

Tomografia Orbital por Fotoemissão aplicada ao nitreto de boro hexagonal

Resumo

As propriedades químicas, ópticas e eletrônicas de sistemas moleculares são fundamentalmente determinadas pelos orbitais de fronteira. Indiscutivelmente, o método experimental mais direto para acessar os orbitais de fronteira preenchidos é a espectroscopia de fotoemissão excitada por radiação ultravioleta. Conhecer a estrutura dos orbitais moleculares é fundamental para entender a estrutura geométrica de filmes moleculares e das próprias ligações químicas em si. Neste projeto, propomos utilizar a abordagem de tomografia orbital por fotoemissão para obter, via simulações de primeiros princípios, mapas de *momentum* para o nitreto de boro hexagonal. As simulações serão comparadas com resultados experimentais já obtidos. Queremos entender qual(is) orbital(is) do h-BN contribuem para a fotoemissão medida, já que os resultados experimentais foram obtidos na condição de ressonância com a borda-K do boro.

1 Introdução

A Tomografia Orbital por Fotoemissão - POT (*Photoemission Orbital Tomography*) é uma abordagem que combina informações experimentais e simulação computacional para revelar informações sobre a distribuição espacial de orbitais moleculares [1, 2]. Do ponto de vista experimental, a POT utiliza os resultados de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES ou ARUPS) para obter mapas de distribuição angular da intensidade de fotoemissão para uma energia específica, os chamados mapas- k ou tomogramas. Do ponto de vista teórico, os mapas- k são interpretados como um corte hemisférico através do orbital molecular no espaço recíproco. Entretanto, esta interpretação toma como suposição que o estado final do elétron ejetado pode ser descrito por uma onda plana, ou seja, como um elétron livre. Esta suposição (nem sempre verdadeira) nos permite obter imagens no espaço real dos orbitais moleculares, em escala sub-Å e em duas [3, 4, 5] ou três dimensões [6, 7]. A figura 1 ilustra o processo descrito anteriormente.

Atualmente, POT vem sendo aplicada para vários sistemas, que incluem monocamadas formada por moléculas orgânicas auto-ordenadas em superfícies, superfícies de monocristais e materiais bidimensionais. Entre as interessantes aplicações, além da própria identificação das densidades dos orbitais moleculares no espaço real e recíproco [8, 9], podemos citar a possibilidade de deconvolução da informação em orbitais individuais além do limite da resolução em energia do instrumento utilizado (veja a figura 2) [10], a determinação detalhada da estrutura em escala atômica [11] e a identificação dos produtos em

uma reação [12]. Quando se trata de reações químicas, um passo inicial, e muitas vezes fundamental, ao se desenvolver um modelo descritivo de uma reação química é conhecer a estrutura atômica dos constituintes envolvidos na reação e da estrutura eletrônica, ou seja, dos orbitais moleculares envolvidos.

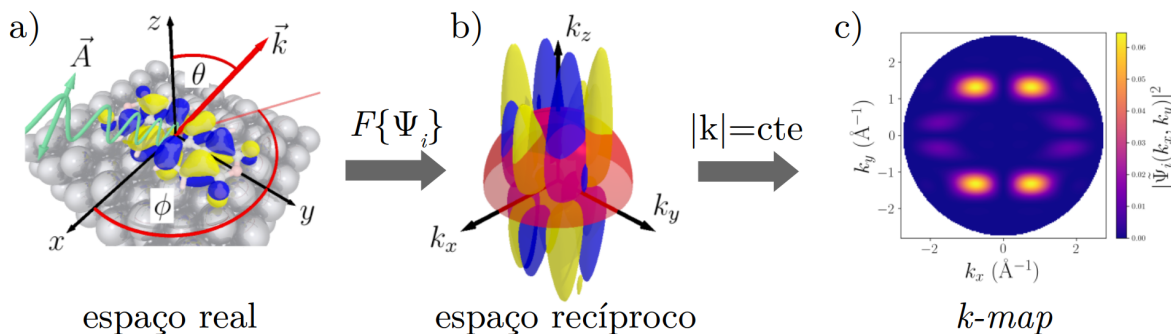


Figura 1: Um orbital molecular é transformado do espaço real a) para o espaço recíproco (*momentum*) b) por uma transformada de Fourier discreta. Experimentalmente, o processo de fotoemissão é responsável pela transformada. Através de um corte hemisférico, é obtido um mapa de *momentum* (mapa-*k*) que corresponde a um mapa de intensidade de fotoemissão para diferentes ângulos de ejeção, mostrado em c). Este mapa pode ser obtido experimentalmente por ARPES. Figura adaptada da ref. [13].

2 Objetivos

O objetivo principal deste projeto é introduzir um aluno do BC&T no assunto de Fotoemissão, em especial, para a fotoemissão de estados eletrônicos de valência. O aluno se familiarizará com conceitos de física do estado sólido, métodos *ab initio* em química/física computacional e técnicas experimentais de física de superfície, em geral. O aluno terá a oportunidade de aplicar e fixar conceitos estudados por ele, recentemente, nas disciplinas de Física Quântica e Interações Atômicas e Moleculares.

Na parte aplicada do projeto, simularemos mapas de distribuição angular de intensidade de fotoemissão. O primeiro sistema a ser simulado será um sistema modelo bastante utilizado no desenvolvimento da abordagem POT, a molécula de pentaceno ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$). O objetivo é utilizar este sistema bastante conhecido como referência na aprendizagem. O segundo sistema a ser simulado será o material bidimensional nitreto de boro hexagonal (h-BN). Os mapas-*k* para o h-BN serão comparados com mapas experimentais já obtidos pelo orientador do projeto. Estamos interessados em saber qual(is) orbital(is) do h-BN contribuem para a fotoemissão medida, já que os resultados experimentais foram obtidos na condição de ressonância com a borda-K do boro. A figura 2 apresenta os resultados experimentais para o h-BN.

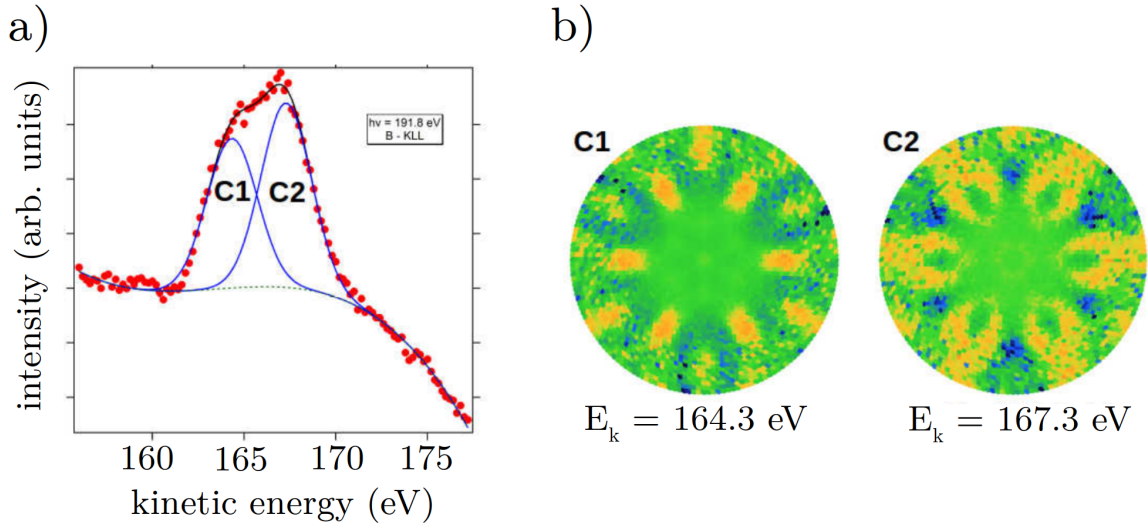


Figura 2: a) Espectro da banda de valência obtido com fótons de 191.8 eV (ressonante com a borda-K do boro). O espectro foi ajustado com duas componentes C1 e C2 para a obtenção dos mapas de intensidade mostrados em b).

3 Métodos

Dentro da abordagem utilizada em POT, o processo de fotoemissão é tratado como um único processo coerente de um orbital (molecular) inicial Ψ_i para um estado final Ψ_f . A intensidade de fotoemissão $I(k_x, k_y; E_k)$ é dada pela regra de ouro de Fermi:

$$I(k_x, k_y; E_k) \propto \left| \langle \Psi_f(k_x, k_y; E_k) | \vec{A} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \times \delta(E_i + \Phi + E_k - \hbar\omega) \quad (1)$$

onde k_x e k_y são as componentes paralelas à superfície do vetor de onda dos fotoelétrons emitidos, sendo que essas componentes estão relacionadas com os ângulos de fotoemissão θ e ϕ (veja a figura 1), k e E_k são o número de onda e a energia cinética do fotoelétron emitido, respectivamente. Os elementos da matriz de transição são dados na aproximação dipolar, onde \vec{p} e \vec{A} denotam o operador momento e o potencial vetor, respectivamente. A função δ garante a conservação da energia, onde Φ é a função trabalho do material em questão, E_i é a energia de ligação do estado inicial e $\hbar\omega$ a energia do fóton incidente.

Em POT, o cálculo dos elementos da matriz de transição é simplificado adotando o estado final como uma onda plana. Assim, a intensidade de fotoemissão I_i para um particular orbital inicial Ψ_i é proporcional à transformada de Fourier $\tilde{\Psi}_i(\vec{k}) = F\{\Psi_i(\vec{r})\}$. A simplificação resulta em:

$$I_i(k_x, k_y) \propto \left| \vec{A} \cdot \vec{k} \right|^2 \times \left| \tilde{\Psi}_i(k_x, k_y) \right|^2 \quad (2)$$

As intensidades acima podem ser medidas e apresentadas em um mapa, como mostra

a figura 1c).

Como descrito anteriormente, uma possibilidade é a partir de um mapa- k experimental, realizar uma transformada de Fourier inversa e reobter a distribuição das densidades eletrônicas no espaço real, ou seja, os orbitais moleculares. Outra possibilidade e será a empregada neste presente trabalho, é partir das funções de onda Ψ_i obtidas por cálculos de primeiros principais e utilizando o procedimento acima, obter um mapa de *momentum* teórico que pode ser comparado com um mapa experimental (teoria \times experimento). Portanto, o problema agora resume em obter as funções de onda Ψ_i e, conseqüentemente, a densidade eletrônica para a superfície de um determinado sistema cristalino.

Neste trabalho, as funções de onda serão obtidas utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [14, 15]. Na mecânica quântica, toda a informação que um sistema possui está contida na função de onda total Ψ do sistema. A função de onda é obtida, no caso não-relativístico, resolvendo uma equação fundamental, a equação de Schrödinger (ES). Em sistemas físicos como sólidos e moléculas, onde temos a interação entre vários elétrons e dos elétrons com um certo número de núcleos (problema de muitos corpos), a solução numérica exata da ES se torna computacionalmente inviável, mesmo para um número limitado de constituintes. Desta maneira, várias metodologias teóricas e computacionais têm sido desenvolvidas ao longo do tempo para se resolver a ES para o problema de muitos corpos, entre elas a DFT. Portanto, a DFT é uma eficiente teoria desenvolvida para o estudo de moléculas, nanoestruturas, sólidos, superfícies e interfaces, solucionando versões aproximadas da ES, neste caso, chamadas de equações de Kohn-Sham. Utilizaremos a DFT para obter os estados iniciais Ψ_i , ou mais precisamente, orbitais de Kohn-Sham [15].

Os cálculos de DFT serão realizados com o código computacional Quantum ESPRESSO [16, 17], o qual utiliza uma base de ondas planas para aproximar a densidade eletrônica. Utilizaremos a aproximação do gradiente generalizado (GGA), utilizando o funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [18] para o termo de troca-correlação das equações de Kohn-Sham. Para obter os mapas- k , utilizaremos o software *kMap.py* [13], desenvolvido pelo professor Peter Puschnig da Universidade de Graz. Este software permite obter os mapas de *momentum* para fotoemissão e realizar comparações com mapas experimentais, possuindo uma interface gráfica “easy-to-use”. Além disso, o próprio professor Puschnig disponibiliza tutoriais do software por vídeos no Youtube [19], o que facilitará a aprendizagem pelo aluno.

4 Viabilidade do projeto

O projeto é extremamente viável. Todas as simulações computacionais serão realizadas no cluster “Titânio” da UFABC. As atividades serão acompanhadas de perto pelo orientador, que possui experiência no assunto abordado.

5 Cronograma de Atividades

Para a realização deste projeto em 12 meses, dividimos as atividades em 6 bimestres. As principais atividades a serem desenvolvidas são:

1. Estudo e familiarização de conceitos de física do estado sólido, tais como estrutura cristalina, rede recíproca, zona de Brillouin, estrutura de bandas, etc [20].
2. Estudo dos aspectos principais da Teoria do Funcional da Densidade [21].
3. Simulações de DFT para a molécula de pentaceno. Estudos de convergência para escolher o valor da energia de corte da base de onda plana, do número de pontos k 's suficientes para amostrar a Zona de Brillouin, etc. Otimização dos parâmetros estruturais.
4. Simulações dos mapas- k utilizando o kMap.py e comparação com os resultados da literatura.
5. Atividades dos itens 3 e 4, mas para uma monocamada de nitreto de boro.
6. Escrita e apresentação dos resultados (relatórios, conferências, etc.)

As atividades serão distribuídas ao longo dos 6 bimestres como descrito a seguir:

atividades	1° bim.	2° bim.	3° bim.	4° bim.	5° bim.	6° bim.
1	x	x	x			
2	x	x	x			
3		x	x			
4			x	x		
5				x	x	x
6			x			x

Referências

- [1] P. Woodruff; *Modern Techniques of Surface Science*, Cambridge University Press (2016).
- [2] P. Puschnig, M.G. Ramsey; Photoemission Tomography: Valence Band Photoemission as a Quantitative Method for Investigating Molecular Films, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, 380–391 (2018).
- [3] P. Puschnig *et al.*; *Science* **326**, 702 (2009).
- [4] D. Lüftner *et al.*; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 605 (2014).
- [5] P. Kliuiev *et al.*; *New Journal of Physics* **18**, 093041 (2016).
- [6] M. Graus *et al.*; *The European Physical Journal B* **92**, 80 (2019).
- [7] S. Weiss *et al.*; *Nature Communications* **6**, 8287 (2015).
- [8] M. Dauth *et al.*; *Physical Review Letters* **107**, 193002 (2011).
- [9] G. Zamborlini *et al.*; *Nature Communications* **8**, 335 (2017).
- [10] P. Puschnig *et al.*; *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8**, 208 (2017).
- [11] P. Kliuiev *et al.*; *Nature Communications* **10**, 5255 (2019).
- [12] X. Yang *et al.*; *Nature Communications* **10**, 3189 (2019).
- [13] D. Brandstetter *et al.*; *Computer Physics Communications* **263**, 107905 (2021).
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn; *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [15] W. Kohn and L. J. Sham; *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [16] <http://www.quantum-espresso.org/>
- [17] P. Giannozzi *et al.*; *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [18] J. Perdew *et al.*; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] <https://www.youtube.com/playlist?list=PLAoZ0qtibC5yp057SU4emdelPzSGQR08c>
- [20] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (2005).
- [21] David S. Sholl, *Density Functional Theory - A Practical Introduction* (2009).