\hat{H}'$  na primeira expressão, fazendo o mesmo com  $\hat{H}$ , na segunda, e considerando o fato de que os hamiltonianos diferem entre si apenas pelo potencial externo, pode-se escrever:

$$\begin{cases} E_0 < \langle \psi' | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H}' | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle \\ E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}' - \hat{V} | \psi \rangle \end{cases}$$

O potencial externo é dado por  $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$ . Calculando  $\langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle$ , tem-se:

$$\langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N \psi^* (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{A.1})$$

ou seja,

$$\langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3r \int d^3r_1 \dots \int d^3r_i v(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \int d^3r_{i+1} \dots \int d^3r_N \psi * \psi, \quad (\text{A.2})$$

e, por fim,

$$\langle \psi' | \hat{V} | \psi' \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r, \quad (\text{A.3})$$

onde,  $\rho(\mathbf{r})$  é definido como  $\langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle$ . Fazendo o mesmo procedimento para  $\hat{V}'$ , é possível construir as equações a seguir:

$$E_0 < E'_0 + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.4})$$

$$E'_0 < E_0 + \int [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.5})$$

onde  $E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle$  e  $E'_0 = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle$ . Somando-se as duas equações obtidas anteriormente, obtém-se um absurdo:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (\text{A.6})$$

Para provar o teorema, recorreu-se ao fato de que a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  era a mesma, para diferentes potenciais externos:  $v \neq v'$ . Contudo, o resultado mostra que potenciais externos distintos não podem gerar a mesma densidade do estado fundamental, logo, a densidade do estado fundamental determina um único potencial externo.

## Demonstração do 2<sup>o</sup> teorema

O segundo teorema expressa que  $E[\rho]$  é um funcional de  $\rho(\mathbf{r})$ , sendo o valor mínimo obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental. Logo, permite escrever

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.7})$$

reorganizando os termos,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.8})$$

ou ainda,

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.9})$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional completamente universal, válido para sistemas coulombianos, visto que depende apenas de  $\hat{T}$  e  $\hat{U}$ . Já o termo  $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$  depende do sistema em estudo.

Para o estado fundamental, escreve-se a Equação A.9 da seguinte forma:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle. \quad (\text{A.10})$$

Logo, pode-se considerar a seguinte relação:

$$\begin{cases} \rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \text{ ou seja, } E > E_0 \\ \rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \text{ ou seja, } E = E_0, \end{cases}$$

onde os termos com índice zero representam o estado fundamental.

Por fim, pode-se aplicar o teorema variacional da maneira convencional, com  $E$  escrito em termos de  $\psi$ :

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (\text{A.11})$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.12})$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.13})$$

e, finalmente:

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (\text{A.14})$$

Desse modo, é possível obter o estado fundamental do sistema sem que se tenha conhecimento prévio da função de onda.