



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

David Joseph Pereira Beserra

**Naphthylene— γ : proposição teórica de sistemas
1D e 2D formados por blocos fenil e naftil
interligados por anéis quadrangulares**

São Luís - MA, Brasil

Setembro de 2022

David Joseph Pereira Beserra

**Naphthylene— γ : proposição teórica de sistemas 1D e 2D
formados por blocos fenil e naftil interligados por anéis
quadrangulares**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Universidade Federal do Maranhão – UFMA

Programa de Pós-Graduação em Física

Orientadora: Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão

São Luís - MA, Brasil

Setembro de 2022

Pereira Beserra, David Joseph.

Naphthylene- γ : proposição teórica de sistemas 1D e 2D formados por blocos fenil e naftil interligados por anéis quadrangulares / David Joseph Pereira Beserra. – 2022.

132 p.

Coorientador: Eduardo Costa Girão.

Orientadora: Silvete Coradi Guerini.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física/CCET, Universidade Federal do Maranhão, São Luís-MA, 2022.

1. DFT. 2. Alótropos de carbono. 3. Sistemas BCN híbridos. 4. Propriedades eletrônicas. 5. Semicondutores. I. Coradi Guerini, Silvete. II. Costa Girão, Eduardo. III. Título.

David Joseph Pereira Beserra

**Naphthylene— γ : proposição teórica de sistemas 1D e 2D
formados por blocos fenil e naftil interligados por anéis
quadrangulares**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Maranhão como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em 27/09/2022.

Banca Examinadora

Profa. Dra. Silvete Coradi Guerini
Orientadora - UFMA

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão
Coorientador - UFPI

Prof. Dr. Ricardo Gargano
UnB

Prof. Dr. Sérgio André F. Azevedo
UFPB

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
UFMA

São Luís - MA, Brasil
Setembro de 2022

A Deus, para Sua honra e glória!

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos

- A Deus, pelo dom da vida e por me permitir viver cada momento desta jornada acadêmica. Mesmo em meio às intempéries da vida, eu sei que nunca estive só (Mt 28.20b).
- À minha orientadora, professora Silvete Guerini, por sua dedicação, determinação e segurança em me orientar, sempre com muita alegria, simpatia, paciência e solicitude.
- Ao meu coorientador, professor Eduardo Girão, por toda a dedicação e empenho na minha formação. Sempre paciente, solícito e atencioso. Obrigado por não ter desistido de mim e, nos momentos mais difíceis desta caminhada, ter estado presente. Que Deus possa lhe recompensar!
- À minha esposa, Lena, e aos meus filhos, Davi e Emanuel, por todo o apoio, paciência e compreensão durante os muitos períodos de dedicação a este curso.
- À minha mãe, que nunca poupou esforços quando se tratou da minha formação.
- A todos do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da UFMA, na pessoa do professor Casana, que coordenava o programa, quando da minha chegada, e me recebeu muitíssimo bem, prestando todo o auxílio necessário, bem como aos professores Manoel Messias e Marco Schreck, pelos cursos de alto padrão ministrados.
- Aos professores Eduardo Diniz, Aldilene Saraiva-Souza e José Gadelha que contribuíram sobremaneira para a minha formação e eu não poderia deixar de agradecê-los.
- Aos meus colegas de pós, residentes e domiciliados no “cafofo dos físicos”. Foram anos de boa convivência, longas horas de estudo e discussões!
- À UFMA, à UFPI, à CAPES, ao CNPq e ao CENAPAD-SP pelo apoio financeiro e computacional.

*Todas as coisas foram feitas por Ele, e,
sem Ele, nada do que foi feito se fez.*

João 1.3

Resumo

Desde a síntese do grafeno em 2004, a busca por modificações em suas propriedades, principalmente eletrônicas, tem motivado o estudo de formas alotrópicas de carbono que diferem da simetria hexagonal, característica do grafeno. Além de modificações geométricas, uma abordagem eficaz na modulação das propriedades eletrônicas de materiais baseados em carbono consiste, desde a inserção de heteroátomos, até a composição completa da estrutura por átomos de diferentes espécies químicas, como é o caso do uso do nitreto de boro (BN). Neste trabalho, propõe-se um novo alótropo de carbono chamado *naphthylene- γ* , o qual é conceitualmente composto pela fusão de unidades do tipo fenil e naftil através de anéis quadrados. Geometricamente, este sistema possui largos poros, compostos por 10 e 12 átomos. Além disso, o *naphthylene- γ* tem a característica de possuir apenas anéis com número par de átomos, formando uma estrutura bipartida, o que o torna adequado para ser construído em uma configuração com nitreto de boro. É de se esperar que tal sistema exiba um largo *gap* eletrônico, podendo ser empregado em nanoeletrônica. Devido às características interessantes apresentadas pelo *naphthylene- γ* , também foram propostos sistemas híbridos a partir da substituição dos átomos de carbono por BN, os quais compunham os blocos básicos de construção do *naphthylene- γ* , com diferentes concentrações. Com o objetivo de estudar o que se propõe, utilizou-se uma abordagem de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade, implementado no programa SIESTA. Observou-se que o *naphthylene- γ* é um semicondutor com *gap* eletrônico igual a 0,12 eV. Esta propriedade é compartilhada também por suas respectivas nanofitas, cuja estrutura eletrônica é regida por estados *quasi*-1D a depender da geometria dos sistemas (quiralidade e estrutura das bordas). Para os sistemas γ híbridos, observou-se que o *gap* eletrônico não varia monotonicamente com o aumento da concentração de BN. De fato, escolhas estratégicas para as unidades substituídas por BN resultam em modificações específicas na assinatura eletrônica dos sistemas. Além disso, sistemas completamente compostos por BN também foram investigados, chamados γ -BN (I) e γ -BN (II), e apresentaram *gaps* eletrônicos consideravelmente diferentes do nitreto de boro hexagonal. Nanofitas baseadas nesses sistemas BN também foram investigadas e apresentaram propriedades semelhantes ao correspondente 2D, visto que seus estados de fronteira estão localizados internamente nas estruturas das nanofitas.

Palavras-chave: DFT. Alótropos de carbono. Sistemas BCN híbridos. Propriedades eletrônicas. Semicondutores.

Abstract

Since synthesizing graphene in 2004, the search for modification in its properties, specially the electronic one, has motivated the study of carbon allotropes with different symmetries that disrupt the graphene's traditional honeycomb lattice. In addition to the geometric modifications, an efficient approach to tune the electronic properties of carbon-based materials is, since heteroatom insertion, to a complete system composed of another chemical species, like boron nitride, or simply BN. From a fundamental point of view, boron and nitrogen have deficiency and excess of one valence electron relative to carbon, and they have similar atomic radii. Here, a new carbon allotrope is proposed. It is named the naphthylene- γ , which is theoretically constructed by combining phenyl-like (P) and naphthyl-like (N) blocks joined by 4-membered links, resulting in a system with large 10- and 12-ring pores. Furthermore, the naphthylene- γ is suitable to be cast into a boron-nitride configuration since it is a bipartite structure featuring only even-membered rings. It turns out BN configurations of naphthylene- γ can potentially result in systems suitable to be embedded into nanoelectronics applications since they are expected to exhibit robust band gaps. With this motivation, several hybrid systems were hypothetically proposed by replacing part of naphthylene- γ 's C atoms for BN sectors with different concentrations. It was utilized first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT), implemented on the SIESTA code. The naphthylene- γ has a semiconductor behavior, and theory predicts that this property is shared by its nanoribbon counterparts. The computational analysis also indicates the electronic structure of these systems is dictated by quasi-1D states due to the interplay between the system's geometry (e.g., chirality and edge structure) and its electronic properties. The energy gap for the hybrid γ systems does not vary monotonically with increasing BN concentration. In fact, strategical choices for the sites undergoing C-to-BN substitution result in specific modifications in the electronic signature of the systems. It was also investigated full-BN naphthylene- γ sheets, which show band gaps significantly different from those of hexagonal-BN. It further investigated nanoribbons based on these BN sheets, showing that they closely follow the properties of their parent 2D structure as they feature frontier states internally located over the ribbon structures.

Keywords: DFT. Carbon allotrope. Hybrid BCN systems. Electronic properties. Semiconductors.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Circuito complexo constituído de silício.	18
Figura 2 – O grafeno (2D) dá origem a todas as formas graffíticas. Ele pode ser empacotado em esferas (0D), enrolado em nanotubos (1D) ou empilhado em grafite (3D). Fonte: [19].	20
Figura 3 – Estrutura eletrônica do grafeno. À esquerda, são representadas as bandas de valência e de condução ao longo da zona de Brillouin. À direita, <i>zoom</i> na banda de energia perto de um dos cones de Dirac. Fonte: [31].	21
Figura 4 – Representação das abordagens <i>bottom-up</i> e <i>top-down</i> . Fonte: [58].	22
Figura 5 – Rota de síntese das nanofitas de <i>phagraphene</i> e de THP- <i>graphene</i> , a partir da polimerização do azuleno. Fonte: [61].	23
Figura 6 – Monômero DHTP formando o <i>biphenylene</i> a partir de dois passos: polimerização linear seguida de HF- <i>zipping</i> entre cadeias. Fonte: [63].	24
Figura 7 – Supercélula do (a) grafeno e do (b) <i>graphenylene</i> . Os losangos em vermelho destacam a célula unitária dos respectivos sistemas.	27
Figura 8 – Supercélula do (a) grafeno e do (b) γ - <i>graphyne</i> , onde os losangos em vermelho destacam a célula unitária dos respectivos sistemas. (c) é a estrutura eletrônica de bandas do γ - <i>graphyne</i> . Adaptado de [80].	28
Figura 9 – (a) Ilustração da estrutura <i>coro-graphene</i> , onde o losango vermelho evidencia a célula unitária. (b) Estrutura eletrônica de bandas do <i>coro-graphene</i> ao longo dos pontos de alta simetria da BZ, (c) ampliação das bandas em torno do <i>gap</i> eletrônico e (d) densidade de estados. Em todos os casos, o nível de Fermi está em 0 eV. Adaptado de [69].	29
Figura 10 – (a) Ilustração da configuração atômica do penta- <i>graphene</i> com vista superior e lateral. A célula unitária está destaca pelo retângulo vermelho tracejado; e (b) estrutura eletrônica de bandas, seguida da DOS total e parcial calculadas usando o funcional HSE06, com nível de Fermi em $E = 0,00$ eV. Os átomos C1 (C2) possuem hibridização sp^3 (sp^2) e são representados pelas esferas amarelas (pretas). Adaptado de [46].	30
Figura 11 – (a) Ilustração da unidade básica e orientação de reconstrução da estrutura Ψ - <i>graphene</i> . Os retângulos tracejados evidenciam a célula unitária desse sistema, com as unidades s-indaceno destacadas em amarelo. (b) Estrutura eletrônica de bandas e a DOS. Adaptado de [49].	31
Figura 12 – Ilustração da estrutura <i>phagraphene</i> seguida da representação em forma de superfície para as bandas de valência e condução que evidencia o cone de Dirac distorcido. Fonte: [40].	32

Figura 13 – Ilustração da estrutura <i>biphenylene</i> . O retângulo vermelho evidencia a célula unitária.	33
Figura 14 – Processo de reconstrução do <i>naphthylene-α</i> (<i>-β</i>) à esquerda (direita). Adaptado de [71].	34
Figura 15 – (a) Ilustração do nitreto de boro hexagonal. Os átomos de boro e nitrogênio estão representados pelas esferas rosas e azuis, respectivamente. A célula unitária está destaca pelo losango vermelho. (b) Estrutura eletrônica de bandas do hBN, cujo <i>gap</i> eletrônico calculado foi igual a 4,57 eV. O nível de Fermi está representado pela linha pontilhada em $E = 0,00$ eV.	35
Figura 16 – (a) Ilustração do phaBN. Os átomos de boro e nitrogênio estão representados pelas esferas rosas e azuis, respectivamente. A célula unitária está destaca pelo retângulo preto. (b) Estrutura eletrônica de bandas do phaBN, cujo <i>gap</i> eletrônico calculado foi igual a 2,74 eV, seguida da respectiva DOS. O nível de Fermi está representado pela linha pontilhada em $E = 0,00$ eV. Fonte: [100].	36
Figura 17 – Procedimento teórico para obtenção do IGP a partir da remoção de átomos de hidrogênio do nitreto de boro poroso. Os átomos de hidrogênio, boro e nitrogênio estão representados pelas esferas brancas, rosas e azuis, respectivamente.	36
Figura 18 – Ilustração do IGP, cuja célula unitária está destacada pelo losango tracejado, seguido da estrutura eletrônica de bandas e da respectiva DOS. Adaptado de [101].	37
Figura 19 – Ilustração da supercélula 2×2 do IGP destacando os átomos a serem substituídos por carbono, seguida da estrutura eletrônica de bandas e da respectiva DOS. Adaptado de [101].	37
Figura 20 – Ilustração do $B_x C_y N_z$ <i>graphenylene</i> , cuja célula unitária está destaca pelo retângulo verde tracejado. Adaptado de [111].	38
Figura 21 – Ilustração do <i>phagraphene</i> no painel central, com sua respectiva célula unitária destacada pelo retângulo tracejado. À esquerda, as células unitárias de três dos sistemas phaCBNs estudados. Adaptado de [113].	39
Figura 22 – Representação do processo de síntese do nitreto de carbono 1D e 2D com diferentes tamanhos de poros e inserção de heteroátomos de nitrogênio em sítios específicos. Fonte: [115].	41
Figura 23 – Ciclo de autoconsistência para a solução da equação de Kohn-Sham. Adaptado de [123].	50

Figura 24 – Ilustração comparando a função de onda e o potencial reais (linhas tracejadas em azul) com seus respectivos pseudos (linhas vermelhas). A partir do raio de corte r_c , as funções e os potenciais reais e pseudos coincidem. Adaptado de [136].	55
Figura 25 – Ilustração das unidades básicas e orientação de reconstrução da estrutura <i>naphthylene-γ</i> . O retângulo vermelho evidencia a célula unitária. . . .	62
Figura 26 – Ilustração das estruturas atômicas em 1D de borda armchair baseadas no <i>naphthylene-γ</i> de largura $n = 3$. As linhas verticais tracejadas destacam (a) o número de decágonos ao longo da largura da fita para a família γ -ANNR- <i>h10</i> e (b) o número de dodecágonos para a família γ -ANNR- <i>h12</i> . Os átomos são indicados pelas cores: C (preto) e H (branco).	63
Figura 27 – Ilustração das estruturas atômicas em 1D de borda <i>zigzag</i> baseadas no <i>naphthylene-γ</i> de largura $n = 3$. As linhas verticais tracejadas destacam (a) o número de decágonos ao longo da largura da fita para a família γ -ZNNR- <i>hh</i> e (b) o número de dodecágonos para a família γ -ZNNR- <i>hsh</i> . Os átomos são indicados pelas cores: C (preto) e H (branco).	64
Figura 28 – Notação internacional que identifica o grupo <i>wallpaper</i> do tipo <i>pmm2</i>	64
Figura 29 – (a) Ilustração da célula unitária indicando os parâmetros de rede completamente relaxados para o <i>naphthylene-γ</i> . (b) Os comprimentos das ligações C-C (em Å) nos blocos fenil (P) e naftil (N). Os números destacados em azul e vermelho indicam os maiores e menores comprimentos de ligação, respectivamente.	65
Figura 30 – Ilustração do grafeno como sistema de referência para o cálculo da energia de formação (E_{form}) do <i>naphthylene-γ</i>	66
Figura 31 – Dispersão de fônons dos pontos de alta simetria Γ , Y, S e X ao longo da Zona de Brillouin.	67
Figura 32 – (a) Estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin (BZ) e (b) densidade de estados - DOS, para o <i>naphthylene-γ</i>	68
Figura 33 – (a) Mapa para as bandas de valência e condução, considerando toda a zona de Brillouin. As cores amarelo e violeta representam os valores de energia máximo e mínimo, respectivamente. (b) Representação em forma de superfície para as bandas de valência e condução, e da energia de Fermi, no plano, na cor verde.	69
Figura 34 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $X \rightarrow S$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam as visões frontais e laterais dos estados projetados nas bandas de condução e de valência, respectivamente.	70
Figura 35 – Estrutura de bandas das nanofitas de <i>naphthylene-γ</i> do grupo γ -ANNR- <i>h10</i> com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).	71

Figura 36 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ANNR- <i>h10</i> com $n = 4$, respectivamente.	72
Figura 37 – Estrutura de bandas das nanofitas de <i>naphthylene-γ</i> do grupo γ -ANNR- <i>h12</i> com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).	73
Figura 38 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ANNR- <i>h12</i> com $n = 4$, respectivamente.	74
Figura 39 – Estrutura de bandas das nanofitas de <i>naphthylene-γ</i> do grupo γ -ZNNR- <i>hh</i> com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).	75
Figura 40 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ZNNR- <i>hh</i> com $n = 4$, respectivamente.	76
Figura 41 – Estrutura de bandas das nanofitas de <i>naphthylene-γ</i> do grupo γ -ZNNR- <i>hsh</i> com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).	77
Figura 42 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ZNNR- <i>hsh</i> com $n = 4$, respectivamente.	77
Figura 43 – <i>Gap</i> eletrônico em função da largura dos sistemas γ -ANNR- <i>h10</i> (círculos pretos), γ -ANNR- <i>h12</i> (quadrados vermelhos), γ -ZNNR- <i>hh</i> (triângulos verdes) e γ -ZNNR- <i>hsh</i> (losangos azuis), comparados com a estrutura <i>naphthylene-γ</i> (linha tracejada laranja).	78
Figura 44 – Estrutura atômica híbrida $\{n, m\}$, com $n = m = 3$, onde n e m representam o número de seções de <i>graphenylene</i> (linhas tracejadas em vermelho) e <i>naphthylene-β</i> (linhas tracejadas em azul), respectivamente. O retângulo verde destaca a célula unitária deste sistema.	79
Figura 45 – Estrutura de bandas para os sistemas híbridos $\{0, 1\}$ e $\{1, 0\}$	80
Figura 46 – Estrutura de bandas para os sistemas híbridos $\{1, 0\}$ e $\{3, 1\}$	80
Figura 47 – Estrutura de bandas para os sistemas híbridos $\{1, 1\}$ e $\{3, 3\}$	81

Figura 48 – Ilustração do sistema γ -C em sua versão com átomos de carbono, bem como de sua célula primitiva (retângulo vermelho) e parâmetros de rede l_x e l_y . As seções azuis destacam os sítios de carbono substituídos pelos átomos B e N na célula unitária do γ -C para formar os sistemas híbridos. As células unitárias dos respectivos sistemas híbridos são indicadas pelas setas azuis. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados pelas esferas cinza, rosa e azul, respectivamente.	83
Figura 49 – Representação (a) de duas células unitárias do γ -BN (I) vizinhas e (b) uma célula convencional do γ -BN (II).	84
Figura 50 – Ilustração dos sistemas γ -C e γ -BN (II) como referências para o cálculo da energia de formação (E_{form}) dos sistemas γ -BCN híbridos.	86
Figura 51 – Dispersão de fônons dos pontos de alta simetria Γ , X, S, Y, Γ e S ao longo da Zona de Brillouin para os sistemas γ -h, γ -h12, γ -hhsh e γ -BN (I).	88
Figura 52 – Estrutura de bandas para os sistemas γ -C, os cinco sistemas híbridos BCN e os dois sistemas γ -BN, ao longo das linhas de alta simetria (Γ -X-S-Y- Γ -S) da zona de Brillouin (BZ), seguidas de suas respectivas PDOS.	89
Figura 53 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -C e γ -h.	90
Figura 54 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -hh e γ -hsh.	91
Figura 55 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -hhsh e γ -hshsh.	92
Figura 56 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -BN (I) e γ -BN (II).	93
Figura 57 – Estrutura eletrônica de bandas ao longo das linhas de alta simetria da BZ, seguida da respectiva PDOS, e representação da estrutura atômica da célula unitária para os sistemas γ -10 e γ -12.	94
Figura 58 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -10 e γ -12.	95
Figura 59 – Exemplos dos sistemas γ -ABNNNR-h10, γ -ABNNNR-h12, γ -ZBNNNR-hh e γ -ZBNNNR-hsh com $n = 3$, obtidos a partir da estrutura bidimensional denominada de γ -BN (I).	98
Figura 60 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ABNNNR-h10, com $n = 1, 2, 3$ e 4. $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	99
Figura 61 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ABNNNR-h10 com $n = 4$	99

Figura 62 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ABNNNR- <i>h12</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	100
Figura 63 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ABNNNR- <i>h12</i> com $n = 4$	101
Figura 64 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ZBNNNR- <i>hh</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	102
Figura 65 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ZBNNNR- <i>hh</i> com $n = 4$	102
Figura 66 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ZBNNNR- <i>hsh</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	103
Figura 67 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ZBNNNR- <i>hsh</i> com $n = 4$	104
Figura 68 – Exemplos dos sistemas γ -ABNNNR- <i>h10</i> , γ -ABNNNR- <i>h12</i> , γ -ZBNNNR- <i>hh</i> e γ -ZBNNNR- <i>hsh</i> com $n = 3$ originados a partir da estrutura γ -BN (II).	106
Figura 69 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ABNNNR- <i>h10</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	107
Figura 70 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ABNNNR- <i>h10</i> com $n = 4$	107
Figura 71 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ABNNNR- <i>h12</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	108
Figura 72 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ABNNNR- <i>h12</i> com $n = 4$	109
Figura 73 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ZBNNNR- <i>hh</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	110
Figura 74 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ZBNNNR- <i>hh</i> com $n = 4$	110
Figura 75 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ZBNNNR- <i>hsh</i> , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.	111
Figura 76 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ZBNNNR- <i>hsh</i> com $n = 4$	111

Lista de tabelas

Tabela 1 – Energia de formação (E_{form}) e gap eletrônico para os sistemas estudados e compostos por carbono (painel esquerdo), bem como por BN (painel direito).	85
Tabela 2 – Concentração de BN (em percentual de átomos), energia de formação (E_{form}), gap eletrônico, bem como as posições do máximo valor da banda de valência (VBM) e do mínimo valor da banda de condução (CBM) sobre a BZ para os sistemas estudados.	87
Tabela 3 – Gap eletrônico das estruturas γ -BNNNRs (I) estudadas.	105
Tabela 4 – Gap eletrônico das estruturas γ -BNNNRs (II) estudadas.	112

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	REFERENCIAL TEÓRICO	26
2.1	O elemento químico carbono	26
2.2	Alótropos de carbono bidimensionais semicondutores	27
2.3	Alótropos de carbono bidimensionais metálicos	31
2.4	Estruturas bidimensionais compostas de nitreto de boro (BN)	35
2.5	Estruturas bidimensionais híbridas BCN	38
2.6	Proposta de síntese de nano-estruturas híbridas bidimensionais	40
3	METODOLOGIA	43
3.1	Equação de Schrödinger para muitos corpos	43
3.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	44
3.3	Teoria do funcional da densidade	46
3.3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	47
3.3.2	Equações de Kohn-Sham	47
3.3.3	Aproximações para o funcional troca-correlação E_{xc}	51
3.3.4	Combinação linear de orbitais atômicos - método LCAO	52
3.3.5	Teoria do pseudopotencial	54
3.4	Detalhes computacionais	57
3.4.1	O código SIESTA	57
3.4.2	As bases de orbitais atômicos do SIESTA	58
3.4.3	O Hamiltoniano eletrônico do SIESTA	60
3.4.4	Parâmetros utilizados nas simulações	61
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1	<i>Naphthylene-γ</i> 2D	62
4.2	Construção das nanofitas de <i>naphthylene-γ</i>	63
4.3	Propriedades estruturais do <i>naphthylene-γ</i> 2D	64
4.4	Propriedades eletrônicas do <i>naphthylene-γ</i> 2D	68
4.5	Propriedades eletrônicas das nanofitas de <i>naphthylene-γ</i>	71
4.5.1	Nanofitas de borda <i>armchair</i>	71
4.5.2	Nanofitas de borda <i>zigzag</i>	74
4.6	Sistemas híbridos	79
5	ESTRUTURAS BCN E BN	82

5.1	Reconstrução de estruturas BCN híbridas bidimensionais	82
5.2	Estabilidade dinâmica dos sistemas bidimensionais	85
5.3	Propriedades eletrônicas dos sistemas híbridos	88
5.4	Nanofitas de γ-BN (I) e γ-BN (II)	97
5.4.1	Nanofitas γ -BNNNRs (I)	97
5.4.2	Nanofitas γ -BNNNRs (II)	105
6	CONCLUSÕES	113
7	PERSPECTIVAS	115
8	PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM ESSA TESE	116
	REFERÊNCIAS	117
	APÊNDICES	129
	APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÃO DOS TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN	130

1 Introdução

Materiais nano-estruturados têm atraído um grande interesse, tanto em ciência básica quanto aplicada, onde se pode citar potenciais aplicações, por exemplo, em eletrônica, desenvolvimento de fármacos, medicina, indústria de alimentos, dentre outros campos. Esse interesse está diretamente relacionado ao surgimento de propriedades físicas e químicas especiais que são encontradas em materiais na escala nanométrica.

Tratando-se especificamente de aplicações à eletrônica, em geral, os dispositivos eletrônicos utilizam componentes semicondutores compostos basicamente de silício, elemento da coluna 4A da tabela periódica e um dos mais abundante na superfície terrestre. O silício é conhecido por possuir um ponto de fusão elevado, o que o torna ideal para equipamentos que funcionam sob temperaturas acima da temperatura ambiente [1]; por ser estável quanto às ligações com outros elementos químicos; por ter baixo custo de extração e manipulação; e pelas amplas técnicas já desenvolvidas na confecção de componentes eletrônicos [2, 3], como é o caso dos circuitos complexos, conhecidos como *chips*, como mostra a Figura 1.

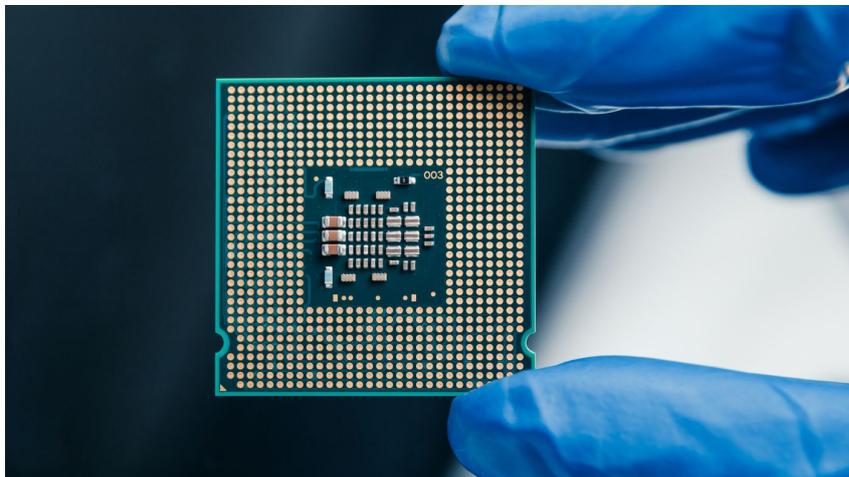


Figura 1 – Circuito complexo constituído de silício.

O silício, por exemplo, possui um *gap* eletrônico direto igual a 1,17 eV a uma temperatura igual a 0 K. A uma temperatura igual a 300 K, o valor obtido para o *gap* é igual a 1,11 eV [4]. Em geral, os semicondutores, como é o caso do silício puro, costumam não ser bons condutores de eletricidade. Por conta disso, algumas alterações são propostas, dentre elas um processo comumente chamado de “dopagem eletrônica”. Contudo, é importante ressaltar que esse conceito pertence à física de semicondutores

convencional, regida pela escala mesoscópica¹, onde os dopantes representam um percentual máximo de até 0,1 %. Quando se trata de sistemas em escala nanométrica, o processo recebe o nome de inserção de heteroátomos, pois a concentração das diferentes espécies químicas ultrapassa, e muito, 0,1 % [5].

Por conseguinte, o silício desempenhou um papel fundamental no avanço tecnológico dos últimos anos, que culminou na busca por sistemas cada mais eficientes em termos de potência, economia de energia, dentre outros, os quais, por sua vez, levaram a uma vertiginosa miniaturização dos componentes eletrônicos. Esta foi responsável por aumentar gradativamente a quantidade de transístores dentro de uma dada área do circuito, conforme a previsão de Moore, feita em 1965 [6]². Atualmente, o número de transístores contidos em um *chip* é da ordem de dez bilhões [7].

Entretanto, a utilização do silício como integrante básico de circuitos eletrônicos também possui desvantagens, onde se pode citar o superaquecimento e uma maior probabilidade de tunelamento dos elétrons, que são consequências diretas da miniaturização dos componentes eletrônicos [8]. Por outro lado, o tunelamento de elétrons é um princípio fundamental para a gravação de informações no dispositivo de armazenamento de dados chamado de SSD³ (do inglês *Solid State Drive*), que substitui o tradicional HDD (do inglês *Hard Disk Drive*) [9].

Por conta das limitações do silício, a busca por novas estratégias que permitam que o contínuo desenvolvimento tecnológico se mantenha em curso tem resultado no estudo de sistemas com as mais variadas composições, diferentes dos tradicionalmente baseados em silício, visando características ainda mais aprimoradas. 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 [10].

As formas alotrópicas naturais do carbono, existentes e conhecidas há bastante tempo, são o diamante e a grafite. Em 1985, com a descoberta do fulereno por Kroto e seus colaboradores [11], deu-se início ao período dos alótropos de carbono sintéticos. Posteriormente, em 1991, motivado pelo à época recém obtido fulereno, Iijima reportou a síntese de nanotubos utilizando um procedimento similar ao utilizado por Kroto [12]. Somente a partir de 2004, com o avanço dos experimentos realizados pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, que estudavam filmes finos com espessura de alguns átomos,

¹ Escala de tamanho intermediária entre o macroscópico e o microscópico.

² Em 1965, Gordon Earl Moore trabalhava com *chips* que continham pouco mais de 60 componentes e previu que, em 1975 (dez anos depois), um único *chip* de silício teria 65.000 componentes. Para fazer essa previsão, Moore percebeu que o número de componentes quase dobraria a cada ano. Um amigo de Moore, chamado Dr. Carver Mead, nomeou esta afirmação de “lei de Moore”.

³ Embora o custo de produção ainda seja mais elevado que o HDD, o SSD, por não possuir partes móveis eletromecânicas, vibra menos, isto é, é silencioso; é mais resistente contra choques físicos; mais leve; consome menos energia; pode trabalhar em temperaturas mais altas; e possui uma largura de banda superior tanto para leitura quanto para gravação de dados.

foi possível obter a organização de átomos de carbono que dá origem ao grafeno [13].

Uma única camada com simetria hexagonal que hoje é conhecida como grafeno foi estudada pela primeira vez em 1947 por Philip Russell Wallace [14]. Contudo, na década de 1960, foi proposto um teorema de que não deveria existir ordem bidimensional de longo alcance, ou seja, não deveria existir um material composto por uma única camada de átomos devidamente ordenados, conhecido como teorema de Mermin-Wagner-Hohenberg [15, 16, 17]. Desse modo, levou-se mais de meio século para que o grafeno pudesse, então, ser sintetizado. Na prática, esta síntese provou que as suposições requeridas pelo teorema de Mermin-Wagner-Hohenberg são ideais [18].

Assim como os filmes finos, o grafeno é um material bidimensional (2D) que difere daqueles por ser composto por uma única camada de átomos de carbono (isto é, espessura de um único átomo) com hibridização do tipo sp^2 dispostos em uma rede hexagonal [19]. O estudo de experiências inovadoras em relação ao grafeno galardoou Geim e Novoselov com o prêmio Nobel de Física de 2010. A Figura 2 apresenta o grafeno e algumas estruturas que podem ser originadas teoricamente e experimentalmente a partir dele.

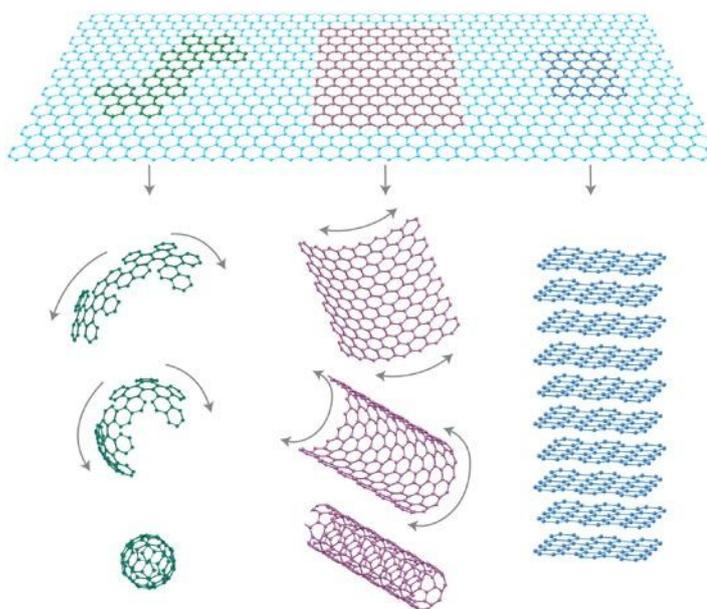


Figura 2 – O grafeno (2D) dá origem a todas as formas gráficas. Ele pode ser empacotado em esferas (0D), enrolado em nanotubos (1D) ou empilhado em grafite (3D). Fonte: [19].

A partir dos estudos de Geim e Novoselov, o grafeno, bem como as outras estruturas derivadas dele, têm sido o foco de trabalho de grande parte da comunidade científica nas mais diversas áreas, como física, química e ciência dos materiais. Diferentes materiais bidimensionais têm sido explorados no campo da nanociência, tais como dicalcogenetos de metais de transição [20] e outros sistemas 2D formados por um único elemento químico [21], como siliceno [22], germaneno [23], borofeno [24], fosforeno [25], arseneno [26], dentre

outros. Entretanto, estruturas baseadas em carbono possuem um papel central na busca por novas funcionalidades e aplicações em materiais. Isso ocorre porque o grafeno apresenta propriedades distintas, como alta resiliência a deformações mecânicas (*strain*) [27], alta condutividade térmica [28] e efeito Hall quântico [29, 30]. Além disso, o arranjo atômico do grafeno dá origem a uma estrutura de bandas que contém um cone de Dirac [31], como mostra a Figura 3, onde os níveis de baixa energia apresentam uma dispersão linear dando origem a Férmions não massivos e alta mobilidade eletrônica [32], cujo valor é superior ao do silício, bem como do antimoneto de índio (InSb), que é o semiconductor de mais alta mobilidade conhecido e muito utilizado em detectores infravermelho [33]. Contudo, o grafeno é um semiconductor de *gap* nulo, o que faz com que suas propriedades eletrônicas sejam extremamente difíceis de serem controladas.

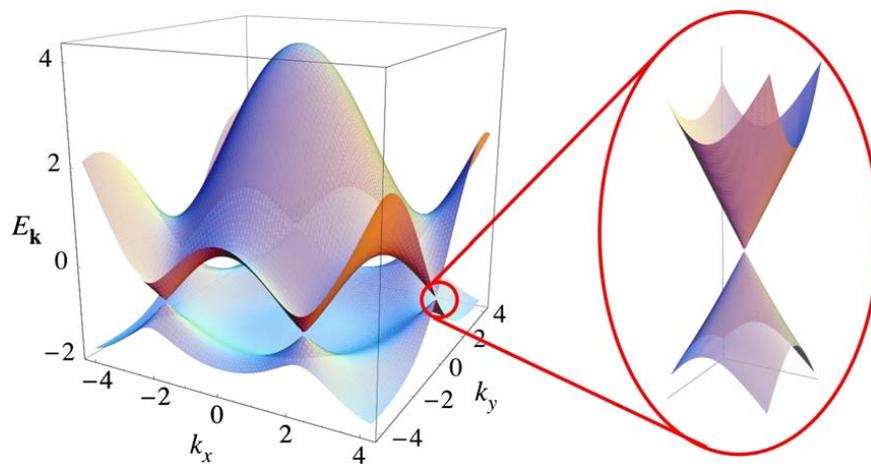


Figura 3 – Estrutura eletrônica do grafeno. À esquerda, são representadas as bandas de valência e de condução ao longo da zona de Brillouin. À direita, *zoom* na banda de energia perto de um dos cones de Dirac. Fonte: [31].

Diversas técnicas têm sido desenvolvidas com o intuito de aprimorar essas propriedades e torná-las controláveis. Tais modificações nas propriedades eletrônicas do grafeno compreendem: inserção de heteroátomos, inserção de defeitos, redução na dimensionalidade e adsorção molecular [34, 35, 36, 37, 38]. A redução na dimensionalidade do grafeno dá origem às nanofitas e leva à abertura e ao consequente controle do *gap* de energia. As nanofitas de grafeno, por sua vez, podem assumir diferentes geometrias de borda, dependendo da geometria da rede cristalina do grafeno, tais como: *armchair* (AGNRs), *zigzag* (ZGRNs) e *quiral* (QGRNs) [39], cujas propriedades eletrônicas dependem de suas geometrias de borda e, para o caso das AGNRs, de suas larguras.

Além disso, a proposta de novos alótropos de carbono que desfaçam completamente a rede hexagonal original do grafeno é também comumente explorada como forma de modular as propriedades eletrônicas de nanomateriais baseados em carbono [40, 41, 42]. Essas formas hipotéticas expandem o conjunto de redes de carbono e incluem anéis diferentes dos

hexagonais [43], bem como exploram outros estados de hibridização do carbono além do sp^2 [44, 45, 46, 47]. A maioria das propostas de nano-estruturas 2D baseadas em carbono exploram a geometria dos pentágonos, hexágonos e heptágonos [40, 41, 43, 48, 49, 50, 51]. Nos últimos anos, esta área tem ganhado ainda mais notoriedade com o domínio de técnicas que possibilitam a síntese de materiais nano-estruturados à base de carbono, como o grafeno, os nanotubos e os fulerenos, os quais podem ser sintetizados a partir de diversos processos. O grafeno, por exemplo, pode ser obtido através de processos *bottom-up*, onde se pode destacar: i) crescimento epitaxial em substrato isolante [52]; ii) deposição química de vapor pelo método de CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [53]; iii) redução de CO [54]; e iv) descarga de arco [55]. Esses métodos possuem algumas vantagens como a obtenção de uma lâmina de grafeno com controle quanto à espessura, camadas com um certo grau de pureza e sem oxidação. Em contrapartida, não há como evitar a presença de defeitos/impurezas e a produção ocorre em pequena escala [56].

Outros processos conhecidos são os chamados *top-down*, onde o grafeno pode ser obtido através da separação e/ou esfoliação da grafite. Os principais métodos são: i) esfoliação química [57]; e ii) esfoliação mecânica [13]. Tais métodos possuem a vantagem de serem econômicos dado o baixo preço da grafite, contudo, sua produção ainda ocorre em pequena escala, visto que a grafite não esfolia facilmente para a obtenção de folhas individuais de grafeno [56]. A Figura 4 ilustra essas duas diferentes abordagens.

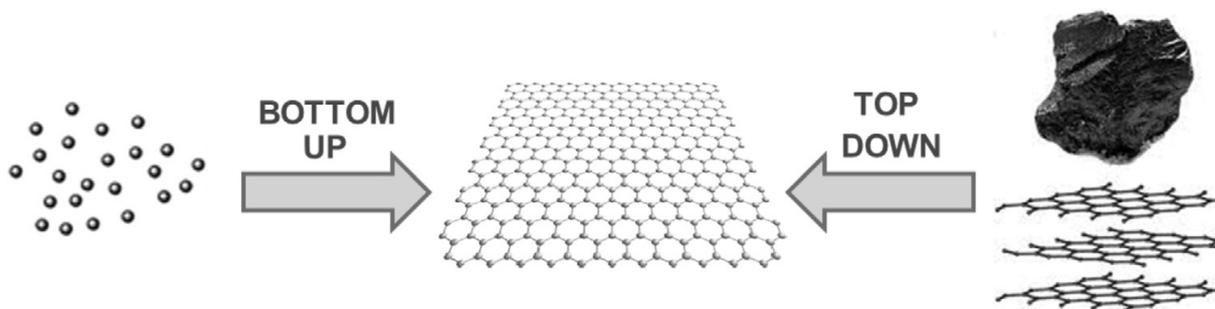


Figura 4 – Representação das abordagens *bottom-up* e *top-down*. Fonte: [58].

A utilização de técnicas, como as citadas acima, tem acelerado a compreensão da natureza sofisticada dos processos físicos e químicos envolvidos em interações que regem a formação desses materiais. Do ponto de vista prático, estes estudos permitem o desenvolvimento de sistemas à base de carbono que podem ser utilizados em diferentes tecnologias, tais como: na entrega de medicamentos, em carregadores moleculares e em dispositivos eletrônicos.

Por outro lado, o desenvolvimento de novas rotas de síntese baseadas em condições de vácuo ultra-alto (do inglês *ultrahigh vacuum* - UHV) fornecem a formação de arranjos de carbono com precisão atômica para moléculas grandes (macromoléculas), como, por exemplo, o grafeno poroso, que é um polímero, possibilitando o crescimento desses materiais

com propriedades extremamente ajustáveis [59, 60]. Essa precisão também se mostra promissora quanto à síntese de sistemas *quasi*-1D.

O contínuo avanço no controle de rotas de síntese propiciou que nanofitas de *phagraphene* e *tetra-penta-hepta-graphene* (TPH-*graphene*) fossem obtidas contendo combinações de anéis com 4, 5, 6 e 7 átomos. Essas nanofitas foram crescidas a partir da fusão de cadeias de poliazuleno, formado pela polimerização de moléculas de azuleno, que é composta pela junção de um anel pentano (5 átomos) com um anel heptano (7 átomos). Essas duas diferentes nanofitas foram obtidas dependendo da orientação de fusão lateral do poliazuleno [61]. A Figura 5 mostra a rota de síntese utilizada.

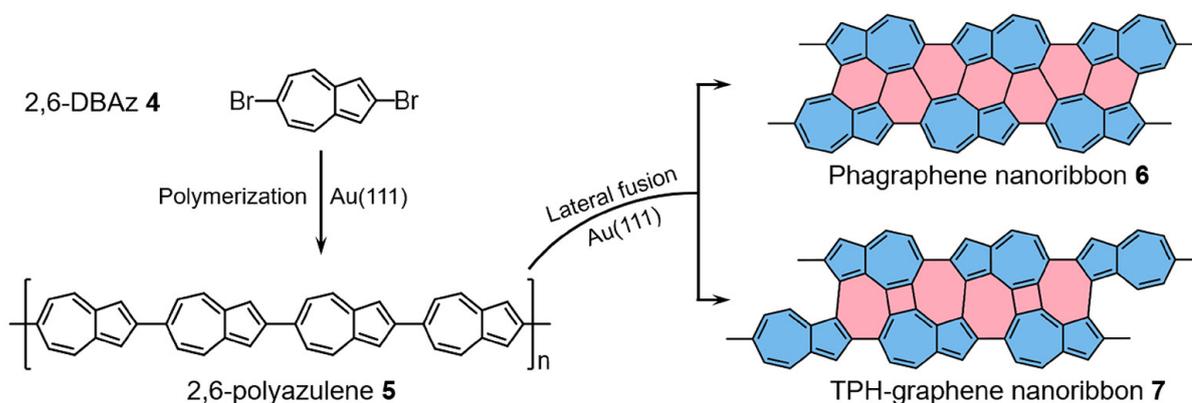


Figura 5 – Rota de síntese das nanofitas de *phagraphene* e de TPH-*graphene*, a partir da polimerização do azuleno. Fonte: [61].

O azuleno é um isômero do naftaleno definido como não alternante, uma vez que seus átomos de carbono não podem ser divididos em dois grupos, de modo que os átomos do primeiro grupo tenham apenas átomos do segundo grupo como vizinhos diretos. Além disso, o azuleno apresenta, dentre outras características, a capacidade de interagir mais fortemente com superfícies metálicas que o naftaleno [62]. Esse mesmo precursor dá origem ao *phagraphene*, sistema bidimensional formado por átomos de carbono e proposto teoricamente em 2015 por Wang e seus colaboradores [40].

Na obtenção das nanofitas de *phagraphene* por Qitang Fan e seus colaboradores, foi relatada a complexidade de se obter o respectivo sistema bidimensional em virtude da dificuldade de controlar as partes de azuleno que, na composição desse sistema, possui simetria de inversão do espaço, como será mostrado no próximo Capítulo. Contudo, há de se destacar que a obtenção das nanofitas representam um avanço na síntese de materiais com esse tipo de simetria [61].

Por outro lado, em um trabalho mais recente desenvolvido pelo mesmo grupo de Qitang Fan, a síntese do *biphenylene* bidimensional foi realizada com sucesso. A partir da polimerização do 4,4''-dibromo-2,2',2'',5,5',5''-hexafluoro-1,1':4',1''-terphenyl (DHTP), os

autores obtiveram cadeias bem alinhadas de *poly(2,5-difluoro-para-phenylene)* (PFPP). Quando essas cadeias são submetidas a um processo de *HF-zipping*, obtém-se as ligações C–C entre as cadeias de PFPP, dando origem à estrutura conhecida como *biphenylene* [63], como mostra a Figura 6.

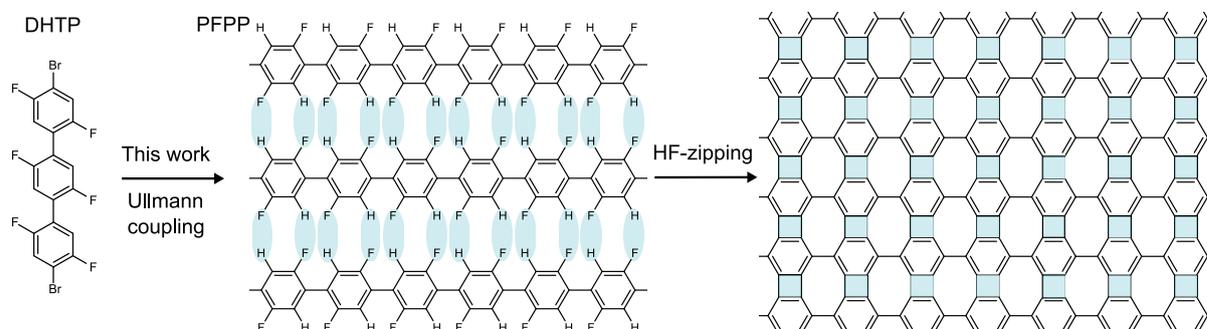


Figura 6 – Monômero DHTP formando o *biphenylene* a partir de dois passos: polimerização linear seguida de *HF-zipping* entre cadeias. Fonte: [63].

Desde a década de 1990 havia a discussão na literatura, a partir de trabalhos teóricos, se o *biphenylene* era um semicondutor de *gap* eletrônico aproximadamente igual a 2,0 eV [64] ou metálico [51, 65]. O trabalho experimental realizado por Fan e seus colaboradores serviu para elucidar esse debate. Os autores observaram que, à medida que o número de átomos das nanofitas de *biphenylene* (BPRs) aumentava, o *gap* eletrônico do sistema convergia para 0,00 eV [63], confirmando a previsão teórico-computacional feita em anos anteriores de que esse sistema tem comportamento metálico.

Também foi reportada a síntese de estruturas de carbono ultra-estreitas, com largura igual a um anel aromático, contendo anéis de carbono com 4 e 6 átomos em posições pré-determinadas [66, 67]. Do ponto de vista teórico, a presença de anéis com 4 átomos tem sido considerada em diversos casos [48, 68, 65, 69, 70]. A maioria dos exemplos podem ser concebidos pela fusão de precursores relativamente simples, tais como os radicais fenil [50] e naftil [71], os quais podem ser o caminho para sua síntese em um futuro próximo.

Nesta tese, diante do que tem sido exposto e visando ampliar os conhecimentos acerca de materiais em nano-escala, foi realizado um estudo estrutural, dinâmico e eletrônico de um novo alótropo de carbono, chamado *naphthylene- γ* . Este estudo tem como base a utilização de cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade. O *naphthylene- γ* possui uma simetria de rede retangular e é formado pela combinação de blocos fenil (do inglês *phenyl* - P) e naftil (do inglês *naphthyl* - N) interligados por anéis tetragonais. Além disso, esta configuração resulta em uma geometria com largos poros formados por anéis de 10 e 12 átomos. Esta estrutura se comporta como um semicondutor, propriedade compartilhada por suas respectivas nanofitas. A análise computacional também

indica que a estrutura eletrônica desses sistemas está associada a estados *quasi*-1D, como mediado por sua geometria.

Posteriormente, são investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas de diferentes sistemas híbridos baseados no *naphthylene- γ* , onde os átomos de seus blocos básicos de construção (fenil e naftil) foram sistematicamente substituídos C \rightarrow BN, até que fosse obtida uma configuração formada apenas por nitreto de boro. A análise das propriedades físicas do *naphthylene- γ* se deu em função da concentração de BN. A substituição direta de todos os átomos de carbono por nitreto de boro no *naphthylene- γ* resulta em um sistema com ligações erradas (do inglês *wrong bonds* - WBs), embora a célula unitária desta estrutura seja bipartida. Esta característica pode ser contornada considerando-se uma célula convencional de tamanho dobrado. Por fim, assim como para o sistema composto por carbono, a análise é estendida às respectivas nanofitas, de bordas *armchair* e *zigzag*, formadas a partir das estruturas compostas por nitreto de boro.

Desse modo, o objetivo geral deste trabalho é propor um novo alótropo de carbono, denominado *naphthylene- γ* ; suas respectivas estruturas BCN híbridas; e, por fim, sua versão composta por nitreto de boro (BN). A partir disso, propõe-se investigar suas propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas.

No Capítulo 2, será apresentada uma revisão da literatura sobre nano-estruturas de carbono, de nitreto de boro e sistemas BCN híbridos bidimensionais, além do grafeno. O Capítulo 3 é destinado à Metodologia utilizada para a realização deste trabalho. Será mostrada a fundamentação teórica, que conta com ferramentas de cálculos de primeiros princípios, bem como os detalhes computacionais utilizados para calcular as propriedades físicas das nano-estruturas aqui propostas.

No Capítulo 4, serão discutidas as propriedades físicas do *naphthylene- γ* e de suas respectivas nanofitas com diferentes larguras e bordas *armchair* e *zigzag*, enquanto que, no Capítulo 5, a discussão versa sobre as propriedades físicas dos sistemas BCN híbridos e dos sistemas BN, bem como das respectivas nanofitas formadas de BN. Por fim, no Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões desta tese e, no Capítulo 7, serão listadas as perspectivas de novos trabalhos.

2 Referencial teórico

Neste Capítulo, será apresentada uma revisão da literatura sobre o elemento químico carbono e algumas estruturas bidimensionais que podem ser originadas a partir dele. Em seguida, serão discutidas características específicas de alótropos de carbono que apresentam geometrias diferentes da tradicional rede de favo de mel do grafeno. Esses sistemas serão divididos em função do perfil eletrônico. Serão apresentados primeiro os semicondutores e depois os metálicos. Adiante, nano-estruturas contendo exclusivamente nitreto de boro e propostas a partir de tais alótropos serão abordadas, bem como suas composições híbridas constituídas por boro, carbono e nitrogênio (BCN). Por fim, possíveis propostas de síntese para nano-estruturas alótropas de carbono e BCN híbridas serão visitadas.

2.1 O elemento químico carbono

O carbono é o elemento da tabela periódica que fornece a base para a vida na Terra [72]. Ele é classificado como um não metal; possui uma massa atômica igual a 12,011 u; e um número atômico igual a 6, com a seguinte configuração eletrônica no estado fundamental: $1s^2 2s^2 2p^2$. O carbono é encontrado naturalmente como antracite (uma variedade compacta e dura do mineral carvão), diamante e grafite. O diamante e a grafite são as formas cristalinas alotrópicas mais conhecidas do carbono [73]. Dependendo da forma como os átomos de carbono são organizados, eles podem formar o diamante, um dos materiais mais duros já conhecidos. Reajustando o arranjo de átomos, eles podem formar a grafite: frágil e flexível.

Reduzir a espessura da grafite obtendo camadas cuja largura equivale a alguns átomos, indo além e obtendo uma única camada, da espessura de um átomo, dá origem ao grafeno [13, 19]. Não diferente do diamante e da grafite, que possuem suas características peculiares, o grafeno é um material versátil, que possui propriedades interessantes, tanto no campo da eletro-mecânica [74], quanto da óptica [75, 76], como da eletrônica [77]. Contudo, a falta de um *gap* eletrônico no grafeno impede uma série de aplicações e tem motivado a investigação de diferentes materiais bidimensionais à base de carbono [78]. Como bem frisou Andreas Hirsch, em 2010, esta é “*a era dos alótropos de carbono*” [72].

Inserido nesse contexto, há diversas propostas de alótropos de carbono bidimensionais, onde se pode citar o *phagraphene* [40], os *graphynes* [44, 45], o *penta-graphene* [46], o Ψ -*graphene* [49], o *graphenylene* [50], o *biphenylene* [51], o *coro-graphene* [69] e os *naphthylene- α* e *- β* [71]. Uma vez que a estrutura atômica desses materiais está diretamente relacionada com suas propriedades físicas e químicas, faz-se necessário um estudo aprofundado para compreender detalhadamente as relações entre tais características. A

partir de agora, os sistemas acima mencionados serão separados em dois grupos, semicondutores e metálicos, e analisados individualmente. A próxima Seção é destinada ao grupo dos semicondutores.

2.2 Alótropos de carbono bidimensionais semicondutores

Os semicondutores desempenham um papel essencial na vida cotidiana e são de fundamental importância para o atual desenvolvimento da eletrônica. Diversos semicondutores 2D alótropos de carbono com *gaps* eletrônicos finitos têm sido proposto, alguns dos quais serão discutidos aqui, nesta Seção.

O primeiro semiconductor a ser abordado é o *graphenylene*, que foi proposto na literatura em 2011 por Balaban e Vollhardt [79]. O sistema possui uma estrutura química bidimensional constituída por átomos de carbono com hibridização sp^2 , formada pela fusão de anéis hexagonais através de anéis quadrados, o que resulta em largos poros periódicos compostos por anéis de 12 átomos (dodecágonos), cujo diâmetro é igual a 3,2 Å. O *graphenylene* pode ser pensado a partir do grafeno, através da substituição de uma ligação C–C por uma unidade *biphenylene*, como mostram as Figuras 7(a) e 7(b).

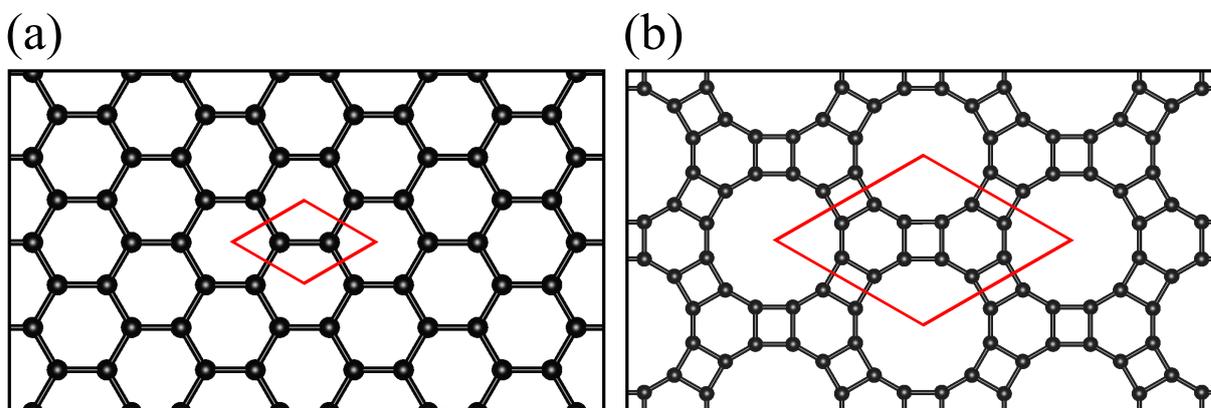


Figura 7 – Supercélula do (a) grafeno e do (b) *graphenylene*. Os losangos em vermelho destacam a célula unitária dos respectivos sistemas.

Uma das principais características estruturais do *graphenylene* é que duas ligações C–C vizinhas no anel hexagonal possuem diferentes comprimentos, iguais a 1,366 e 1,467 Å. Se comparado ao grafeno, cujas ligações C–C possuem o mesmo comprimento, esse resultado indica uma forte evidência de ligações simples e duplas alternadas, que são características da unidade ciclohexatriene, que é uma estrutura não aromática.

Além disso, diferente do grafeno, em que os elétrons estão deslocalizados, um dos pontos a se destacar sobre o *graphenylene* é que ele é o primeiro exemplo de uma estrutura formada por unidades de ciclohexatriene compostas por átomos de carbono com hibridização sp^2 cujos elétrons não são deslocalizados. Por fim, destaca-se também que

este sistema é um semicondutor que possui um pequeno *gap* eletrônico direto, igual a 0,025 eV [50].

Outra classe de alótropos de carbono são os *graphynes*, que foram propostos pela primeira vez por Baughman e colaboradores em 1987, utilizando o método VEH (do inglês *Valence Effective Hamiltonian*) [44]. Eles propuseram estruturas bidimensionais planas da espessura de um único átomo, como o grafeno. Em geral, estruturas formadas por átomos de carbono com hibridização sp e sp^2 são chamadas de *graphynes*. Uma vez que o objetivo desta Seção é analisar alótropos de carbono que apresentam carácter semicondutor, o foco será direcionado apenas ao γ -*graphyne*.

O γ -*graphyne* pode ser obtido através do grafeno [Fig. 8(a)], onde foram inseridos dois átomos de carbono com uma ligação tripla entre si ($-C\equiv C-$) em uma das três ligações C-C de cada átomo de carbono do grafeno, resultando em hexágonos interligados por carbonos com ligações triplas, como mostra a Figura 8(b). A Figura 8(c) apresenta a estrutura eletrônica de bandas do γ -*graphyne*, cujo *gap* eletrônico é dado por $E = 0,471$ eV [80].

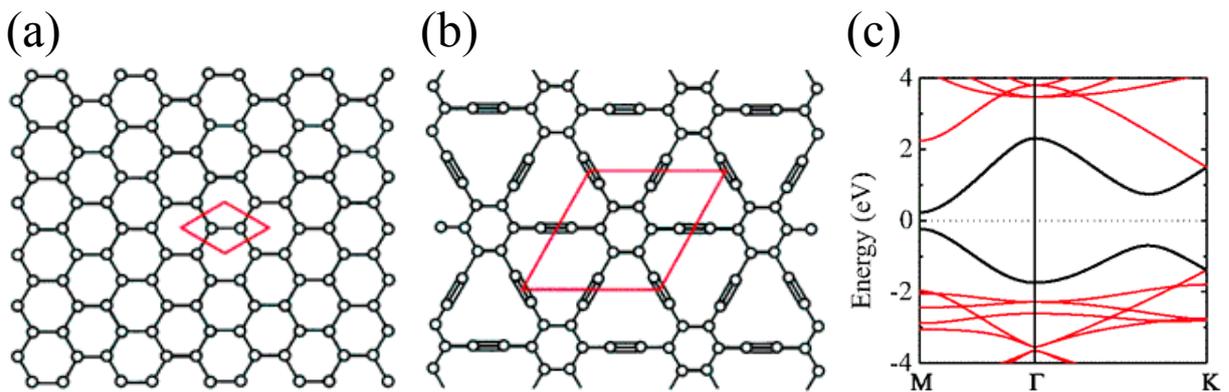


Figura 8 – Supercélula do (a) grafeno e do (b) γ -graphyne, onde os losangos em vermelho destacam a célula unitária dos respectivos sistemas. (c) é a estrutura eletrônica de bandas do γ -*graphyne*. Adaptado de [80].

No γ -*graphyne*, cada hexágono está interligado aos outros por seis ligações triplas ($-C\equiv C-$), chamadas de pontes acetilênicas. Dessa forma, dependendo do número n de acetileno que interliga respectivos hexágonos, a estrutura pode ser descrita da forma γ -*graphyne*- n . Em 2010, Li e colaboradores conseguiram gerar filmes de *graphdiyne* (γ -*graphyne*-2) com área igual a 3,61 cm², que apresentaram propriedades semicondutoras comparáveis ao silício [81]. Em 2022, foi reportada a síntese do γ -*graphyne*-1, ou simplesmente γ -*graphyne*, utilizando *Dynamic Covalent Chemistry*, contudo, o cálculo de nenhuma propriedade física foi reportado [82].

A partir do γ -*graphyne* é possível obter uma nova forma alotrópica de carbono, chamada *coro-graphene* (CG). O processo consiste em substituir os hexágonos por unidades

coronene. Essa simples substituição resulta em uma estrutura cuja geometria interliga as unidades *coronene* por 12 setores acetilênicos. A análise da estrutura de bandas de fônons desse sistema mostra que o mesmo não é estável, dada a presença de frequências negativas. Por outro lado, tal estabilidade para o *coro-graphene* é obtida quando os setores de acetileno formam hexágonos. Dessa forma, os *coronenes* são interligados por hexágonos, ao invés de carbonos com ligações triplas, como mostra a Figura 9(a). O *coro-graphene* é mais um exemplo de alótropo de carbono semiconductor, como mostram as Figuras 9(b)-(d).

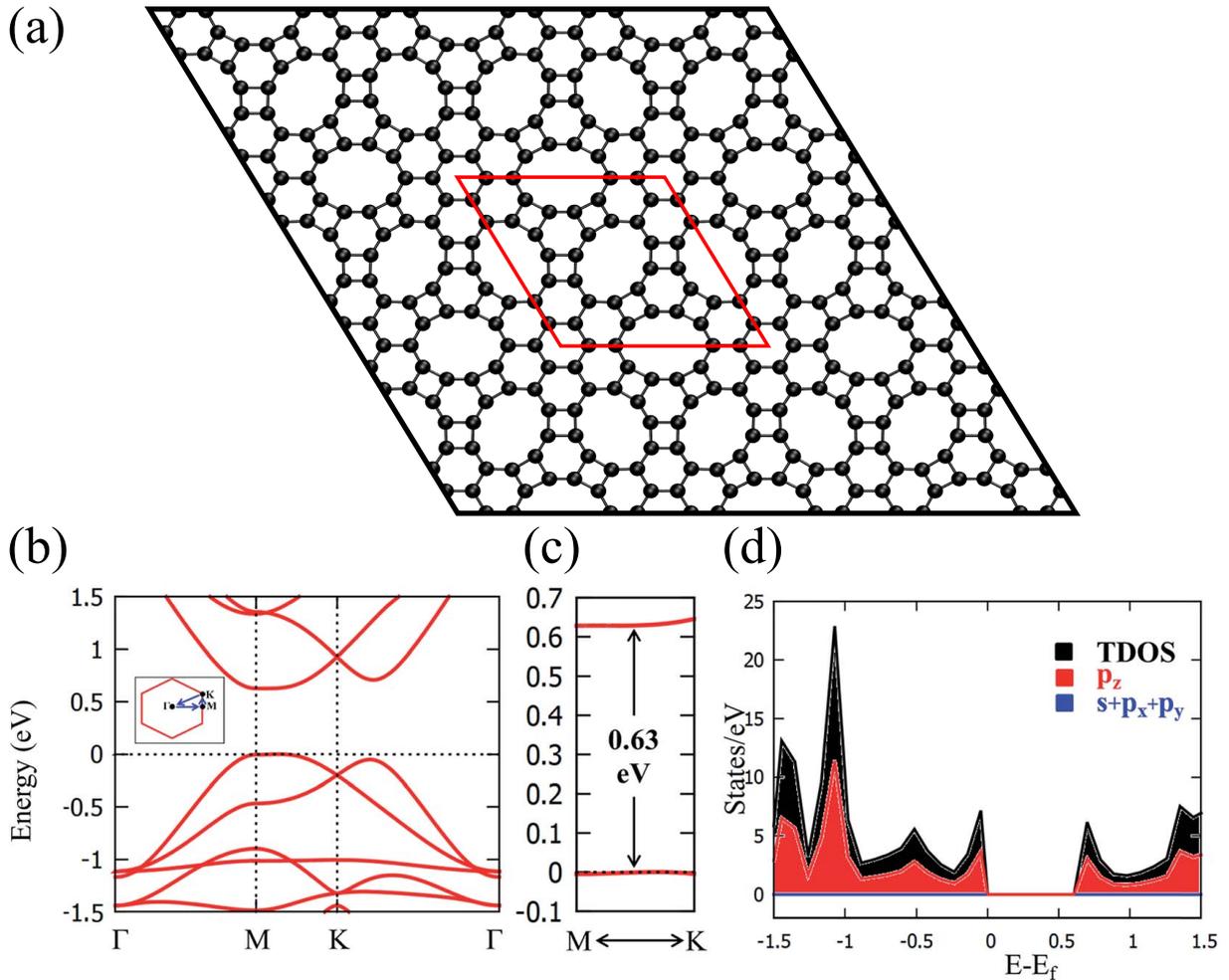


Figura 9 – (a) Ilustração da estrutura *coro-graphene*, onde o losango vermelho evidencia a célula unitária. (b) Estrutura eletrônica de bandas do *coro-graphene* ao longo dos pontos de alta simetria da BZ, (c) ampliação das bandas em torno do *gap* eletrônico e (d) densidade de estados. Em todos os casos, o nível de Fermi está em 0 eV. Adaptado de [69].

Além disso, o *coro-graphene* também tem o seu *gap* eletrônico sensível a *strain* uniaxial aplicado à direção horizontal, uma vez que passos de 1% entre os valores -10% e $+10\%$ mostraram que é possível obter um valor mínimo de 0,29 eV para o *gap* eletrônico, correspondente à maior compressão, até um valor máximo de 1,21 eV, que corresponde ao máximo valor de *strain* aplicado.

Os sistemas semicondutores apresentados até aqui compartilhavam entre si, além do caráter eletrônico, a característica de serem planares e compostos por poros. Contudo, a literatura também reporta um sistema formado por anéis de 5 átomos, sem a presença de poros e cuja espessura é maior que um único átomo de carbono. Trata-se do *penta-graphene*, que é composto inteiramente por pentágonos de carbono, semelhante ao revestimento pentagonal de Cairo [46].

A Figura 10(a) mostra a estrutura atômica do *penta-graphene*, destacando sua célula unitária e sua espessura, enquanto que a Figura 10(b) mostra a estrutura eletrônica de bandas e as respectivas DOS, total e parcial, desse sistema. Dentre as estruturas aqui apresentadas, esta é a que possui maior *gap* eletrônico, igual a 3,25 eV.

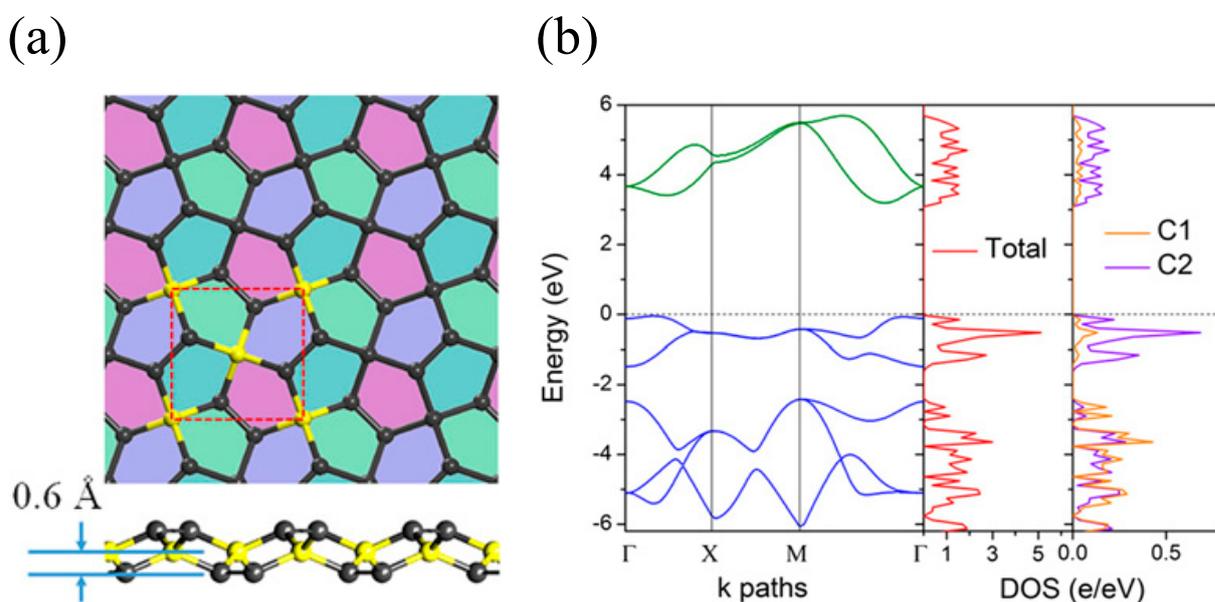


Figura 10 – (a) Ilustração da configuração atômica do *penta-graphene* com vista superior e lateral. A célula unitária está destaca pelo retângulo vermelho tracejado; e (b) estrutura eletrônica de bandas, seguida da DOS total e parcial calculadas usando o funcional HSE06, com nível de Fermi em $E = 0,00$ eV. Os átomos C1 (C2) possuem hibridização sp^3 (sp^2) e são representados pelas esferas amarelas (pretas). Adaptado de [46].

Zhang e seus colaboradores mostraram que, além de ser dinamicamente estável, o *penta-graphene* pode suportar temperaturas da ordem 1000 K. Quanto às propriedades mecânicas, é um sistema que apresenta um módulo de Young igual a 263,8 GPa·nm, valor um pouco maior que dois terços do calculado para o grafeno, obtido igual a 335 GPa·nm na Ref. [83] e da ordem do valor obtido para o nitreto de boro hexagonal, igual a 267 GPa·nm na Ref. [83] e 279,2 GPa·nm na Ref. [84] (a diferença se deu em função do método utilizado). Outra característica interessante, que é atribuída à configuração atômica desse sistema, é o fato de possuir um coeficiente de Poisson negativo. Em geral, quando um material deformável é sujeito a uma tensão uniaxial que o alonga, suas outras

duas componentes tendem a se movimentar no sentido oposto, ou seja, a se contraírem, e *vice-versa*. Para o *penta-graphene*, os autores observaram que, além de um coeficiente de Poisson negativo ($\nu = -0,068$), foi possível constatar que a medida do respectivo vetor da rede (y) aumentou ao promover um alongamento uniaxial em x [46].

Além dos sistemas descritos nesta Seção, há também outros alótropos de carbono bidimensionais semicondutores, mas que, como o *penta-graphene*, possuem espessura maior que um átomo de carbono [85, 86, 87, 88, 89]. Dentre os alótropos de carbono bidimensionais há também sistemas cujo perfil eletrônico é classificado como metálico. A próxima Seção é dedicada a tais sistemas.

2.3 Alótropos de carbono bidimensionais metálicos

Um grupo comum de alótropos de carbono bidimensionais, que desfazem a simetria hexagonal da grafeno, são os compostos por anéis de 5, 6 e 7 átomos, como é o caso do Ψ -*graphene*, proposto em 2017 por Li e colaboradores [49].

O Ψ -*graphene* é construído através do arranjo de s-indaceno, que consiste em um anel de benzeno com dois anéis de ciclopentano fundidos em um arranjo retilíneo. Quando unidades de s-indaceno são alinhadas paralelamente formando um plano bidimensional, dão origem a uma estrutura da espessura de um único átomo de carbono composta por pentágonos, hexágonos e heptágonos. As Figuras 11(a) e (b) mostram o processo de construção do Ψ -*graphene* e a estrutura eletrônica de bandas e a DOS, respectivamente.

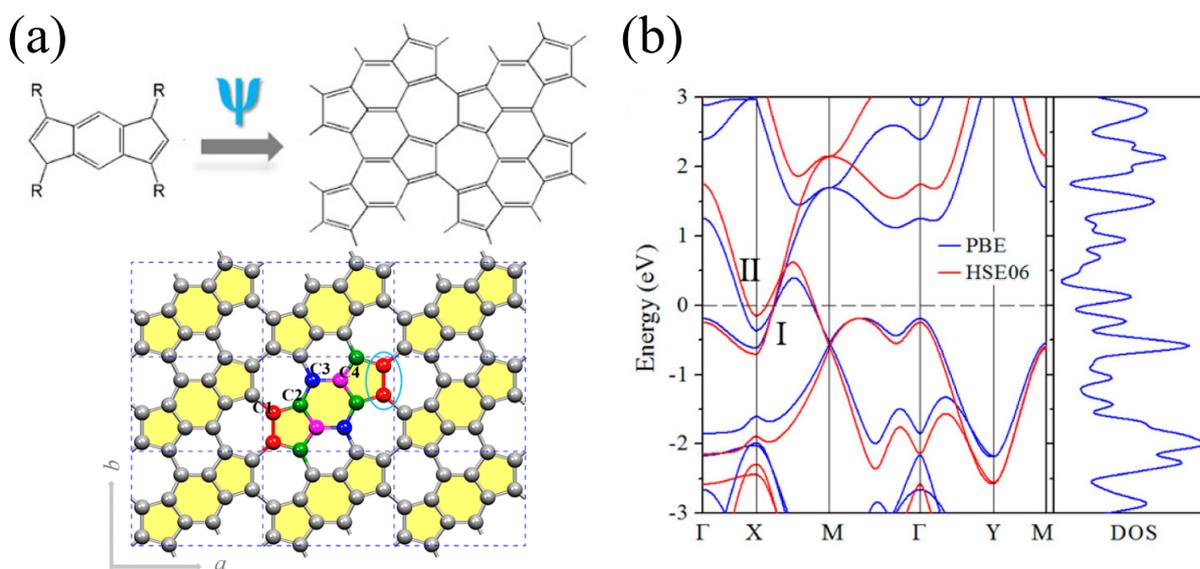


Figura 11 – (a) Ilustração da unidade básica e orientação de reconstrução da estrutura Ψ -*graphene*. Os retângulos tracejados evidenciam a célula unitária desse sistema, com as unidades s-indaceno destacadas em amarelo. (b) Estrutura eletrônica de bandas e a DOS. Adaptado de [49].

Os átomos C1~C4 destacados na Figura 11(a) são átomos não equivalentes na célula unitária, enquanto que os átomos C1 (na cor vermelha) destacados pelo círculo azul representam o maior comprimento obtido para a ligação C–C nesse sistema, igual a 1,51 Å, se comparado aos outros 1,41 a 1,44 Å das demais ligações. Quanto à estrutura eletrônica de bandas da Figura 11(b), as linhas vermelhas e azuis representam os resultados para os funcionais HSE06 e PBE, respectivamente.

Dentre suas principais características, observou-se que o Ψ -*graphene* pode armazenar íons de lítio equivalente ao LiC6 (em que os íons de lítio se intercalam entre os hexágonos de carbono), sugerindo seu potencial para compor baterias de íons de lítio (LIBs), o que pode vir a ser um avanço na próxima geração de LIBs.

Outra estrutura composta por anéis de 5, 6 e 7 átomos foi proposta por Wang e seus colaboradores em 2015, é o chamado *phagraphene* [40]. A estrutura foi obtida através do algoritmo USPEX [90]. De acordo com os resultados obtidos pelos pesquisadores, o grafeno foi o sistema composto por átomos de carbono de menor energia encontrado. Além do grafeno, durante as buscas do algoritmo, também foram obtidas duas outras estruturas compostas por 20 átomos na célula unitária, o *phagraphene* e o δ -*graphyne*. As energias calculadas para essas três estruturas, respectivamente, foram $-9,23$; $-9,03$; e $-8,49$ eV/átom. Desse modo, o *phagraphene* é apresentado como o alótropo de grafeno composto por anéis de 5, 6 e 7 átomos de menor energia. Contudo, vale ressaltar que sua energia é maior que a energia do grafeno.

A Figura 12 mostra a estrutura do *phagraphene*, onde os pentágonos e heptágonos evidenciam sua simetria de inversão do espaço, seguida das bandas de valência e condução representadas em forma de superfície com um cone de Dirac distorcido.

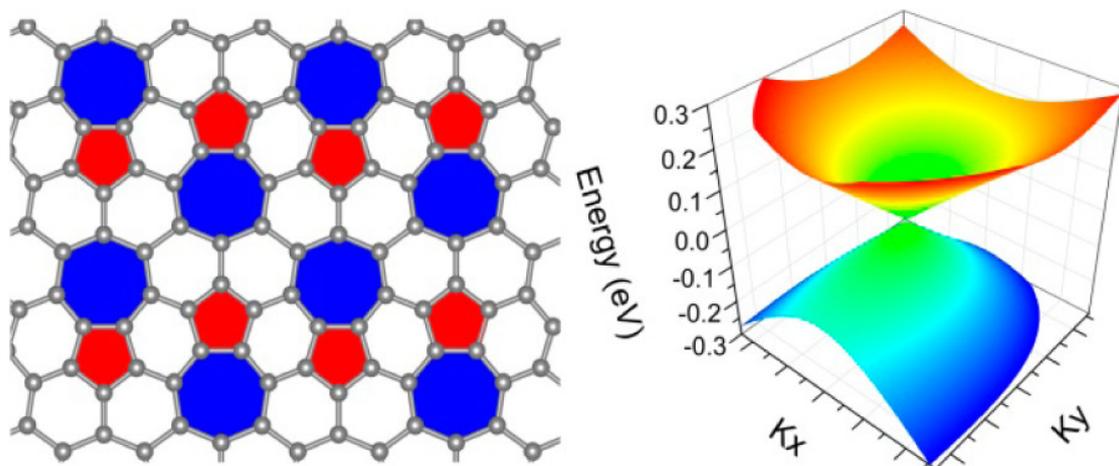


Figura 12 – Ilustração da estrutura *phagraphene* seguida da representação em forma de superfície para as bandas de valência e condução que evidencia o cone de Dirac distorcido. Fonte: [40].

A literatura também reporta sistemas compostos pela mesma geometria que os anteriores aqui descritos, como uma nano-estrutura planar originada pela abertura do fullereno C_{60} [41], os *Haeckelites* [43], o net- τ [48], dentre outros.

Outra geometria compartilhada por formas alotrópicas de carbono bidimensionais são aquelas formadas por anéis quadrados, que apresentam caráter tanto semicondutor, como é o caso do *graphenylene* [50], quanto metálico, como é o caso do *biphenylene* [51] e dos *naphthylenes* α e β [71].

Enquanto o *graphenylene* possuía 12 átomos em uma célula unitária com simetria hexagonal, dispostos na forma de dois hexágonos interligados por um quadrado, a célula unitária do *biphenylene* consiste em uma única unidade fenil (composta por 6 átomos). A soma lateral de outra unidade fenil através de um anel quadrado resulta na célula unitária do *graphenylene*. Embora *graphenylene* e *biphenylene*, a princípio, possuam precursores do mesmo tipo, formam estruturas completamente diferentes, tanto do ponto de vista geométrico, dado que a primeira estrutura possui largos poros de 12 átomos, como do ponto de vista eletrônico, dado que a segunda apresenta um caráter metálico, como descreveu Hudspeth e seus colaboradores [51].

O *biphenylene* possui uma célula unitária composta por um único hexágono, com simetria retangular, como mostra a Figura 13.

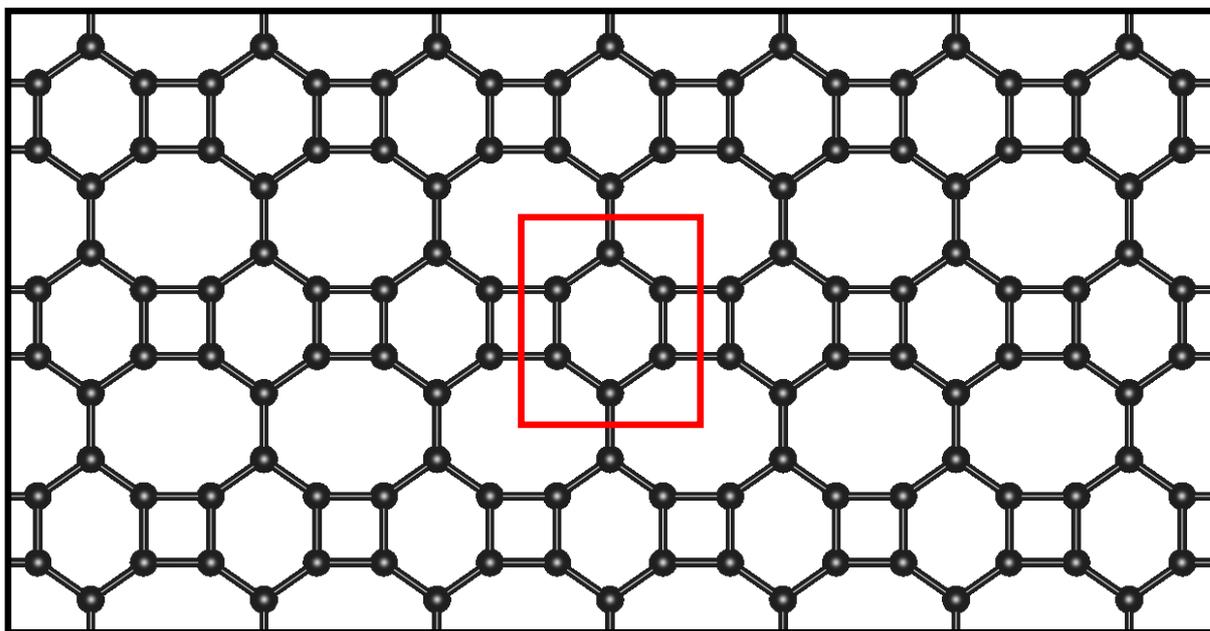


Figura 13 – Ilustração da estrutura *biphenylene*. O retângulo vermelho evidencia a célula unitária.

Assim como o grafeno, o *biphenylene* também pode ter o seu *gap* eletrônico modulado através da redução na dimensionalidade, resultando em nanofitas de bordas *armchair* e *zigzag*. Hudspeth e seus colaboradores observaram que o *gap* eletrônico das nanofitas de borda *armchair* diminuía com o aumento da largura, dado o confinamento

eletrônico ao longo dessa direção. Para as fitas de borda *zigzag*, observaram que a nanofita de borda mais estreita apresentou um *gap* eletrônico igual a 0,4 eV, enquanto que, para larguras maiores, o caráter metálico foi predominante, com o número de bandas que cruzavam o nível de Fermi aumentando com a largura.

Outras duas formas alotrópicas de carbono também são formadas a partir de um precursor simples conectado aos seus semelhantes através de quadrados, como é o caso dos *naphthylene- α* e *- β* , que são constituídos por unidades naftil. Dependendo da forma como essas unidades são interligadas entre si, tem-se as duas diferentes estruturas, como mostra a Figura 14.

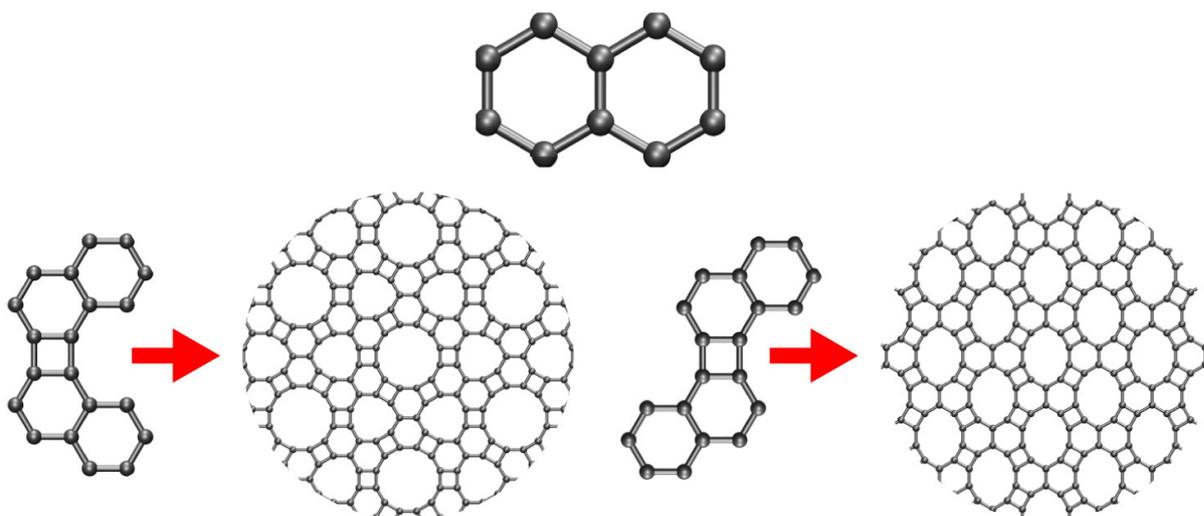


Figura 14 – Processo de reconstrução do *naphthylene- α* (*- β*) à esquerda (direita). Adaptado de [71].

A forma como os blocos básicos de construção dos *naphthylenes α* e *β* são organizados resulta em duas estruturas porosas, compostas por anéis de 12 e 10 átomos, respectivamente. Do ponto de vista eletrônico, ambos os sistemas apresentam um caráter metálico. Por outro lado, nanofitas oriundas dos *naphthylenes* podem ser tanto metálicas como semicondutoras, este último por tratar-se de estados que não são devido às bordas.

Dentre os alotropos de carbono bidimensionais que apresentam um perfil metálico há também outros sistemas, que são propostos teoricamente e que contam com anéis de 5, 6, 7 e 8 átomos, tais como os *phographenes* [91], o *popgraphene* [92], o *C-57 carbon* [93], bem como compostos por outras configurações quaisquer [69, 70, 94].

Da mesma forma que a falta de um *gap* eletrônico no grafeno impede sua aplicação onde um material semicondutor é necessário, a utilização de tais sistemas alotropos metálicos também incorrem na mesma dificuldade. Portanto, a engenharia de *gap* é fundamental para incorporar sistemas baseados em carbono a dispositivos. Um procedimento muito utilizado para modificar as propriedades eletrônicas de materiais é a inserção de heteroá-

tomos [95, 96], que pode ser aplicada tanto a sistemas metálicos como semicondutores, como será visto nas próximas seções.

2.4 Estruturas bidimensionais compostas de nitreto de boro (BN)

O nitreto de boro hexagonal (hBN) possui uma estrutura análoga à do grafeno, onde os átomos de carbono são substituídos por átomos de boro e nitrogênio, como mostra a Figura 15(a). Este sistema é conhecido por ser um semicondutor de largo *gap* eletrônico (> 4 eV), como mostra a Figura 15(b). Além disso, o hBN tem propriedades mecânicas similares às do grafeno, além de alta estabilidade química e térmica [97].

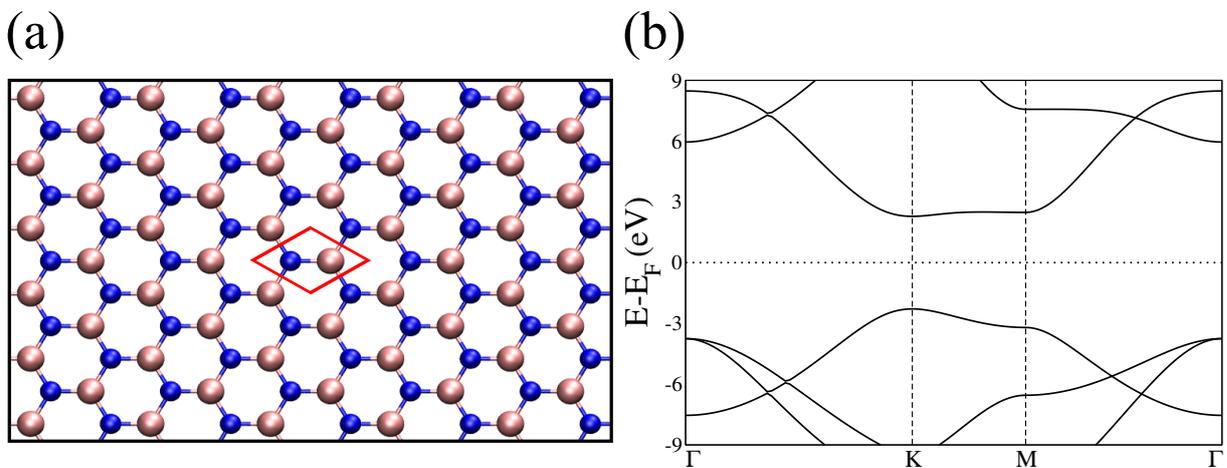


Figura 15 – (a) Ilustração do nitreto de boro hexagonal. Os átomos de boro e nitrogênio estão representados pelas esferas rosas e azuis, respectivamente. A célula unitária está destaca pelo losango vermelho. (b) Estrutura eletrônica de bandas do hBN, cujo *gap* eletrônico calculado foi igual a 4,57 eV. O nível de Fermi está representado pela linha pontilhada em $E = 0,00$ eV.

Uma das possibilidades de modular as propriedades eletrônicas do hBN se dá através de deformações mecânicas, uma vez que o *gap* eletrônico dessa estrutura pode ser modulado pela aplicação de *strain*. Em geral, a depender da deformação imposta, esta estrutura pode ter seu *gap* modificado a valores aproximadamente iguais até a metade do valor correspondente sem deformação [98, 99].

Recentemente, o phaBN, estrutura análoga ao *phagraphene* e composta por BN, também foi proposta na literatura apresentando um *gap* eletrônico igual a 2,739 eV, que é significativamente menor que o do hBN [100]. Contudo, uma característica inerente ao phaBN é que o *phagraphene* possui anéis ímpares, de 5 e 7 átomos, o que torna impossível a construção de uma célula unitária baseada em BN sem a ocorrência de ligações B–B e N–N, as quais são consideradas como menos estáveis que as ligações B–N [100]. Essas

ligações B–B e N–N em estruturas BCN são normalmente chamadas de ligações erradas (do inglês *wrong bonds* - WBs).

A Figura 16(a) ilustra a estrutura phaBN, cuja célula unitária está em destaque pelo retângulo preto. Na Figura 16(b) é apresentada a estrutura eletrônica de bandas desse sistemas, seguida da respectiva DOS.

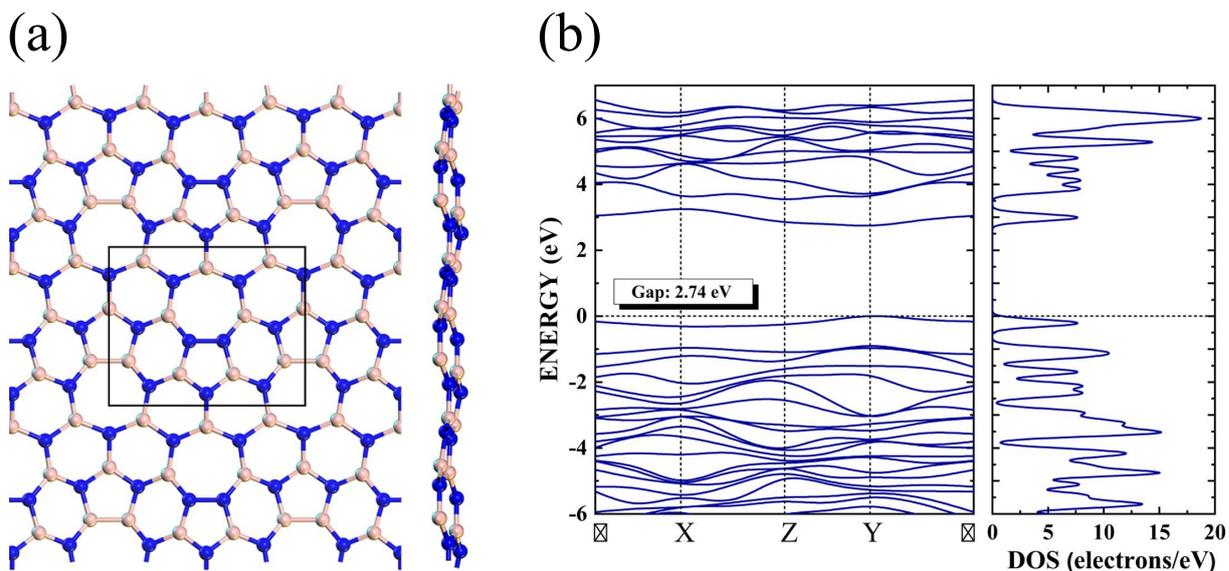


Figura 16 – (a) Ilustração do phaBN. Os átomos de boro e nitrogênio estão representados pelas esferas rosas e azuis, respectivamente. A célula unitária está destaca pelo retângulo preto. (b) Estrutura eletrônica de bandas do phaBN, cujo *gap* eletrônico calculado foi igual a 2,74 eV, seguida da respectiva DOS. O nível de Fermi está representado pela linha pontilhada em $E = 0,00$ eV. Fonte: [100].

Outro sistema composto por nitreto boro é baseado no *graphenylene*, chamado de IGP (do inglês *Inorganic Graphenylene*) [101], como mostra a Figura 17.

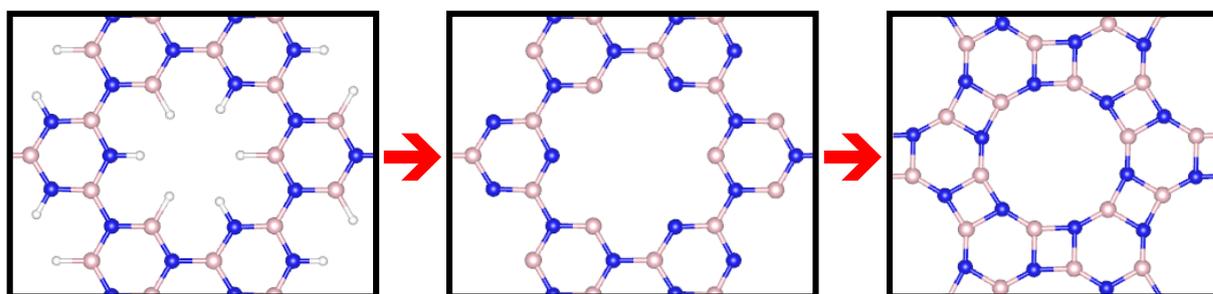


Figura 17 – Procedimento teórico para obtenção do IGP a partir da remoção de átomos de hidrogênio do nitreto de boro poroso. Os átomos de hidrogênio, boro e nitrogênio estão representados pelas esferas brancas, rosas e azuis, respectivamente.

Assim como o *graphenylene*, que pode ser obtido a partir da remoção dos átomos

de hidrogênio do grafeno poroso [102], o IGP também pode ser obtido a partir do mesmo procedimento, contudo, tomando por base o BN poroso (estrutura análoga ao grafeno poroso, mas composta por nitreto de boro). Perim e colaboradores mostraram que o IGP é um semiconductor de largo *gap* eletrônico, igual a 4,14 eV, como mostra a Figura 18.

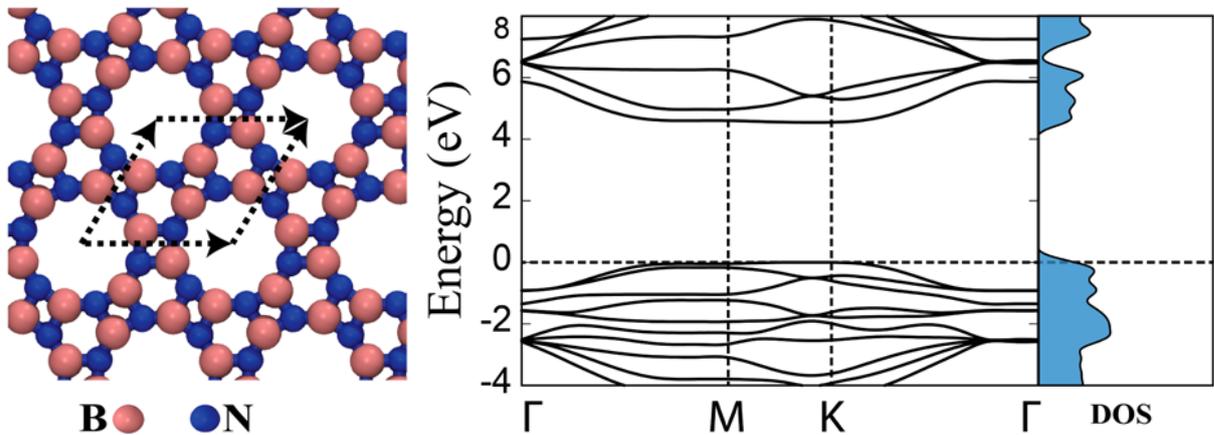


Figura 18 – Ilustração do IGP, cuja célula unitária está destacada pelo losango tracejado, seguido da estrutura eletrônica de bandas e da respectiva DOS. Adaptado de [101].

Os autores também mostram que é possível modificar significativamente esse valor de *gap* eletrônico. Para tal, consideraram uma supercélula 2×2 e substituíram pares específicos de BN por C. Essa modificação no *gap* não se deu de forma linear com o aumento da concentração de heteroátomos de carbono na estrutura. A Figura 19 mostra o caso em que quatro pares de BN foram substituídos por carbono, seguido da estrutura de bandas e a respectiva DOS. O valor do *gap* eletrônico obtido foi igual a 0,08 eV.

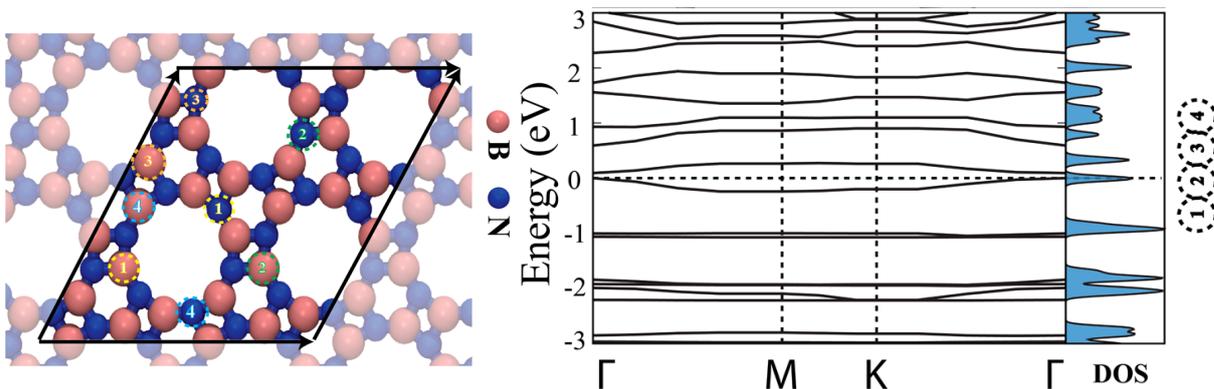


Figura 19 – Ilustração da supercélula 2×2 do IGP destacando os átomos a serem substituídos por carbono, seguida da estrutura eletrônica de bandas e da respectiva DOS. Adaptado de [101].

Nesse contexto, a construção de sistemas híbridos baseados na inserção de átomos de boro e nitrogênio em estruturas formadas por carbono, e vice-versa, chamadas estruturas

BCN, constitui-se como uma estratégia eficaz para criar sistemas com valores de *gap* intermediários ao do grafeno e ao do nitreto de boro hexagonal, mantendo a configuração sp^2 [103]. Além disso, em 2010, a síntese de sistemas híbridos 2D hexagonais compostos por boro, carbono e nitrogênio foi reportada pela primeira vez [104].

2.5 Estruturas bidimensionais híbridas BCN

De um ponto de vista fundamental, boro e nitrogênio tem, em relação ao carbono, deficiência e excesso de um elétron de valência, respectivamente. Convenientemente, o boro e o nitrogênio são substituintes apropriados para materiais à base carbono, uma vez que essas três espécies químicas possuem raios atômicos similares [105]. Nesse sentido, camadas BCN em diferentes composições têm atraído a atenção tanto de pesquisadores experimentais quanto de teóricos [106, 107, 108, 109, 110].

O estudo de sistemas bidimensionais BCN híbridos que desfazem a simetria hexagonal do grafeno também tem sido reportado, como é o caso do $B_xC_yN_z$ *graphenylene*, proposto em 2018 por Freitas e colaboradores [111]. Os autores consideraram 20 estruturas híbridas com diferentes estequiometrias, onde a de menor energia tinha estequiometria BC_2N e os átomos de C e BN dispostos em faixas *zigzag* ao longo da estrutura, como mostra a Figura 20.

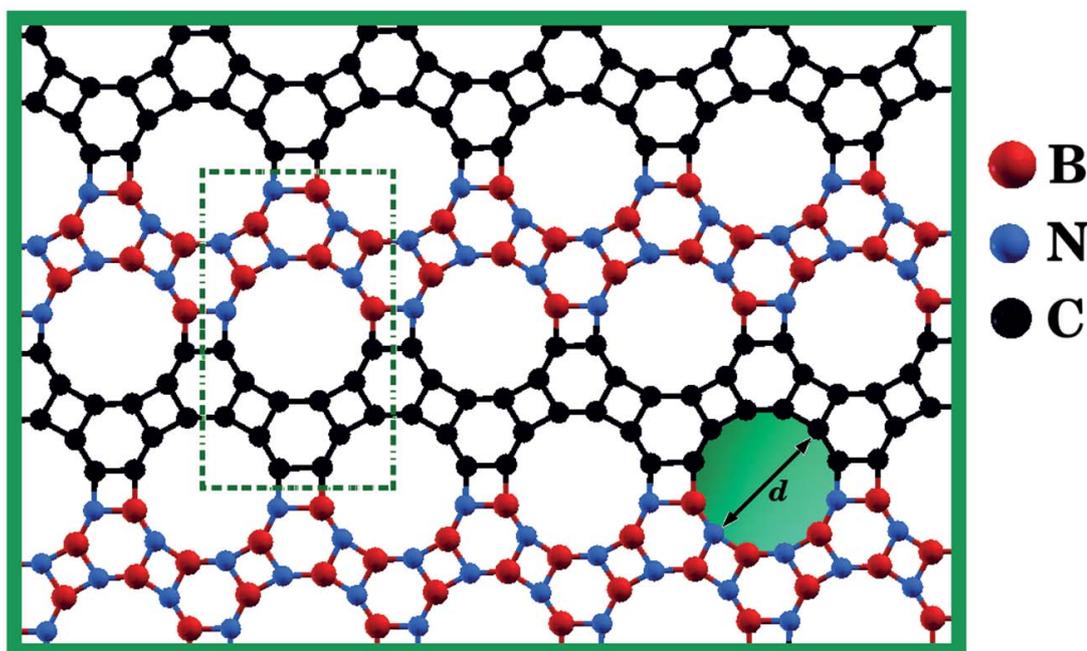


Figura 20 – Ilustração do $B_xC_yN_z$ *graphenylene*, cuja célula unitária está destacada pelo retângulo verde tracejado. Adaptado de [111].

Além disso, também foi constatado que a presença de BN no *graphenylene* variou o tamanho de seus poros, bem como suas formas. Quanto à parte eletrônica, as estruturas

híbridas apresentaram um caráter semicondutor com *gap* eletrônico variando de 0,14 a 1,65 eV. Essa variação, por sua vez, não se deu de forma monotônica, isto é, o *gap* eletrônico não variou linearmente com o aumento da concentração de BN. Esse resultado evidencia, mais uma vez, que a inserção estratégica de heteroátomos pode atuar como fator preponderante no ajuste das propriedades eletrônicas de materiais.

A inserção de BN como heteroátomos em estruturas compostas por carbono é bastante versátil, não se restringido apenas às propriedades eletrônicas. Uma outra forma alotrópica de carbono diferente do grafeno a ter heteroátomos inseridos em sua rede foi o *biphenylene* [112]. Dessa vez, a proposta foi avaliar o *biphenylene* composto de carbono e sob a presença de BN para a detecção de cianeto de hidrogênio (HCN), que é um gás tóxico extremamente venenoso aos seres humanos. Os resultados mostraram que, apesar da versão formada por carbono não ser eficiente na detecção do HCN, a estrutura que continha BN em uma determinada posição bem definida foi eficaz na percepção desse composto, indicando a importância da inserção de heteroátomos no *biphenylene*. Esta predição teórica constitui um aporte motivador para a síntese desse sistema.

O *phagraphene* também teve o seu análogo híbrido BCN proposto, chamado phaCBNs [113]. A Figura 21 apresenta em seu painel central o *phagraphene* e destaca, à esquerda, três sistemas phaCBNs estudados.

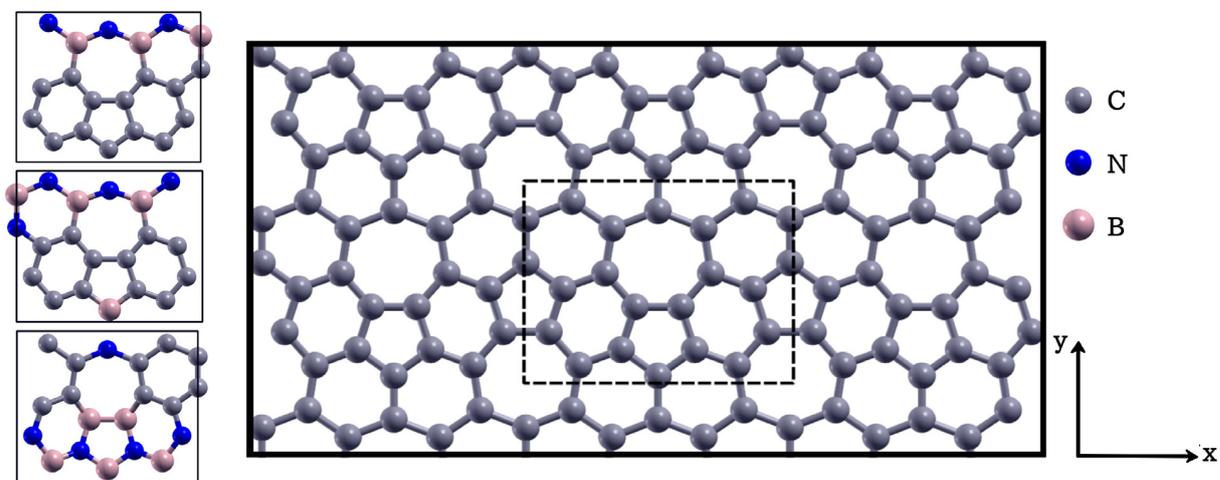


Figura 21 – Ilustração do *phagraphene* no painel central, com sua respectiva célula unitária destacada pelo retângulo tracejado. À esquerda, as células unitárias de três dos sistemas phaCBNs estudados. Adaptado de [113].

Foram analisadas dezessete amostras com diferentes configurações atômicas e concentrações de B, C e N. Dessas, quatro permaneceram planares, enquanto as demais apresentaram algum tipo de deformação superficial, fortemente associado ao número de ligações B–C, N–C, B–B e N–N distribuídas na célula unitária. Além disso, o *gap* eletrônico dessas estruturas variou de 0,33 a 2,41 eV, onde se observa que tanto o aumento da

concentração de BN como a redução do número de ligações C–C (e conseqüente aumento de ligações B–N) influenciam na abertura do mesmo. Assim como no caso das estruturas $B_xC_yN_z$ *graphenylene*, o *gap* eletrônico desses sistemas não variou monotonicamente com o aumento da concentração de BN, reforçando a discussão feita anteriormente.

Estudos de sistemas híbridos, como os apresentados acima, normalmente possuem como limites inferior e superior as estruturas formadas por carbono e por nitreto de boro, respectivamente. Para os phaCBNs, o limite inferior foi o *phagraphene* [40] e o superior foi o phaBN [100], em que todos os átomos de carbono foram substituídos por BN. Em sua grande maioria, os sistemas compostos por boro, carbono e/ou nitrogênio são proposições teóricas de novas estruturas em escala nanométrica.

Estudos teórico-computacionais desempenham um papel fundamental em nanociência visto que eles são a forma mais direta de se ter uma ideia das propriedades físicas de um material, antes mesmo da sua síntese. Em particular, muitos desses novos sistemas propostos tem sua estrutura formada pela concatenação de um conjunto de precursores comuns, indicando uma possível rota para a sua síntese.

Aliado a isso, o conhecimento prévio do *gap* eletrônico desses sistemas é de fundamental relevância, uma vez que um intervalo diferente de zero é uma propriedade essencial para que um material seja inserido em diversas aplicações de nanoeletrônica, por exemplo. Os pesquisadores experimentais podem utilizar estudos teórico-computacionais como mapa, de modo a direcionar estrategicamente seus esforços para a síntese de determinadas estruturas, resultando em um eficiente procedimento de engenharia de *gap*.

Na próxima Seção, serão apresentados alguns avanços na síntese de materiais em escala nanométrica, os quais podem vir a ser meios eficientes para a realização experimental desses estudos teórico-computacionais.

2.6 Proposta de síntese de nano-estruturas híbridas bidimensionais

A fabricação experimental de materiais baseados em carbono em escala nanométrica compostos por anéis além dos hexagonais, bem como com a inserção precisa de heteroátomos ou com composições híbridas ainda é um desafio. Contudo, nos últimos anos, com o aprimoramento das técnicas experimentais, novos sistemas baseados em carbono, e até mesmo híbridos, têm tido suas sínteses realizadas com sucesso, apesar dos desafios devido à falta de protocolos confiáveis para gerar anéis diferentes dos hexagonais.

Exemplos desses avanços envolvem a síntese de estruturas de carbono ultra-estreitas, contendo anéis de carbono com 4 e 6 átomos em posições pré-determinadas [66, 67]; de nanofitas de *phagraphene* e de THP-*graphene*, a partir da polimerização do azuleno [61]; e do *biphenylene* bidimensional, que foi reportada em 2021 [63]. Esse crescente desen-

volvimento no uso das técnicas de síntese de novos materiais tem dado cada vez mais notoriedade para o estudo desse tipo de sistemas.

Além disso, trabalhos recentes têm reportado a síntese de novas nano-estruturas tanto uni como bidimensionais compostas por carbono e nitrogênio com controle de precisão sobre os átomos de nitrogênio, bem como sobre os tamanhos dos poros, através de técnicas *bottom-up* [114, 115]. O procedimento chamado *wet chemistry* também tem sido empregado na síntese de sistemas bidimensionais compostos por carbono e nitrogênio [116], bem como precursores híbridos tem sido usados em outras rotas *bottom-up* para crescer nanofitas de grafeno com precisão suficiente para escolher em qual sítio serão inseridos os heteroátomos [117, 118, 119].

A Figura 22 mostra o processo de síntese do nitreto de carbono 1D e 2D com precisão na escolha dos sítios para os heteroátomos de nitrogênio.

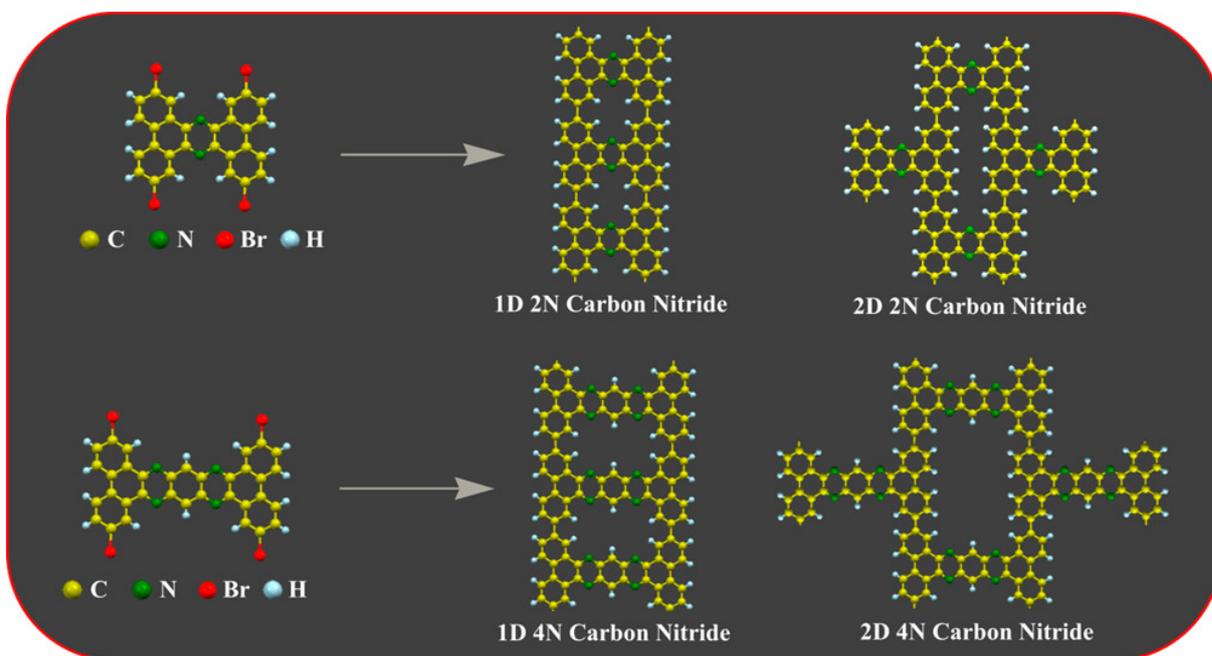


Figura 22 – Representação do processo de síntese do nitreto de carbono 1D e 2D com diferentes tamanhos de poros e inserção de heteroátomos de nitrogênio em sítios específicos. Fonte: [115].

Tais resultados sugerem que, a partir da escolha dos precursores corretos, os mesmos protocolos podem ser utilizados para crescer os diferentes sistemas que têm sido teoricamente propostos na literatura. Estruturas que possuem características semelhantes ao *biphenylene* 2D, bem como ao *graphenylene*, que são formadas por unidades fenil (hexágonos) interligadas por anéis quadrados, ou mesmo porosas - como o *graphenylene* e os *naphthylenes*, podem também ter sua síntese realizada em um futuro próximo.

Além disso, o domínio de técnicas associadas à inserção de heteroátomos em sítios

específicos ou da junção de precursores compostos por diferentes átomos pode indicar um caminho promissor para a síntese de nano-estruturas híbridas, como é o caso das estruturas BCN. Espera-se que a pesquisa experimental possa ter sucesso na síntese de novos materiais 2D nos próximos anos.

3 Metodologia

Neste Capítulo, será apresentada a metodologia utilizada para a realização dos cálculos teórico-computacionais desta tese. De início, serão introduzidos conceitos de mecânica quântica tratando brevemente o problema de muitos corpos. Em seguida, será considerada a aproximação de Born-Oppenheimer. A Teoria do Funcional da Densidade será, então, descrita e suas particularidades analisadas. Por fim, os detalhes computacionais relacionados aos cálculos aqui desenvolvidos serão apresentados.

3.1 Equação de Schrödinger para muitos corpos

Antes do advento da mecânica quântica, já era possível compreender muitas propriedades dos metais a partir do modelo de elétrons livres de Drude (ou simplesmente modelo de Drude), que assume que os elétrons de valência dos átomos da rede cristalina se tornam elétrons de condução, tendo liberdade de transitar pelo interior do metal. Esta teoria, que é clássica, teve vários sucessos, uma vez que conseguiu explicar a capacidade térmica, a condutividade térmica, a condutividade elétrica, a susceptibilidade magnética e a eletrodinâmica dos metais. Por outro lado, tal modelo deixou de responder questões igualmente importantes, dentre as quais, pode-se citar a que está mais intimamente relacionada com este trabalho: a diferença entre metais, semimetais, semicondutores e isolantes. Evidentemente, faz-se necessário o uso da mecânica quântica para uma descrição mais fidedigna dos fenômenos comparada aos resultados experimentais [4].

Em 1926, Erwin Schrödinger propôs uma equação que descreve o comportamento microscópico da matéria para os casos não relativísticos. Por conseguinte, visando estudar as propriedades de um sistema molecular ou cristalino em nanoescala, de um ponto de vista fundamental, faz-se necessário resolver a Equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema constituído por n elétrons e m núcleos,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3.1)$$

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; e E representa o autovalor de energia. \hat{H} é o operador Hamiltoniano não relativístico que, escrito em unidades atômicas, assume a forma

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|}. \quad (3.2)$$

Este Hamiltoniano pode ser escrito de forma simplificada

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{Ne}, \quad (3.3)$$

onde

- $\hat{T}_e = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2$ é o operador de energia cinética dos elétrons;
- $\hat{T}_N = -\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2$ é o operador de energia cinética dos núcleos;
- $\hat{V}_e = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ 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.

Embora seja possível descrever o operador Hamiltoniano em termos de suas parcelas, a solução exata da equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos é impossível. Logo, visando tornar o problema solucionável, recorre-se a uma primeira aproximação, com o objetivo de simplificar o problema. Desse modo, assume-se que a equação de Schrödinger pode ser separada em duas partes, sendo uma eletrônica e outra nuclear. Tal simplificação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer e será descrita na Seção a seguir.

3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A correspondente função de onda descrita na Seção anterior inclui tanto as coordenadas eletrônicas quanto nucleares. A equação de Schrödinger (Eq. 3.1) pode ser separada em duas partes, uma equação eletrônica e uma equação para o movimento nuclear, tal separação é uma consequência direta da aproximação de Born-Oppenheimer [120]. A hipótese básica para a aproximação de Born-Oppenheimer consiste no princípio de que os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos atômicos. Esse princípio surge do fato de que a massa dos núcleos é aproximadamente 4 ordens de grandeza maior que a dos elétrons. Portanto, os movimentos dos núcleos acontecem em escalas de tempo menores que os movimentos dos elétrons e podem ser considerados fixos.

A Equação 3.3 também pode ser escrita da seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_N, \quad (3.4)$$

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

A Equação 3.4 reescreve o Hamiltoniano \hat{H} em duas grandes partes: uma eletrônica e outra nuclear. 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-os separadamente.

A aproximação de Born-Oppenheimer só é válida quando não existe um acoplamento significativo entre diferentes estados eletrônicos, ou seja, quando os termos que acoplam esses diferentes estados eletrônicos são desprezíveis. Dessa forma, a partir da aproximação denominada adiabática, a função de onda da Equação 3.1 pode ser separada e reescrita como um produto de funções de onda eletrônica e nuclear

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}), \quad (3.5)$$

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

Agora, baseado nas duas proposições anteriores, é possível reescrever a Equação de Schrödinger independente do tempo

$$(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (3.6)$$

De acordo com as considerações feitas anteriormente, o operador energia cinética dos núcleos ($\hat{\mathbf{T}}_N$) não atua sobre a função de onda eletrônica, resultando em

$$\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\hat{\mathbf{T}}_N\Psi_N(\mathbf{R}) + \Psi_N(\mathbf{R})(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (3.7)$$

Reorganizando os termos e separando as equações, obtém-se

$$\frac{1}{\Psi_e}(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e = E - \frac{1}{\Psi_N}\hat{\mathbf{T}}_N\Psi_N. \quad (3.8)$$

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

$$(\hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{V}}_N)\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E(\mathbf{R})\Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (3.9)$$

em seguida, para os núcleos

$$[\hat{\mathbf{T}}_N + E(\mathbf{R})]\Psi_N(\mathbf{R}) = E\Psi_N(\mathbf{R}). \quad (3.10)$$

Finalmente, a resolução da Equação 3.9 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 nesta tese). Em seguida, é possível resolver a Equação 3.10, visto que a energia eletrônica é um termo do potencial efetivo para o movimento dos núcleos [120], obtendo E que é a energia total da Equação 3.1, na aproximação de Born-Oppenheimer.

Contudo, mesmo considerando a simplificação anteriormente proposta, a Equação de Schrödinger só pode ser resolvida exatamente para sistemas que contêm apenas um elétron, ou seja, sistemas monoelétrônicos. Para tornar viável sua aplicação em sistema multieletrônico, faz-se necessário o uso de alternativas que permitam uma solução, ainda que aproximada, desta Equação.

3.3 Teoria do funcional da densidade

Proposta em 1964 por Hohenberg e Kohn [121], a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory* - DFT) tem se tornado um dos métodos mais populares e úteis para tratar a matéria em escala nanométrica. Como resultado deste trabalho, Walter Kohn foi laureado com o prêmio Nobel de química em 1998. O grande sucesso da teoria se deve, em boa parte, ao equilíbrio entre precisão e custo computacional, permitindo o tratamento de sistemas cada vez maiores. A DFT consiste em uma abordagem para mapear 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, toda a informação possível de um dado sistema está contida na função de onda desse sistema, ψ . 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

$$\left[\sum_i^n \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n) = E \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n), \quad (3.11)$$

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

$$V(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \Rightarrow \langle \psi | \dots | \psi \rangle, \quad (3.12)$$

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 o problema de muitos corpos interagentes em um problema de corpos não interagentes. Todo o cálculo é feito promovendo a densidade

$\rho(\mathbf{r})$ como variável chave, na qual o cálculo de todos os outros observáveis podem ser baseados. Logo, o método se resume na seguinte sequência

$$\rho_0(\mathbf{r}) \Rightarrow V(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N) \Rightarrow \langle \psi | \dots | \psi \rangle, \quad (3.13)$$

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.

3.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A teoria do funcional da densidade está baseada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [121]. Eles são a base das afirmações precedidas e o alicerce da DFT. Os dois teoremas serão enunciados a seguir.

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 $\rho_0(\mathbf{r})$.*

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 $\rho_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (3.14)$$

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 simples e pode ser verificada no Apêndice A.

3.3.2 Equações 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. O

primeiro teorema de Hohenberg e Kohn garante que é possível determinar o potencial externo a partir da densidade eletrônica, enquanto o segundo teorema garante que o funcional energia pode ser escrito em termos da densidade eletrônica, que tem a forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + H_e[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.15)$$

onde o primeiro termo à direita caracteriza o acoplamento entre as partículas e o potencial externo v , e o segundo, H_e , é um funcional universal.

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 3.15 de uma forma que torne viável sua implementação computacional.

Em 1965, Kohn e Sham [122] propuseram uma forma diferente de tratar um sistema de elétrons interagentes, que foi utilizar-se de um sistema auxiliar com elétrons não interagentes e que pudesse ser resolvido mais facilmente, de tal forma que ambos os sistemas tivessem densidades eletrônicas iguais para o estado fundamental. Nessa proposta, o termo H_e é formado por uma energia cinética de elétrons não interagentes (T_s), um termo com análogo clássico (conhecido como energia de *Hartree* - E_H) e um último termo (E_{xc}) que carrega consigo todos os efeitos de interações de muitos elétrons que não estão contidos nos termos T_s e E_H , chamado de energia de troca (*exchange*) e correlação

$$H_e[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.16)$$

Diante das considerações apresentadas, o funcional energia pode ser reescrito explicitamente na forma

$$E[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi^* \nabla_i^2 \psi d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}). \quad (3.17)$$

A densidade eletrônica do estado fundamental é obtida através de

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.18)$$

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*

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E[\rho] - \epsilon_i \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0, \quad (3.19)$$

onde ϵ_i é o multiplicador de Lagrange para o vínculo da função ψ_i . O termo $E[\rho]$ é dado pela Equação 3.17.

Aplicando a derivada da Equação 3.19, obtém-se

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho} - \epsilon_i = 0. \quad (3.20)$$

Agora, pode-se escrever uma equação análoga à Equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.21)$$

onde os multiplicadores de Lagrange (ϵ_i) são interpretados como as respectivas energias de cada elétron.

A equação acima foi obtida de uma maneira exata e é definida como equação de Kohn-Sham. O termo entre colchetes é definido como Hamiltoniano de Kohn-Sham (\hat{H}_{KS}), onde

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho}. \quad (3.22)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham (V_{KS}) pode ser definido como

$$V_{KS}(\mathbf{r}) \equiv \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho}. \quad (3.23)$$

Por fim, pode-se reescrever a equação de Kohn-Sham (Eq. 3.21) da seguinte forma

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (3.24)$$

Os autovalores ϵ_i podem ser obtidos multiplicando ψ_i^* à esquerda da Equação 3.24, integrando-a em todo o espaço e somando sobre todos os orbitais ocupados, resultando em

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^* \nabla_i^2 \psi_i d\mathbf{r} + \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + \int \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

Comparando tais autovalores com o funcional energia obtido na Equação 3.17, pode-se, finalmente, obter-se a energia eletrônica total, dada pela equação

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \left\{ \frac{E_{xc}}{\rho} - \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho} \right\} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.26)$$

A equação de Kohn-Sham deve ser resolvida por meio de um ciclo autoconsistente, como mostra a Figura 23.

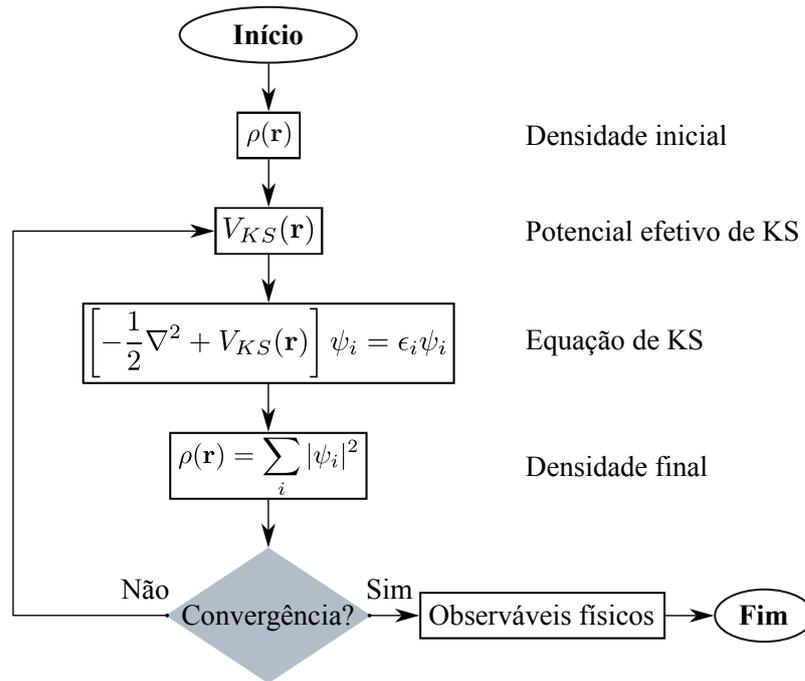


Figura 23 – Ciclo de autoconsistência para a solução da equação de Kohn-Sham. Adaptado de [123].

A Figura 23 resume o caminho deste ciclo para a solução da equação de Kohn-Sham. O primeiro passo para resolver a Equação 3.24 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.

Até então, todo o formalismo de Kohn-Sham foi abordado sem a utilização de aproximações. Entretanto, não se conhece o potencial de Kohn-Sham por completo, uma vez que a forma exata de descrever o termo de troca-correlação, E_{xc} , é desconhecida. Este é o ponto crucial para a DFT: o potencial E_{xc} . Nele estão reunidos todos os efeitos de

muitos corpos. Contudo, não se conhece de maneira exata a sua forma. Para resolver a equação de Kohn-Sham, utiliza-se de uma aproximação neste termo, como será visto a seguir.

3.3.3 Aproximações para o funcional troca-correlação E_{xc}

Não se conhece uma forma analítica exata para tratar o termo de troca-correlação em função da densidade ρ . Portanto, para que a equação de Kohn-Sham possa ser resolvida, é necessário fazer aproximações ao termo E_{xc} .

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

Na aproximação LDA, ignora-se os aspectos não locais de E_{xc} e supõe-se que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades de \mathbf{r} . Desse modo, o funcional assume a forma de uma integral [122]

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.27)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron em um gás homogêneo de elétrons, definida pela diferença entre um gás de elétrons interagentes e não interagentes, de densidade ρ . Nesse caso, não é levada em conta a inomogeneidade da densidade eletrônica.

Por outro lado, tratando-se 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 quanto 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 como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.28)$$

Diante dos diversos tipos de parametrização para o funcional GGA, pode-se citar as que são atualmente mais utilizadas, baseadas nos trabalhos de Perdew [124]; de Perdew e Wang [125]; de Becke [126, 127]; de Lee, Yang e Parr (LYP) [128]; e de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [129], utilizado para a realização deste trabalho.

Funcionais LDA são conhecidos por subestimar o parâmetro de rede, se comparado aos funcionais GGA, bem como com os dados experimentais. Essa diferença se dá pelo fato de que a LDA depende da densidade local, enquanto a GGA depende também da variação espacial da densidade, ou seja, do seu gradiente [130]. Por outro lado, ambos os funcionais são conhecidos por sua deficiência em descrever o *gap* eletrônico em cálculos de estrutura

de bandas, uma vez que subestimam seus valores, se comparado a experimentos. Contudo, sabe-se que essa deficiência vai além do funcional utilizado, apresentando-se como uma limitação da própria DFT [131, 132].

Devido a tais fatores, mantém-se a busca por funcionais mais precisos, onde a proposta de funcionais híbridos tem ganhado cada vez mais espaço devido à precisão dos resultados quando comparados com os experimentos. Em contrapartida, tais funcionais geralmente demandam um maior custo computacional. Um exemplo de funcional híbrido é o B3LYP, onde o termo de troca é dado por Becke [126] e o de correlação dado por LYP [128], citados anteriormente.

Outro exemplo, desenvolvido em 2003, é o funcional HSE, proposto por Heyd, Scuseria e Ernzerhof [133], que considera um potencial de Coulomb blindado (*screened*) para o termo de troca, separando o operador de Coulomb em duas partes: uma de curto alcance e outra de longo alcance, compostas por uma função de erro complementar, que carrega consigo um parâmetro ω ajustável. O funcional HSE é conhecido por prever valores para o *gap* eletrônico que são mais próximos dos dados experimentais [134, 135].

Contudo, embora cálculos utilizando funcionais GGA podem ter os valores calculados para o *gap* eletrônico subestimados, tais valores podem ser vistos como limites inferiores. Além disso, o custo computacional associado ao uso do GGA é consideravelmente menor e os sistemas metálicos são corretamente descritos. Por fim, tratando-se de estudos de sistemas associado à diferença de valores do *gap* em função de alterações diversas, os valores do *gap* de energia, ainda que subestimados, não devem comprometer a análise das propriedades físicas do problema.

A próxima Seção é dedicada a uma outra aproximação necessária para reduzir o esforço computacional nos cálculos de estrutura eletrônica, que consiste em escrever os estados ψ em termos de uma base localizada. A proposta é utilizar uma base de funções atômicas para expansão dos orbitais moleculares chamada de método LCAO (do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*).

3.3.4 Combinação linear de orbitais atômicos - método LCAO

Embora a grande maioria dos cálculos de estrutura eletrônica seja baseada na teoria de orbitais moleculares, não é trivial encontrar um conjunto de funções de base que represente bem um orbital molecular. Uma solução proposta para a resolução do problema é o método LCAO. Neste, expande-se os autoestados em uma combinação linear de orbitais atômicos, podendo ser escritos na forma

$$|\psi_i\rangle = \sum_k^n C_{ik} |\phi_k\rangle, \quad (3.29)$$

onde C_{ik} correspondem aos coeficientes da combinação linear que representarão os orbitais e $|\phi_k\rangle$ o k -ésimo orbital atômico. O objetivo é encontrar um conjunto de coeficientes C_{ik} . Agora, considere a equação de autovalores

$$H|\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle, \quad (3.30)$$

Isolando os autovalores ϵ_i , tem-se

$$\epsilon_i = \frac{\langle\psi_i|H|\psi_i\rangle}{\langle\psi_i|\psi_i\rangle}. \quad (3.31)$$

Substituindo o resultado anterior conforme a Equação 3.29

$$\epsilon_i = \frac{\sum_{lk} C_{il}^* C_{ik} H_{lk}}{\sum_{lk} C_{il}^* C_{ik} S_{lk}}, \quad (3.32)$$

onde H_{lk} e S_{lk} são elementos de matriz definidos como

- $H_{lk} = \langle\phi_l|H|\phi_k\rangle$; e
- $S_{lk} = \langle\phi_l|S|\phi_k\rangle$.

Agora, pode-se aplicar o método variacional para minimizar ϵ_i , aplicando $\frac{\delta\epsilon_i}{\delta C_{ij}^*} = 0$ à Equação 3.32, de onde se obtém

$$HC_i = \epsilon_i SC_i, \quad (3.33)$$

onde S é a matriz de *overlap* e C_i é dado por

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ C_{i3} \\ \vdots \\ C_{in} \end{bmatrix}. \quad (3.34)$$

A Equação 3.33 pode ser reescrita na forma de matriz

$$[H - \epsilon_i S]C_i = 0. \quad (3.35)$$

A solução trivial para essa equação seria considerar que os valores de todos os coeficientes da combinação linear fossem nulos. Contudo, esse resultado não traria resultado físico relevante. Por outro lado, uma das principais aplicações de determinantes é estabelecer uma condição para a existência de uma solução não trivial para um conjunto de equações

algébricas lineares homogêneas. Dessa forma, a solução não trivial é obtida através do cálculo do determinante, uma vez que, na expressão acima, há um conjunto de equações onde os autovalores são raízes da equação

$$\det[H - \epsilon S] = 0, \quad (3.36)$$

em contrapartida, se o resultado do determinante não fosse nulo, existiria apenas a solução trivial.

Por fim, uma vez de posse dos autovalores ϵ_i obtidos através da Equação 3.36 (denominada *equação secular*), é possível encontrar os coeficientes C_i .

3.3.5 Teoria do pseudopotencial

A aproximação do pseudopotencial pode ser compreendida a partir de algumas considerações iniciais. Pode-se considerar que um átomo é como composto por duas regiões. A primeira delas, chamada de valência, é composta por elétrons que são fracamente ligados aos núcleos, por estarem mais afastados dele, e são responsáveis pelas ligações químicas, determinando maior parte das propriedades físicas de sólidos e moléculas.

A segunda região é formada pelo núcleo (*caroço*) e pelos elétrons de caroço, assim chamados por estarem em regiões mais internas da nuvem eletrônica, interferindo pouco nas ligações químicas. Dessa forma, esta aproximação é introduzida para substituir o forte potencial de Coulomb entre o núcleo e os elétrons de caroço por um potencial iônico agindo sobre os elétrons de valência, considerando a região interna uma estrutura única.

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 [123], como mostra a Figura 24.

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 [137]. Esse método ficou conhecido como ondas planas ortogonalizadas (do inglês *orthogonalized plane waves* - OPW). Embora este método representasse progresso, apresentava problemas de convergência, visto que os termos de ortogonalização que apareciam na equação secular assumiam formas complexas, implicando em cálculos trabalhosos. Mais tarde, em 1959, Phillips e Kleinman [138] 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* [123].

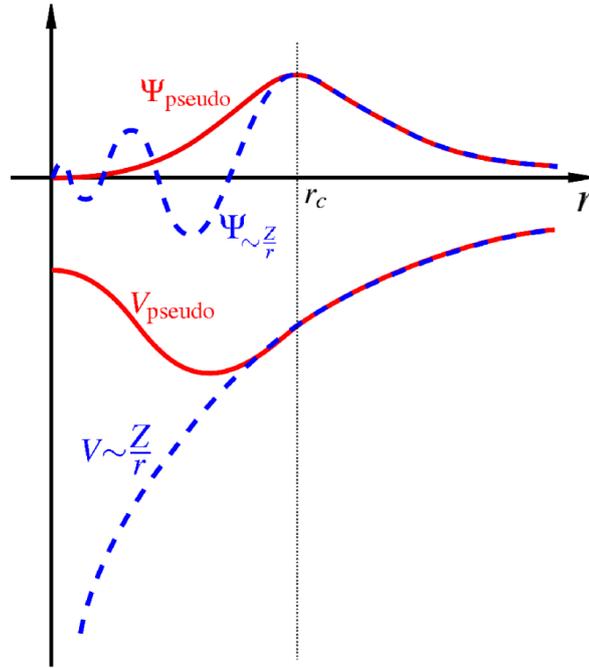


Figura 24 – Ilustração comparando a função de onda e o potencial reais (linhas tracejadas em azul) com seus respectivos pseudos (linhas vermelhas). A partir do raio de corte r_c , as funções e os potenciais reais e pseudos coincidem. Adaptado de [136].

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

$$\hat{H}|\varphi_v\rangle = E|\varphi_v\rangle. \quad (3.37)$$

Seguindo a formulação de Phillips e Kleinman [138], o estado utilizado acima pode ser escrito na forma

$$|\varphi_v\rangle = |\psi_{ps}\rangle + \sum_c b_c |\varphi_c\rangle, \quad (3.38)$$

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. Considerando o produto interno com os estados de caroço e impondo a ortogonalidade entre estes estados e os de valência,

$$\langle\varphi_c|\varphi_v\rangle = \langle\varphi_c|\psi_{ps}\rangle + \sum_c b_c \langle\varphi_c|\varphi_c\rangle = 0, \quad (3.39)$$

obtem-se

$$b_c = -\langle\varphi_c|\psi_{ps}\rangle. \quad (3.40)$$

Portanto, é possível reescrever a Equação 3.38 da seguinte forma

$$|\varphi_v\rangle = |\psi_{ps}\rangle - \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \psi_{ps}\rangle. \quad (3.41)$$

Agora, pode-se substituir a expressão encontrada para o estado dos elétrons de valência da Equação 3.41 na Equação de Schrödinger (Eq. 3.37), que assume a forma

$$\hat{H}|\psi_{ps}\rangle + \sum_c (E - E_c) |\varphi_c\rangle \langle \varphi_c | \psi_{ps}\rangle = E|\psi_{ps}\rangle, \quad (3.42)$$

onde E é o mesmo autovalor da Equação 3.37. O estado ψ_{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 como

$$(\hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_R) |\psi_{ps}\rangle = E|\psi_{ps}\rangle. \quad (3.43)$$

Semelhantemente, o novo potencial ao qual está sujeita a pseudofunção pode ser escrito como

$$\hat{V}_{ps} = \hat{V} + \hat{V}_R. \quad (3.44)$$

No lado direito da Equação 3.44, 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.

Até o momento tem sido realizada uma discussão geral sobre a teoria do pseudopotencial. Contudo, há diversos métodos para se construir um pseudopotencial, os quais são divididos em dois grupos. O primeiro contempla pseudopotenciais empíricos, cujos parâmetros podem ser ajustados a partir de experimentos. A desvantagem desse grupo está na falta de transferibilidade, isto é, na dificuldade em descrever com boa precisão o comportamento de um dado átomo em diferentes ambientes químicos.

Outro grupo é composto pelos pseudopotenciais de primeiros princípios (*ab initio*), construídos a partir da resolução da Equação de Schrödinger para o caso atômico. Este grupo ainda se subdivide em pseudopotenciais de norma não conservada e de norma conservada. Zunger e Cohen foram os primeiros a propor um método para a obtenção de pseudopotenciais de norma conservada a partir da equação inversa do tipo Schrödinger [139]. Por outro lado, uma das formulações mais utilizadas é a de Troullier-Martins [140].

A formulação de Troullier e Martins consiste em generalizar o procedimento adotado por Kerker [141], cujas pseudofunções de onda radiais são dadas por

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{ae}(r) & \text{para } r \geq r_c \\ r^l e^{p(r)} & \text{para } r \leq r_c \end{cases}, \quad (3.45)$$

onde R_l^{ae} é a pseudofunção, r_c é o raio de corte e $p(r)$ é um polinômio de ordem $n = 4$ dado por

$$p(r) = c_0 + \sum_{i=2}^n c_i r^i, \quad (3.46)$$

cujo coeficiente c_1 foi descartado para evitar uma singularidade do pseudopotencial blindado em $r = 0$.

Assim, pode-se obter o pseudopotencial blindado para $r < r_c$ da equação inversa do tipo Schrödinger. Nesse método, a pseudofunção de onda e o pseudopotencial são funções analíticas dentro do raio de corte, o que permite aumentar a ordem do polinômio $p(r)$, generalizando o procedimento de Kerker, que pode ser escrito como

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}, \quad (3.47)$$

onde os coeficientes adicionais darão graus de liberdade necessários para o pseudopotencial ficar mais suave.

3.4 Detalhes computacionais

3.4.1 O código SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [142] é um código computacional baseado na DFT para cálculos de estrutura eletrônica. O custo computacional envolvido na implementação do código escala linearmente com o tamanho do sistema estudado [$\mathcal{O}(N)$]. Contudo, dado os recentes avanços na tecnologia aplicada à computação, é possível utilizar este código para sistemas cada vez mais largos, isto é, com quantidade de átomos cada vez maior, visto que a demanda computacional, embora alta, não é absurda. Desse modo, sistemas com algumas centenas de átomos podem ser estudados em plataformas computacionais do tipo *workstations*, bem como plataformas massivas, como *clusters* [143].

O programa resolve de maneira autoconsistente a equação de Kohn-Sham, definida anteriormente neste Capítulo. A implementação do SIESTA consiste na utilização de algumas características gerais. Dentre elas, pode-se citar as aproximações LDA, GGA e VDW (van der Waals) para o termo troca e correlação. Além disso, a versão mais

recente do pacote (conforme a data de escrita desta tese) também permite o uso de um funcional que considera a mistura dos funcionais LDA e GGA. Quanto aos estados eletrônicos do caroço, estes são descritos por pseudopotenciais de norma conservada [140], na forma Kleinman-Bylander [144]. 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 [145].

3.4.2 As bases de orbitais atômicos do SIESTA

O SIESTA utiliza um conjunto de bases formadas por pseudo-orbitais atômicos, que são autofunções do pseudo-Hamiltoniano atômico ($H = T + V_{PS}$). Estas funções de base são do tipo orbital atômico, isto é, uma função radial multiplicada por um harmônico esférico, para um átomo I localizado na coordenada R_I

$$\phi_I^{nlm}(\mathbf{r}) = \phi_I^{nl}(r_I)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_I), \quad (3.48)$$

onde $\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{R}_I$, $r = |\mathbf{r}|$ e $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$, e são feitas finitas. Ou seja, o raio de corte varia livremente durante o processo de otimização até um determinado valor máximo, a partir do qual se torna zero. Esse procedimento limita a interação de um determinado orbital atômico com os demais, o que resulta na redução do número de elementos de matriz do Hamiltoniano, influenciando diretamente na eficiência computacional sem comprometer a precisão [146].

Em geral, haverá vários orbitais com a mesma dependência angular, mas com dependência radial diferente. Cada função radial pode ter um raio de corte diferente e, até esse raio, sua forma é totalmente livre e pode ser personalizada pelo usuário. Na prática, a geração do conjunto de base, como a do pseudopotencial, depende em grande parte do usuário e independente do próprio SIESTA.

O tamanho da base utilizada define a qualidade do cálculo. O SIESTA pode utilizar diferentes tipos de bases, desde o caso mais simples, também chamada de *base mínima* (SZ) (do inglês *single- ζ*). Esta base é formada por autofunções numéricas $\phi_l(r)$ do pseudopotencial $V_l(r)$, cujo autovalor energia $\epsilon_l + \delta\epsilon_l$ é escolhido de tal forma que o primeiro nodo ocorra em um dado raio de corte r_l^c

$$\left(-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_l(r) \right) \phi_l(r) = (\epsilon_l - \delta\epsilon_l) \phi_l(r), \quad (3.49)$$

onde os índices I and n foram omitidos para simplificar a notação e $\phi_l(r_l^c) = 0$.

A base SZ tem somente uma função radial por momento angular, enquanto que uma base maior pode ser obtida adicionando-se uma segunda função radial por momento angular, chamada de ‘base DZ’ (do inglês *double- ζ*), $\phi_l^{2\zeta}(r)$, que tem a mesma forma da SZ,

$\phi_l^{1\zeta}(r)$, a partir do ‘raio de *split*’, r_l^s . Contudo, dentro do raio de *split* essa função auxiliar assume uma forma polinomial, onde a função $\phi_l^{2\zeta}(r)$ é dada por

$$\phi_l^{2\zeta}(r) = \begin{cases} r^l(a_l - b_l r^2) & \text{para } r < r_l^s \\ \phi_l^{1\zeta}(r) & \text{para } r \geq r_l^s \end{cases}, \quad (3.50)$$

onde a_l e b_l são determinados pela condição de continuidade da função e da primeira derivada.

Uma base mais completa pode ser obtida com a adição de orbitais de polarização à base DZ, que são orbitais atômicos com uma unidade de momento angular a mais que o último orbital de valência ocupado. Esta formulação resulta na ‘base DZP’ (do inglês *double- ζ*) com polarização. Para incluir orbitais de polarização, pode-se considerar a base proposta pela Equação 3.48. Pode-se aplicar um pequeno campo elétrico \mathcal{E} na direção z . Usando teoria de perturbação de primeira ordem, tem-se

$$(H - \epsilon)\delta\phi = -(\delta H - \delta\epsilon)\phi, \quad (3.51)$$

onde $\delta H = \mathcal{E}_z$

$$\delta\epsilon = \langle \phi | \delta H | \phi \rangle = 0, \quad (3.52)$$

visto que a perturbação é uma função ímpar. Portanto,

$$\delta H \phi_{lm}(\mathbf{r}) = [\mathcal{E}r \cos(\theta)][\phi_l(r)Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})]. \quad (3.53)$$

Usando as regras de recorrências para os harmônicos esféricos, a equação acima pode ser escrita como

$$\delta H \phi_{lm}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}r \phi_l(r)(c_{l-1}Y_{l-1,m} + c_{l+1}Y_{l+1,m}), \quad (3.54)$$

e, portanto,

$$\delta\phi_{lm}(\mathbf{r}) = \varphi_{l-1}Y_{l-1,m}(\hat{\mathbf{r}}) + \varphi_{l+1}Y_{l+1,m}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (3.55)$$

Orbitais com $l - 1$ na base já existem, logo, apenas os termos $l + 1$ irão compor os orbitais de polarização. Substituindo estes dois últimos resultados na Equação 3.51, multiplicando por $Y_{l+1,m}^*$ e integrando em todas as variáveis angulares, obtém-se a equação

$$\left[-\frac{1}{2r} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{(l+1)(l+2)}{2r^2} + V_l(r) - E_l \right] \varphi_{l+1}(r) = -r\varphi_l(r), \quad (3.56)$$

onde os termos \mathcal{E} e c_{l+1} foram eliminados visto que influenciam apenas na normalização de φ_{l+1} . Por fim, pode-se então escrever os orbitais de polarização

$$\phi_{l+1,m}(\mathbf{r}) = N\varphi_{l+1}(r)Y_{l+1,m}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (3.57)$$

onde N é a constante de normalização.

O resultado do cálculo depende da base escolhida, podendo ter baixa qualidade ou ser altamente bem convergido, a depender de quão completa seja a base. Em geral, para a maioria dos sistemas, a base DZP é a que apresenta melhor relação entre boa precisão e custo computacional, além de ser a base padrão do SIESTA.

3.4.3 O Hamiltoniano eletrônico do SIESTA

A partir do Hamiltoniano de Kohn-Sham, definido pela Equação 3.22, pode-se separar o potencial semilocal, $v(\mathbf{r})$, em potenciais de longo alcance (local) e de curto alcance (não local), segundo o esquema de Kleiman-Bylander [144], cuja forma é dada por

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I \hat{V}_I^{KB}(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}). \quad (3.58)$$

onde \hat{T} é o operador energia cinética, os termos com somatório são, respectivamente, as partes local e não local (KB) do pseudopotencial com índice atômico I , $V_H(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree e $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o termo de troca e correlação [142].

O SIESTA faz algumas alterações para eliminar o termo de longo alcance, V_I^{local} . Para tal, deve-se somar e subtrair o potencial $V_I^{átomo}$, criado por uma densidade de carga $\rho_I^{átomo}$, construída populando-se as funções de base de forma apropriada. Logo, o Hamiltoniano assume a forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I [V_I^{local}(\mathbf{r}) + V_I^{átomo}(\mathbf{r})] + V^H(\mathbf{r}) - \sum_I V_I^{átomo}(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}). \quad (3.59)$$

Em seguida, define-se um potencial de átomo neutro (NA), $V^{NA}(\mathbf{r})$, e o potencial $\delta V_H(\mathbf{r})$ da forma

$$\begin{cases} V^{NA}(\mathbf{r}) &= V^{local}(\mathbf{r}) + V^{átomo}(\mathbf{r}) \\ \delta V^H(\mathbf{r}) &= V^H(\mathbf{r}) - V^{átomo}(\mathbf{r}) \end{cases}. \quad (3.60)$$

Utilizando as relações da equação anterior, pode-se reescrever o Hamiltoniano da seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I \hat{V}_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(\mathbf{r}) + \delta V^H(\mathbf{r}) + V^{xc}(\mathbf{r}). \quad (3.61)$$

Por fim, a Equação 3.61 fornece o Hamiltoniano avaliado pelo SIESTA.

3.4.4 Parâmetros utilizados nas simulações

Os cálculos de primeiros princípios foram desenvolvidos com base na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [121] através do código SIESTA [142]. Esse código resolve as equações Kohn-Sham [122] de forma autoconsistente utilizando orbitais atômicos como funções de base. Um conjunto de funções de base do tipo double- ζ com polarização (DZP) foi usado para expandir as funções de onda dos elétrons de valência. Para descrever os efeitos de troca e correlação, a aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi adotada, conforme parametrização de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [129]. As interações entre os elétrons de valência e os núcleos foram descritas pelo pseudopotencial de norma-conservada de Troullier-Martins [140], escrito na forma de Kleinamn-Bylander [144]. As simulações utilizaram um *mesh-cutoff* de 400 Ry para as integrações no espaço real. Aos sistemas estudados, uma região de vácuo de, no mínimo, 20 Å foi incluída entre as imagens periódicas tanto das camadas quanto das nanofitas, visando evitar interações indesejadas. As integrações na zona de Brillouin foram realizadas segundo o formalismo de Monkhorst-Pack [147] com um *grid* de pontos k igual a $46 \times 30 \times 1$ para os sistemas bidimensionais. Particularmente ao sistema cuja célula unitária possui 44 átomos, utilizou-se um *grid* de pontos k igual a $46 \times 15 \times 1$. Quanto às nanofitas, foi utilizado um número de pontos k de forma que houvesse correspondência, ainda que de forma aproximada, com a densidade de pontos k ao longo da direção de cada vetor da rede no espaço recíproco. As otimizações estruturais foram realizadas utilizando o procedimento de gradiente conjugado, com as posições atômicas sendo relaxadas até que todas as forças atômicas fossem menores que 0,01 eV/Å. Para as componentes do tensor *stress*, a tolerância máxima foi igual a 0,1 GPa.

4 Resultados e Discussões

4.1 *Naphthylene- γ* 2D

Neste trabalho, a estrutura proposta e estudada foi chamada de *naphthylene- γ* , que pode ser descrita como a junção de uma unidade fenil (P) e uma unidade naftil (N) através de um bloco quadrado, formando uma célula unitária composta por 22 átomos. A escolha desse nome se deu de modo a diferenciar esta estrutura das estruturas *naphthylene- α* e *- β* anteriormente propostas [71]. Esta estrutura é semelhante ao *graphenylene* [50] bem como aos *naphthylenes α* e *β* [71]. O processo de reconstrução do *naphthylene- γ* é mostrado na Figura 25. O retângulo vermelho destaca a célula unitária desse sistema.

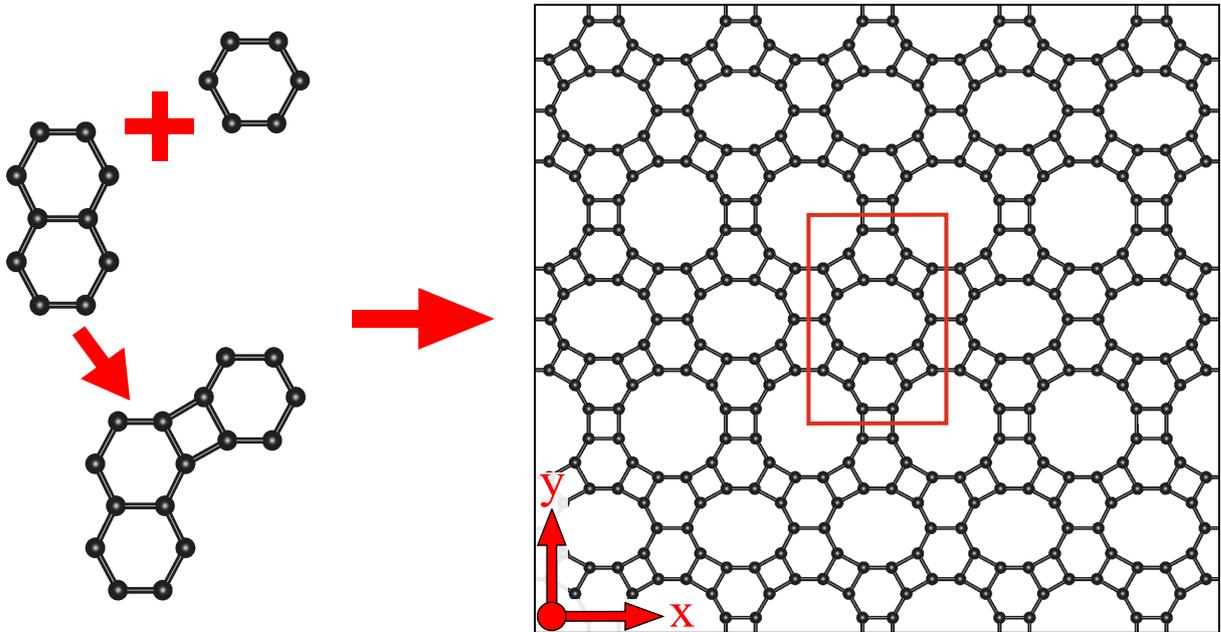


Figura 25 – Ilustração das unidades básicas e orientação de reconstrução da estrutura *naphthylene- γ* . O retângulo vermelho evidencia a célula unitária.

A estrutura atômica do *naphthylene- γ* também pode ser vista como a junção de faixas estreitas (*quasi-1D*) alternadas entre *graphenylene* e *naphthylene- β* . Os vetores da rede desse sistema são definidos como $\mathbf{a}_1 = (l_x, 0)$ e $\mathbf{a}_2 = (0, l_y)$, onde $l_x < l_y$, de modo que o vetor \mathbf{a}_1 fornece a direção *armchair*, enquanto o vetor \mathbf{a}_2 a direção *zigzag*. Além dos anéis hexagonais e quadrados, esta estrutura também apresenta anéis com 10, decágonos, e 12, dodecágonos, átomos, similarmente ao que é visto nas estruturas *naphthylene- β* [71] e *graphenylene* [50], respectivamente.

Uma característica muito comum a materiais parecidos com o grafeno é a possibilidade de reduzir a dimensionalidade dos tais a sistemas unidimensionais, dando origem às

nanofitas. Este mesmo procedimento pode ser realizado com o *naphthylene- γ* . Dessa forma, foram definidas estruturas e classificadas em dois grupos, de acordo com as geometrias de suas bordas: *armchair* e *zigzag*.

4.2 Construção das nanofitas de *naphthylene- γ*

Considerando a direção *armchair*, foram definidos dois tipos diferentes de borda, ambos terminando com um hexágono. Contudo, o primeiro deles é ligado a um decágono, enquanto que o segundo é ligado a um dodecágono. Para identificar esses dois grupos, chamados de famílias, será utilizada a notação γ ANNR-*h10-n* e γ ANNR-*h12-n*, respectivamente. O índice *n* está associado à largura da nanofita - representando, respectivamente, os decágonos e os dodecágonos, de modo que foram estudadas amostras com $n = 1, 2, 3$ e 4. Cada γ ANNR possui quatro átomos de hidrogênio, sendo dois em cada borda, na sua célula unitária. O número de átomos de carbono na família *h10* é $22n$, enquanto que na família *h12* é $22n + 2$.

Nas Figuras 26(a) e 26(b) são apresentadas as estruturas atômicas dos sistemas γ -ANNR-*h10-3* e γ -ANNR-*h12-3*, respectivamente.

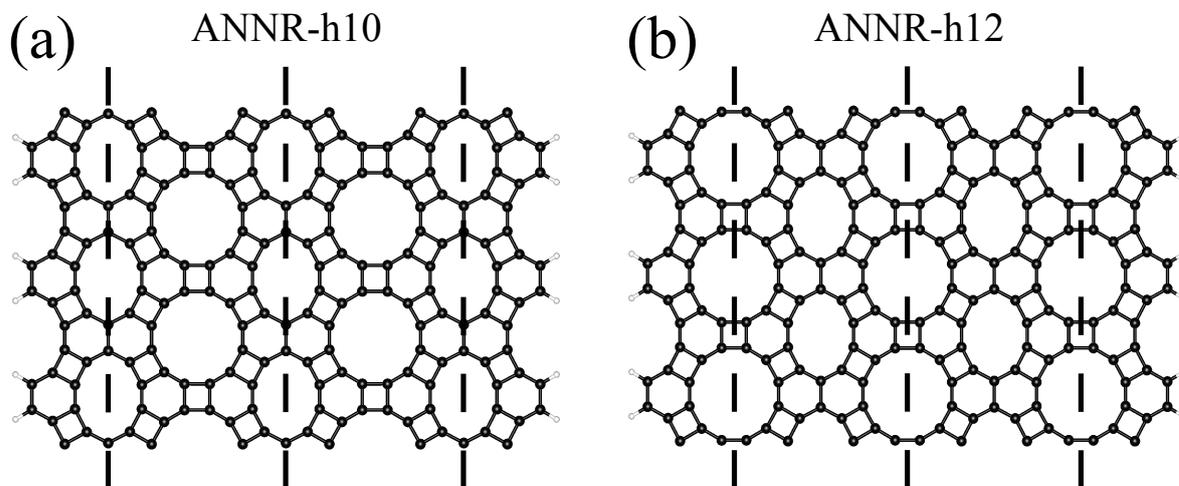


Figura 26 – Ilustração das estruturas atômicas em 1D de borda *armchair* baseadas no *naphthylene- γ* de largura $n = 3$. As linhas verticais tracejadas destacam (a) o número de decágonos ao longo da largura da fita para a família γ -ANNR-*h10* e (b) o número de dodecágonos para a família γ -ANNR-*h12*. Os átomos são indicados pelas cores: C (preto) e H (branco).

As nanofitas de borda *zigzag* também foram divididas em duas famílias distintas, denominadas *hh* e *hsh*. A primeira família (*hh*) é caracterizada por ter em suas bordas dois hexágonos lateralmente conectados um ao outro. Já a família *hsh* tem em suas bordas dois hexágonos interligados por um quadrado. De forma análoga ao que foi feito anteriormente, pode-se definir as duas famílias de nanofitas de *naphthylene- γ* da seguinte forma γ ZNNR-*hh-n* e γ ZNNR-*hsh-n*, onde, novamente, o índice *n* está associado à largura

das nanofitas, de modo que foram estudadas amostras com $n = 1, 2, 3$ e 4 . Cada γ ZNNR possui oito átomos de hidrogênio, sendo quatro em cada borda, na sua célula unitária. O número de átomos de carbono na família hh é $22n + 10$, enquanto que na família hsh é $22n + 12$.

Nas Figuras 27(a) e 27(b) são apresentadas as estruturas atômicas dos sistemas γ -ZNNR- hh -3 e γ -ZNNR- hsh -3, respectivamente.

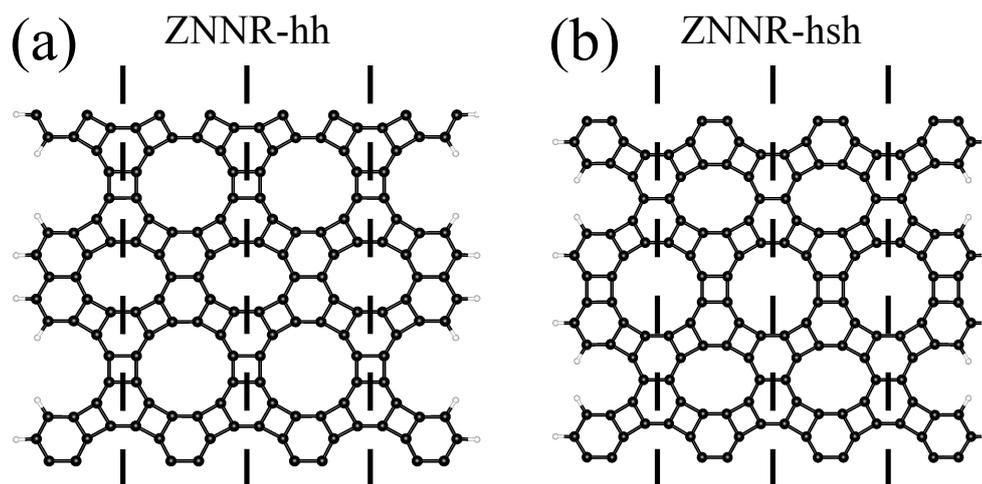


Figura 27 – Ilustração das estruturas atômicas em 1D de borda *zigzag* baseadas no *naphthylene- γ* de largura $n = 3$. As linhas verticais tracejadas destacam (a) o número de decágono ao longo da largura da fita para a família γ -ZNNR- hh e (b) o número de dodecágono para a família γ -ZNNR- hsh . Os átomos são indicados pelas cores: C (preto) e H (branco).

4.3 Propriedades estruturais do *naphthylene- γ* 2D

O *naphthylene- γ* é um sistema bidimensional cuja rede cristalina é retangular e sua simetria é descrita pelo grupo de simetria $pmm2$ [148], como mostra a Figura 28.

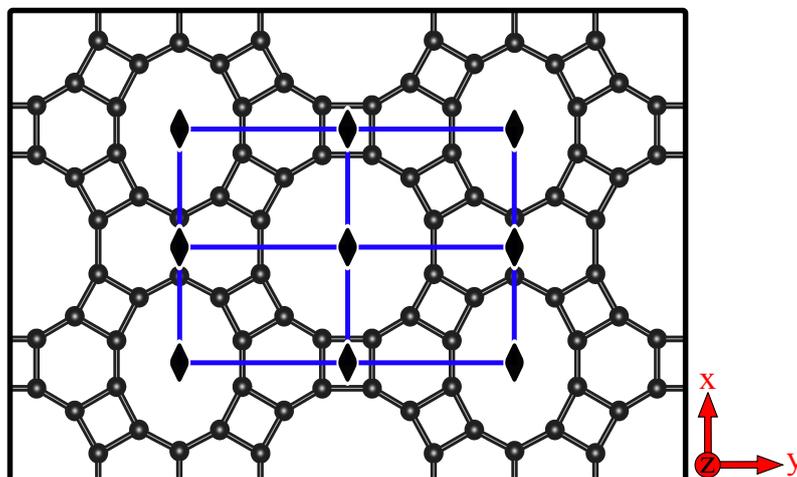


Figura 28 – Notação internacional que identifica o grupo *wallpaper* do tipo $pmm2$.

A classificação do grupo de simetria bidimensional como $pmm2$, conforme a Figura 28, é realizada através de alguns passos. Primeiro, sua notação é composta pela letra p , que identifica a célula retangular como primitiva. A letra m está associada aos planos de simetria (representados pelas linhas azuis) contidos nos planos xz e yz . Como são dois planos não equivalentes, utiliza-se o símbolo mm . Os losangos pretos são inseridos para identificar eixos de rotação de ordem 2, que são os eixos de maior ordem.

Os parâmetros de rede relaxados encontrados foram $l_x = 6,75\text{Å}$ e $l_y = 10,37\text{Å}$, como indicado na Figura 29(a). Os respectivos comprimentos de ligação são apresentados na Figura 29(b).

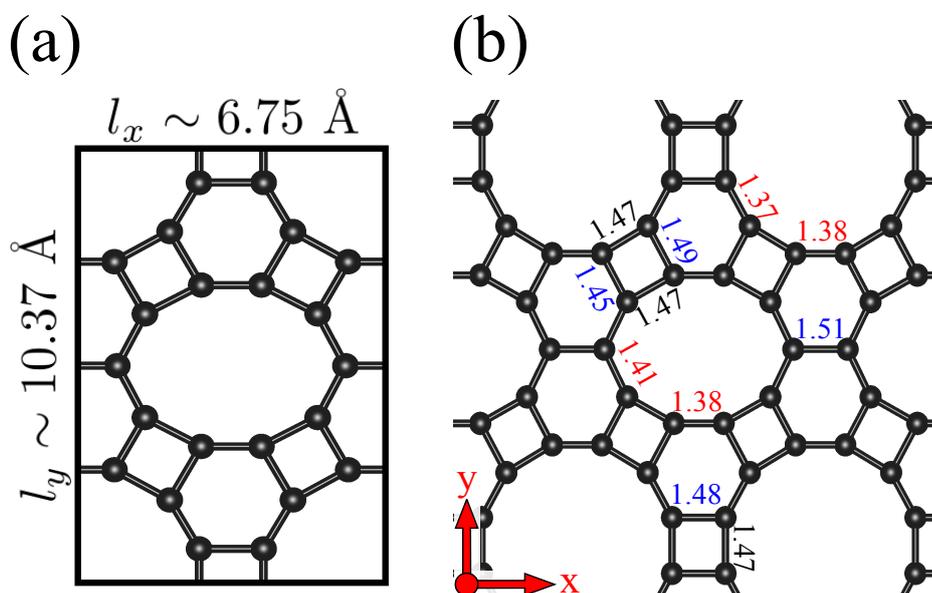


Figura 29 – (a) Ilustração da célula unitária indicando os parâmetros de rede completamente relaxados para o *naphthylene- γ* . (b) Os comprimentos das ligações C-C (em Å) nos blocos fenil (P) e naftil (N). Os números destacados em azul e vermelho indicam os maiores e menores comprimentos de ligação, respectivamente.

É possível observar que o comprimento l_x corresponde à distância entre os centros de dois decágonos, bem como também de dodecágonos consecutivos ao longo da direção x . Essa característica é similar ao que foi encontrado tanto para o *graphenylene* ($6,76 \text{ Å}$ [50]) quanto para o *naphthylene- β* ($6,71 \text{ Å}$ [71]), com uma diferença menor que 0,6 %.

Além disso, observa-se também que no anel quadrado, que faz a junção entre os blocos fenil e naftil, há três diferentes comprimentos. Observa-se que as ligações C-C entre esses dois blocos medem $1,47 \text{ Å}$, enquanto que a ligação C-C pertencente ao bloco naftil mede $1,45 \text{ Å}$ e a ligação C-C pertencente ao bloco fenil mede $1,49 \text{ Å}$. Este intervalo de valores entre os comprimentos de ligação também é observado em outros alótropos de carbono 2D com hibridização sp^2 e anéis tetragonais, como *graphenylene* [50], *naphthylenes α e β* [71], net-W [68] e net-Y [70], onde as ligações C-C variam de $1,42 \text{ Å}$

a 1,49 Å.

Os comprimentos das ligações associadas aos hexágonos tiveram valores mínimos entre 1,37 – 1,41 Å, destacados em vermelho, e valores máximos entre 1,45 – 1,51 Å, destacados em azul, na Figura 29(b). Estes comprimentos sugerem fortemente que os hexágonos dos blocos P e N perderam a ressonância de suas ligações duplas, como podemos verificar em estruturas também compostas por hexágonos e quadrados [65].

A energia de formação por átomo (E_{form}) para o *naphthylene- γ* foi calculada usando a expressão convencional, conforme a equação

$$E_{form} = \frac{E_{total} - N_C \mu_C}{N_C} \quad (4.1)$$

onde E_{total} é a energia total da membrana, N_C é o número de átomos de carbono e μ_C é o potencial químico do carbono, obtido diretamente da energia total por átomo do grafeno. Dessa forma, o grafeno é o sistema utilizado como referência ($E_{form} = 0$) para o cálculo da energia de formação do *naphthylene- γ* , como mostra a Figura 30.

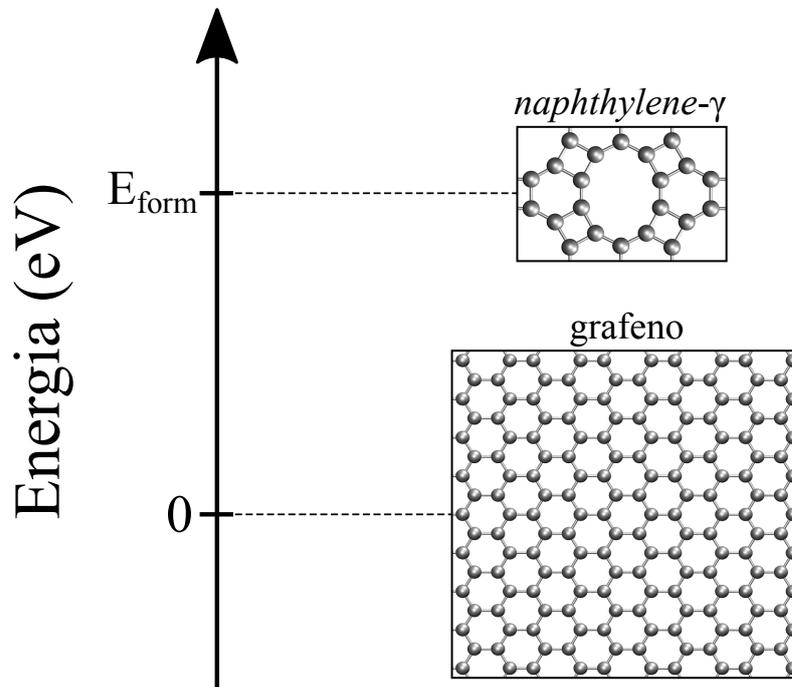


Figura 30 – Ilustração do grafeno como sistema de referência para o cálculo da energia de formação (E_{form}) do *naphthylene- γ* .

A energia de formação calculada para o *naphthylene- γ* foi $E_{form} = 0,61$ eV, que é um valor intermediário entre o *graphenylene* e os *naphthylenes* α e β , onde, para o primeiro $E_{form} = 0,67$ eV, enquanto que, para os dois últimos, $E_{form} = 0,57$ eV, cujos valores foram calculados utilizando o mesmo método.

Por outro lado, é possível observar que os anéis de quatro átomos do *naphthylene- γ* não formam um quadrado perfeito, isto é, seus ângulos internos não são iguais a 90° . Isso

se dá devido aos diferentes comprimentos de ligação relacionados aos blocos P e N, que alternam entre valores menores e maiores, embora os blocos N sofram um menor efeito por conta de serem maiores. Dadas essas diferenças de comprimento de ligação, pode-se perceber a consequente quebra da ressonância nos anéis hexagonais, tanto do *graphenylene* como dos *naphthylenes*, que se apresenta como fator importante na determinação dos valores da energia de formação.

O *graphenylene* é composto apenas por blocos P e sua energia de formação é a maior, enquanto os *naphthylenes* α e β são compostos apenas por blocos N, possuindo uma energia de formação menor. Por sua vez, o *naphthylene- γ* , formado por ambos os blocos, possui uma energia de formação cujo valor é intermediário, se comparado com as demais.

Visando analisar a estabilidade dinâmica do *naphthylene- γ* , calculou-se também a estrutura de bandas de fônons, dentro da aproximação harmônica ¹, como mostra a Figura 31.

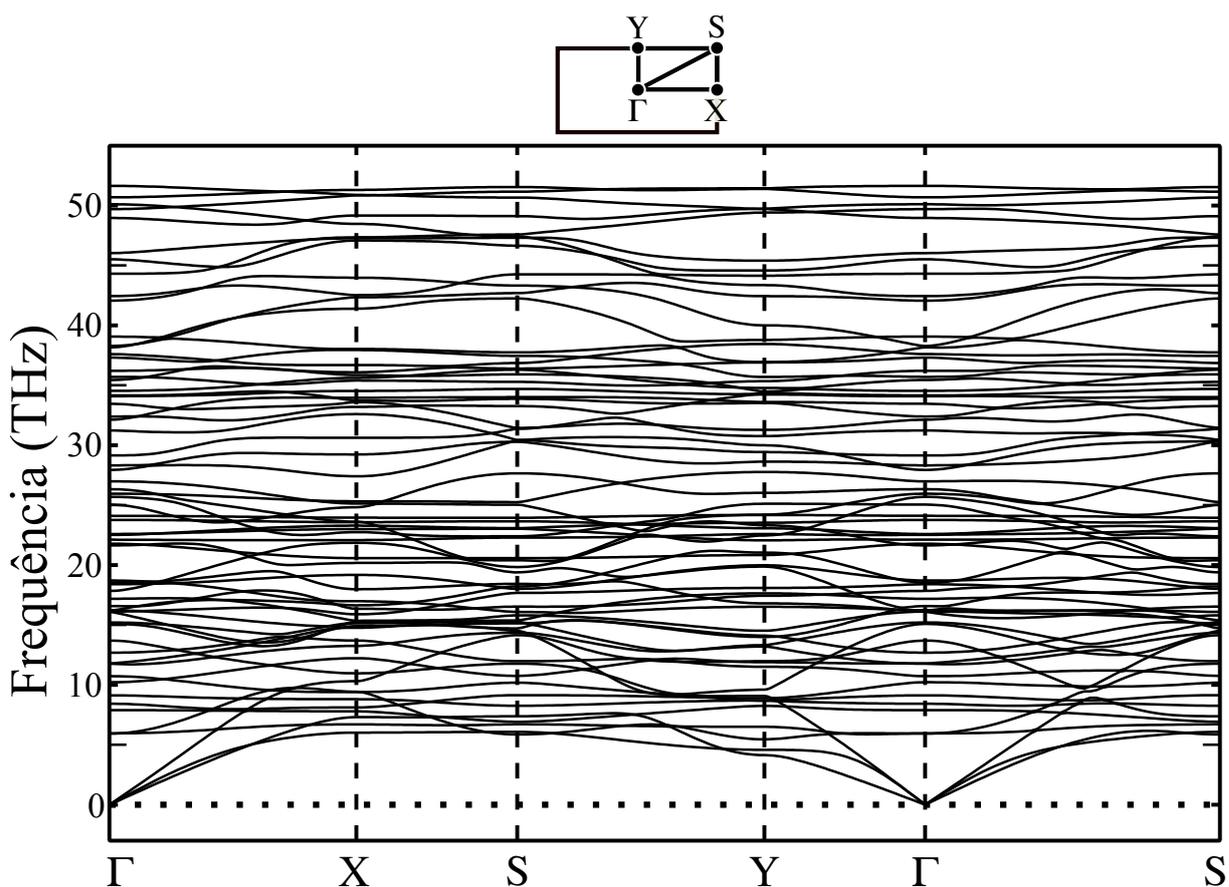


Figura 31 – Dispersão de fônons dos pontos de alta simetria Γ , Y, S e X ao longo da Zona de Brillouin.

¹ O cálculo das constantes de força foi realizado utilizando o método de ondas planas, implementado no programa GPAW [149]. O cálculo de fônons foi realizado usando o método de diferenças finitas e a respectiva estrutura de bandas obtida através da aplicação da regra de soma acústica, ambos implementados no código PHONOPY [150].

Este resultado, que é mostrado na Figura 31, demonstra a estabilidade dinâmica da estrutura, uma vez que nenhuma frequência imaginária foi encontrada, visto que não se obteve frequência com valores negativos. Além disso, esta dispersão de fônons também confirma o caráter bidimensional do *naphthylene- γ* . Próximo do ponto Γ , os ramos acústicos apresentam uma banda parabólica e duas bandas quase lineares.

4.4 Propriedades eletrônicas do *naphthylene- γ* 2D

A estrutura de bandas do *naphthylene- γ* ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin (BZ) foi calculada e é apresentada na Figura 32(a), seguida da densidade de estados (DOS), na Figura 32(b).

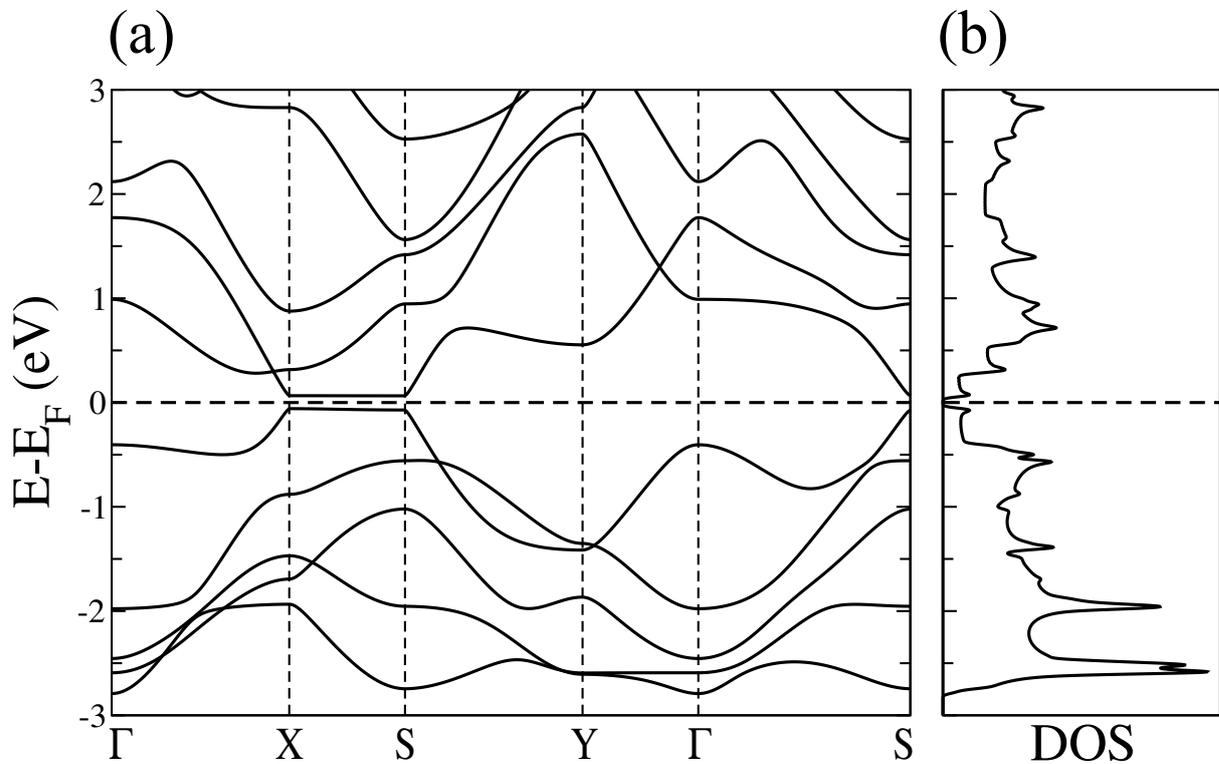


Figura 32 – (a) Estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin (BZ) e (b) densidade de estados - DOS, para o *naphthylene- γ* .

A partir do gráfico da Figura 32(a), é possível perceber que o *naphthylene- γ* é um semicondutor e que possui um *gap* eletrônico igual a 0,12 eV, caráter também observado pelos picos, no entorno do nível de Fermi, da densidade de estados da Figura 32(b). É importante destacar o fato desse *gap* estar situado entre duas bandas cujas dispersões são lineares, situado exatamente ao longo do caminho $X \rightarrow S$, enquanto que nas outras direções do espaço k apresentam ampla dispersão. Essas características sugerem que este sistema apresenta propriedades de transporte anisotrópicas. Porém, o cálculo de propriedades de transporte eletrônico estão fora do escopo deste trabalho.

Na Figura 33(a) é apresentado o mapa de cores para as bandas de valência e condução, considerando toda a zona de Brillouin e na Figura 33(b) a representação em forma de superfície para a banda de valência, banda de condução e para a energia de Fermi.

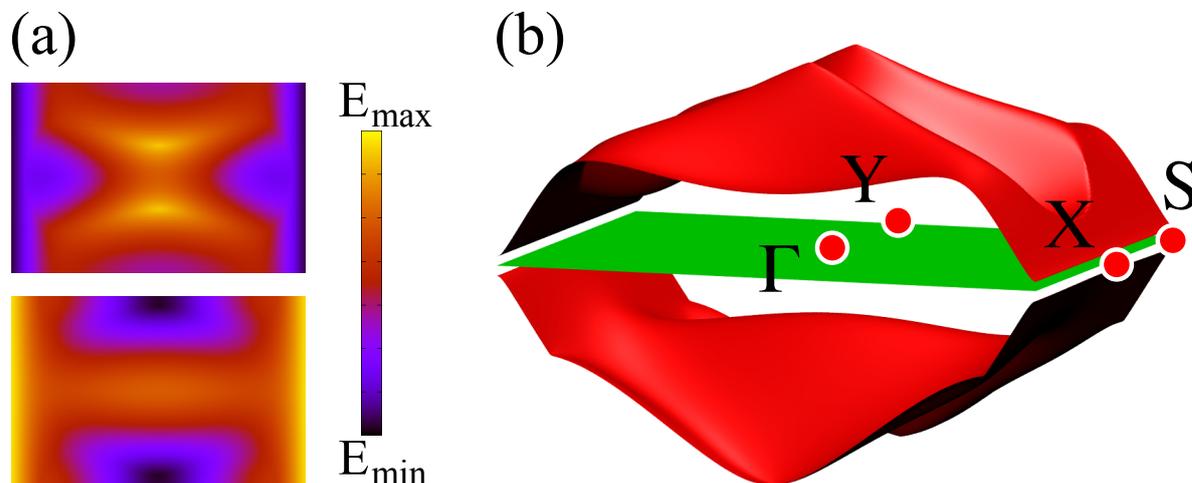


Figura 33 – (a) Mapa para as bandas de valência e condução, considerando toda a zona de Brillouin. As cores amarelo e violeta representam os valores de energia máximo e mínimo, respectivamente. (b) Representação em forma de superfície para as bandas de valência e condução, e da energia de Fermi, no plano, na cor verde.

As Figuras 34(a) e 34(b) representam a densidade parcial de carga, calculadas ao longo das bandas de dispersão linear, caminho $X \rightarrow S$, da zona de Brillouin. A Figura 34(a) representa os estados projetados na banda de condução, enquanto que a Figura 34(b) representa os estados projetados na banda de valência.

Como se pode perceber, os estados das bandas de dispersão linear estão localizados principalmente ao longo das linhas dos decágonos, enquanto que os anéis quadrados, que interligam os dodecágonos, não apresentam contribuição significativa para esses estados. Especificamente, esses níveis são bastante similares a estados unidimensionais, o que é consistente com o fato de não haver praticamente dispersão ao longo do caminho $X \rightarrow S$.

Esses estados são similares aos estados anisotrópicos unidimensionais preditos pelos cálculos de DFT para nanofitas de grafeno com borda *armchair* conectadas entre si lateralmente, através de hexágonos e poros, e confirmadas experimentalmente, através de reações de superfície assistida [151]. Por outro lado, os estados *quasi*-1D destas estruturas estão dispostos em direções distintas no espaço real, enquanto que tais estados no *naphthylene- γ* possuem a mesma orientação.

Para o *naphthylene- γ* , como será mostrado a seguir, o aspecto *quasi*-1D das bandas de fronteira leva a uma importante regra nas propriedades eletrônicas das γ NNRs. Estes níveis correspondem aos estados π , como se pode observar na visão lateral da densidade

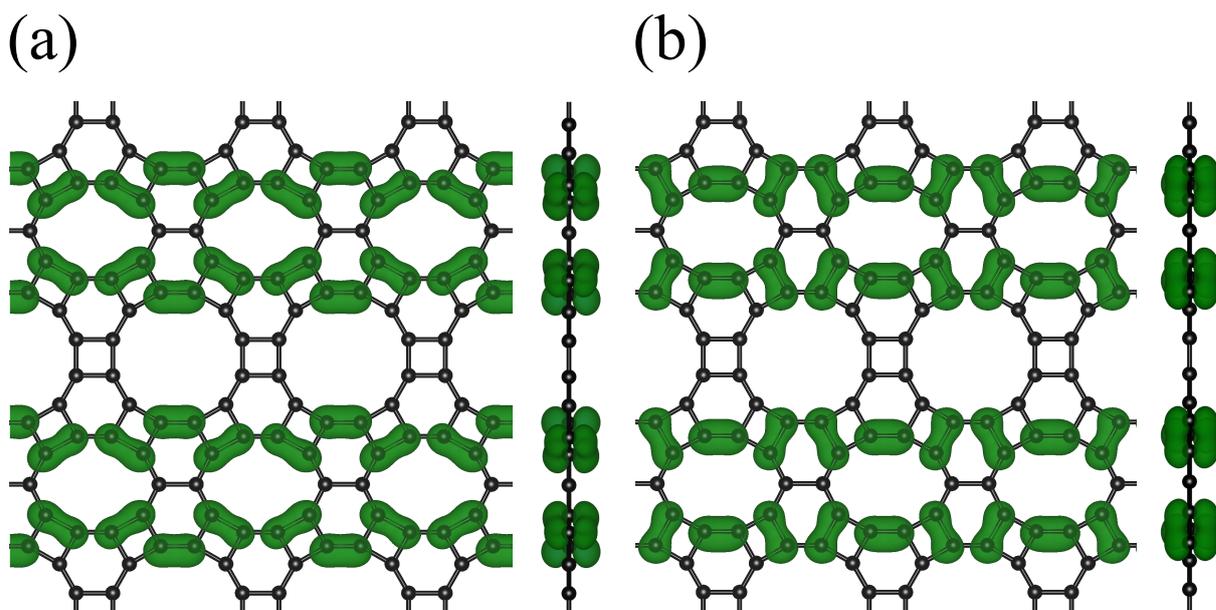


Figura 34 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $X \rightarrow S$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam as visões frontais e laterais dos estados projetados nas bandas de condução e de valência, respectivamente.

parcial de carga, que mostram um nó sobre todo o plano molecular (ver Fig. 34), para as bandas de condução e valência.

As Figuras 34(a) e 34(b) também mostram que os estados apresentados pela densidade parcial de carga envolvem os mesmos átomos, sendo dois da unidade P e quatro da unidade N. Contudo, a configuração diatômica das nuvens eletrônicas envolvem pares diferentes de átomos, quando comparado com os estados desocupado e ocupado, respectivamente. Esse é mais um fator que sugere um fraco efeito de ressonância envolvendo tais átomos e é consistente com a abertura no *gap* eletrônico do sistema.

Outra característica que se pode destacar quanto à densidade parcial de carga do *naphthylene- γ* é que os decágonos podem apresentar um papel importante em certas aplicações, como por exemplo, dispositivos de detecção para determinados compostos. Além disso, a larga extensão dos dodecágonos juntamente com a baixa densidade parcial de carga no níveis de fronteira sugerem uma baixa reatividade, o que pode permitir a passagem de compostos específicos, podendo ser potencialmente utilizado em aplicações como filtro de moléculas, como ocorre em sistemas com poros similares, por exemplo [50, 152].

Contudo, cálculos específicos e adicionais são necessários para avaliar mais a fundo esta possibilidade e está além do objetivo deste trabalho.

4.5 Propriedades eletrônicas das nanofitas de *naphthylene- γ*

Esta Seção é dedicada ao estudo das propriedades eletrônicas das nanofitas de *naphthylene- γ* .

4.5.1 Nanofitas de borda *armchair*

A Figura 35 apresenta a estrutura de bandas dos sistemas γ ANNR-*h*10 de largura $n = 1, 2, 3$ e 4. É possível observar que, para o sistema com $n = 1$, as bandas de valência e condução apresentam um *gap* eletrônico no ponto X que é menor que $K_B T_r$, na temperatura ambiente (T_r). Este mesmo comportamento foi observado em uma das famílias de nanofitas de borda *armchair* construída a partir do *naphthylene- β* , chamada β ANNR-*h-w*, com $w = 1$ (w representa a largura), apresentada na Ref. [71].

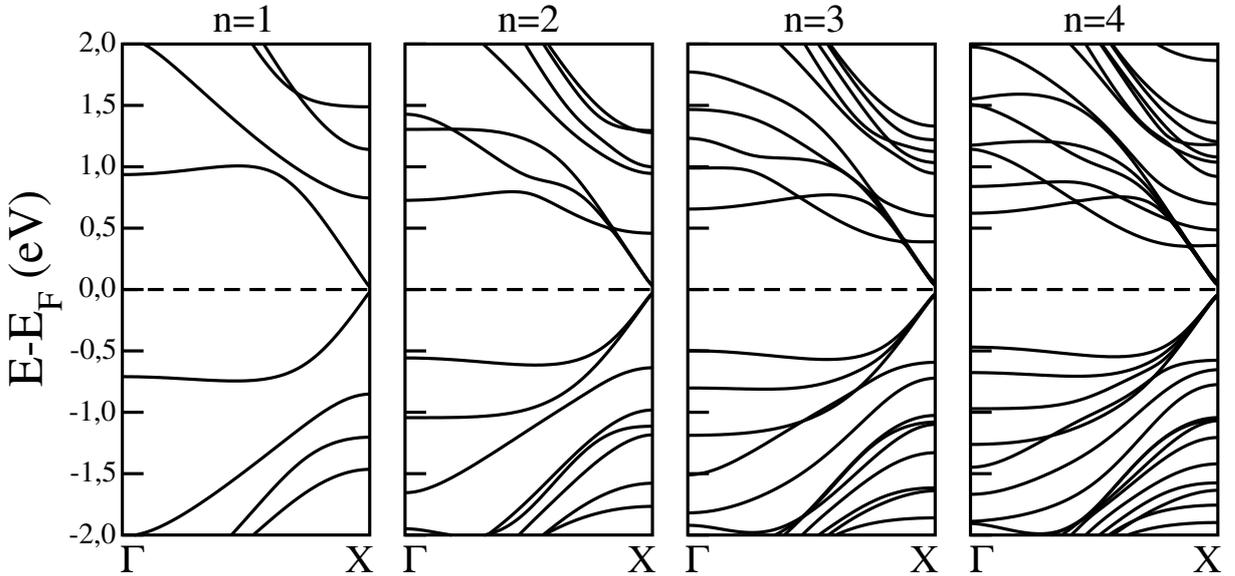


Figura 35 – Estrutura de bandas das nanofitas de *naphthylene- γ* do grupo γ -ANNR-*h*10 com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).

Para $n > 1$, as estruturas γ ANNR-*h*10 podem ser vistas como sistemas β ANNR-*h* ligados lateralmente, formando faixas de setores do tipo *graphenylene*. Esta junção lateral abre um *gap* eletrônico, uma vez que este sistema se aproxima do sistema 2D através do aumento da largura da fita. O *gap* eletrônico varia de 41 a 76 meV, quando a largura das fitas (n) vai de 2 a 4. Tanto o máximo valor da banda de valência (VBM) como o mínimo valor da banda de condução (CBM) encontram um conjunto de $n - 1$ outras bandas na borda da zona de Brillouin.

As Figuras 36(a) e 36(b) apresentam a densidade parcial de carga para o CBM e para o VBM, para a nanofita γ -ANNR-*h*10 com $n = 4$, respectivamente. A nanofita de largura $n = 4$ foi escolhida para ser um sistema representativo, neste caso, da família *h*10. Ambos os gráficos mostram um conjunto de estados *quasi*-1D ao longo da direção

periódica da nanofita e estão distribuídos sobre as linhas de decágonos. Este resultado é consistente com a quiralidade das γ ANNRs (ao longo da direção x do *naphthylene- γ*), que são similares aos estados de fronteira *quasi-1D* da estrutura bidimensional.

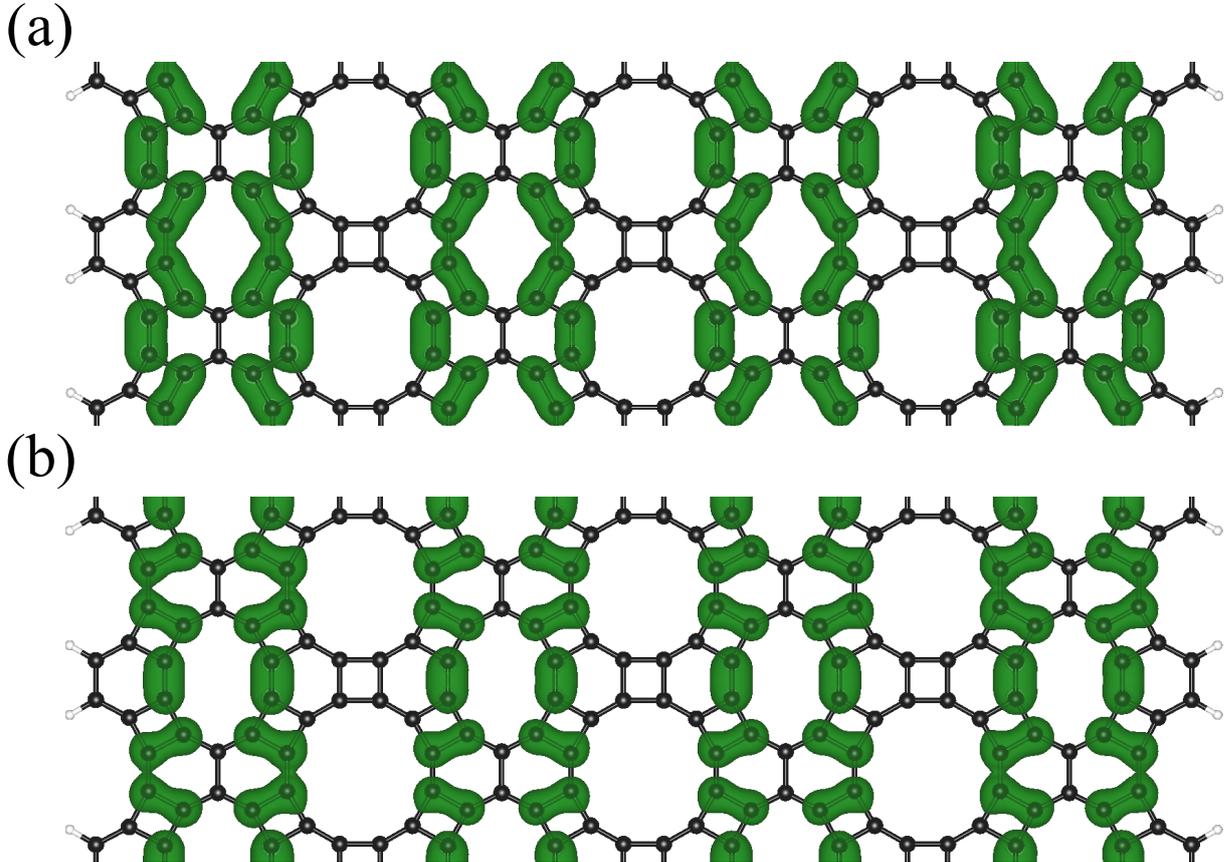


Figura 36 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ANNR- $h10$ com $n = 4$, respectivamente.

O padrão encontrado nas densidades parciais de carga do *naphthylene- γ* e das γ ANNR- $h10-n$ justifica a degenerescência em n , tanto para o CBM como para o VBM, visto que n é a quantidade de estados *quasi-1D* ajustados dentro da largura da nanofita. Ou seja, à medida que n aumenta, percebe-se um aumento proporcional de estados *quasi-1D*.

Outra característica apresentada pelos sistemas $h10$ está associada ao ponto Γ , onde as bandas de fronteira não estão localizadas simetricamente com relação à energia de Fermi. À medida em que a largura da fita aumenta, os estados se aproximam de E_F , seguindo um ritmo muito mais lento que no caso dos sistemas β ANNR- h [71].

A próxima família estudada foi a γ ANNR- $h12$. A Figura 37 apresenta a estrutura de bandas dos sistemas γ ANNR- $h12$ de largura $n = 1, 2, 3$ e 4 . Do ponto de vista da estrutura de bandas, as fitas desta família se assemelham bastante às da família γ ANNR- $h10$. A exceção está no caso onde $n = 1$, cujo *gap* eletrônico é da ordem de $0,88$ eV. Para

$n > 1$, o *gap* eletrônico das fitas dessa família cai rapidamente, aproximando-se de 0,12 eV, valor do *naphthylene- γ* 2D, como limite inferior. O sistema com $n = 1$ é semelhante à menor nanofita de *graphenylene* de borda *armchair*, conforme obtiveram Song e seus colaboradores [50].

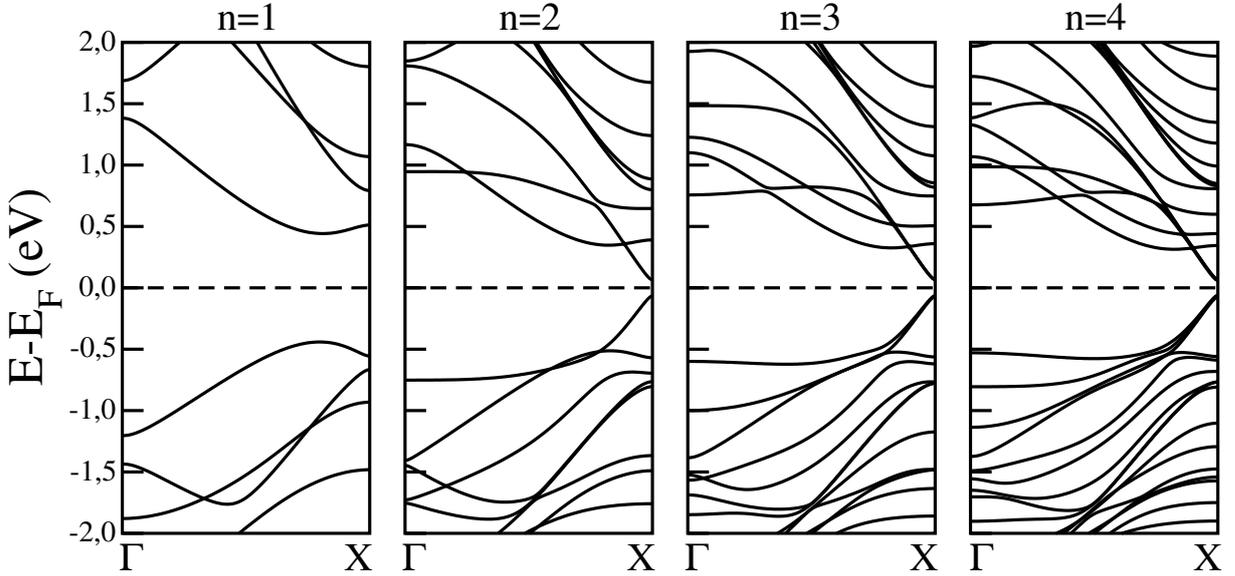


Figura 37 – Estrutura de bandas das nanofitas de *naphthylene- γ* do grupo γ -ANNR-*h12* com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).

Para as fitas com $n > 1$, ocorre o surgimento de linhas de decágonos ao longo da direção periódica, o que, gradualmente, reduz o *gap* eletrônico até o valor da estrutura 2D correspondente. Aqui, o CBM e o VBM são aproximadamente degenerados com ordem $n - 1$, assim como há $n - 1$ setores de *naphthylene- β* para um γ ANNR-*h12-n*.

Assim, como no caso da família *h10*, a densidade parcial de carga para o CBM e o VBM com $n = 4$ são apresentadas nas Figuras 38(a) e 38(b) e, mais uma vez, possuem os já vistos estados *quasi-1D*, similares aos encontrados no sistema 2D.

Contudo, neste caso, como há a presença de linhas de dodecágonos nas proximidades das bordas, a densidade parcial de carga das Figuras 38(a) e 38(b) estão mais distante das extremidades que no caso da família *h10*. Isso explica o porquê do *gap* eletrônico do sistema *h12* se aproximar rapidamente do valor do *gap* eletrônico do *naphthylene- γ* 2D, visto que a parte interna de um sistema de carbono sp^2 é mais estável no meio do que nas bordas.

Este particular distanciamento das bordas pelos estados de fronteira sugerem que os sistemas γ ANNR-*h12* podem ser menos sensíveis a modificações químicas em suas bordas como, por exemplo, defeitos [35], funcionalizações [153, 154], dopagem [155] e reconstruções [156, 157, 158].

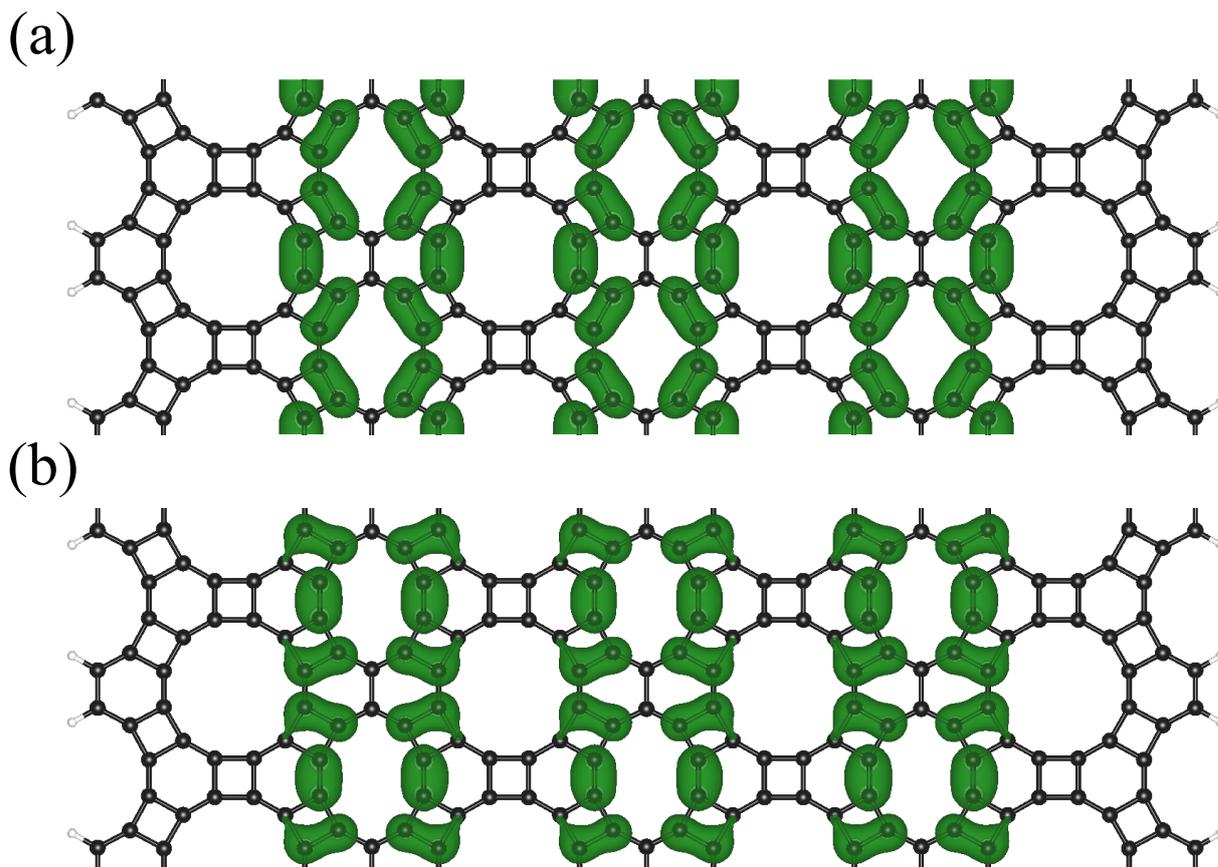


Figura 38 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ANNR-*h12* com $n = 4$, respectivamente.

4.5.2 Nanofitas de borda *zigzag*

As outras duas famílias de nanofitas de *naphthylene- γ* estudadas possuem borda *zigzag*. Os cálculos indicam que as famílias desse grupo, divididas entre si pelas geometrias de bordas *hh* e *hsh*, apresentam estruturas eletrônicas significativamente diferentes uma da outra.

A Figura 39 apresenta a estrutura de bandas dos sistemas γ ZNNR-*hh* de largura $n = 1, 2, 3$ e 4. Estes sistemas são semicondutores com *gap* eletrônico variando de 1,31 eV, para $n = 1$, até 0,64 eV, para $n = 4$. Enquanto o *gap* eletrônico dessa família de nanofitas também se aproxima gradualmente do valor referente ao respectivo sistema 2D para fitas mais largas, a variação do *gap* eletrônico com a largura é significativamente maior quando comparado com as famílias de borda *armchair*.

Vale ressaltar que a faixa de variação do *gap* eletrônico das γ ZNNR-*hh* é significativamente diferente da faixa de variação de todas as outras nanofitas estudadas, cujo *gap* eletrônico varia de 0,04 a 0,22 eV (exceto para a γ ANNR-*h12* com $n = 1$, cujo *gap* eletrônico é igual a 0,88 eV).

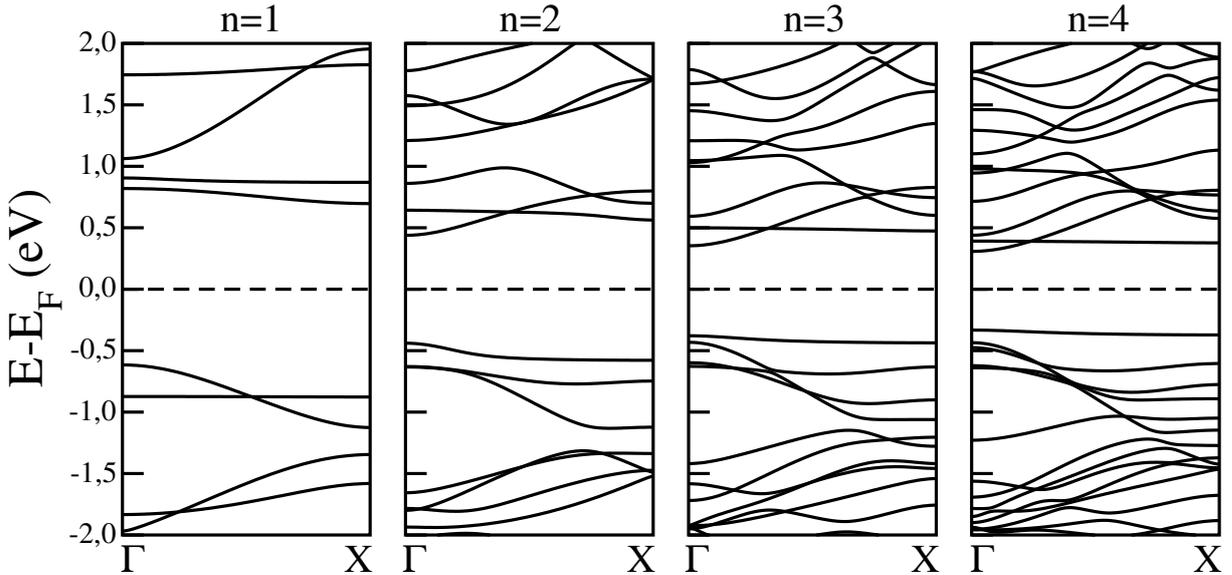


Figura 39 – Estrutura de bandas das nanofitas de *naphthylene- γ* do grupo γ -ZNNR-*hh* com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).

À medida que a largura das fitas aumenta, observa-se duas bandas de baixa dispersão próximas do nível de Fermi. As Figuras 40(a) e 40(b) apresentam a densidade parcial de carga para essas duas bandas, desocupada e ocupada, respectivamente, para o sistema com $n = 4$.

A distribuição espacial desses estados também apresenta linhas de estados *quasi*-1D similares aos encontrados no *naphthylene- γ* 2D. Contudo, devido ao fato da geometria da borda ser *zigzag*, eles, agora, estão distribuídos ao longo da direção ortogonal ao comprimento da fita.

Como as sucessivas nuvens *quasi*-1D da densidade parcial de carga ao longo da direção periódica não se sobrepõem, o sistema não apresenta estados deslocalizados estendidos ao longo do comprimento da fita, em concordância com a estreita largura de energia dessas bandas (i.e., seu caráter *quasi*-0D). Este caráter localizado também explica porque este sistema tem um *gap* eletrônico maior quando comparado com o caso *armchair*.

Em contraste com este caso, todas as estruturas da família γ ZNNR-*hsh* apresentam *gap* eletrônico estreito e indireto, com VBM localizado no ponto Γ e o CBM localizado no ponto X da zona de Brillouin.

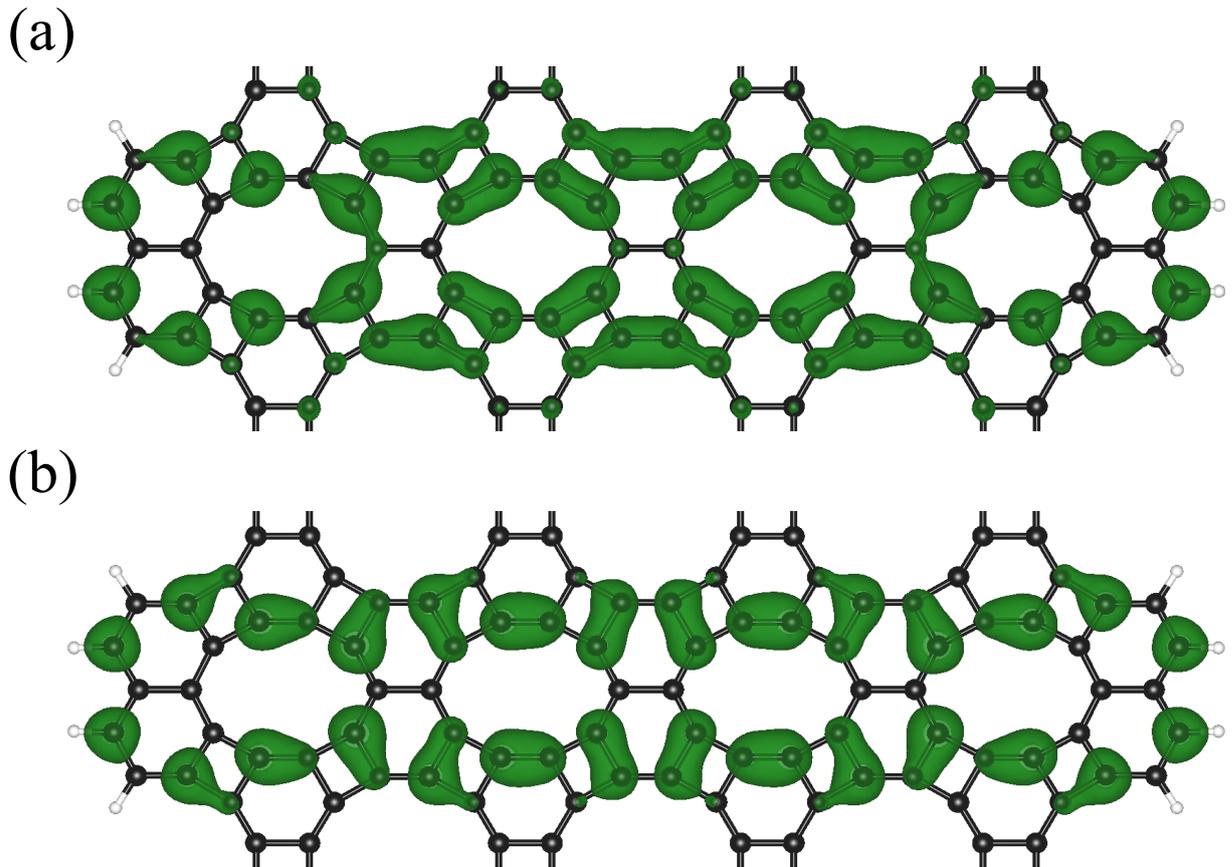


Figura 40 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ZNNR- hh com $n = 4$, respectivamente.

A Figura 41 mostra a estrutura de bandas dos sistemas γ ZNNR- hsh de largura $n = 1, 2, 3$ e 4 . O gap eletrônico dessa família inicia em $0,22$ eV, para $n = 1$, e decresce até $0,18$, para $n = 4$. Nas Figuras 42(a) e 42(b) é apresentada a densidade parcial de carga para o CBM e VBM para o sistema com $n = 4$, respectivamente.

É possível observar que a distribuição espacial desses estados é similar aos da família γ -ZNNR- hh com $n = 4$, isto é, estados *quasi*-1D espalhados ao longo da largura da fita. A diferença é encontrada nas bordas, onde a densidade parcial de carga une sucessivas porções desses estados *quasi*-1D ao longo do comprimento da fita. Esta conexão é feita através de um par de hexágonos ligados por um anel quadrado deformado (unidade hsh) nas bordas.

A deslocalização promovida por esses anéis quadrados nas bordas resulta em um gap eletrônico estreito para os sistemas hsh em comparação com os sistemas hh , bem como para as bandas de fronteira, que apresentam uma dispersão mais larga.

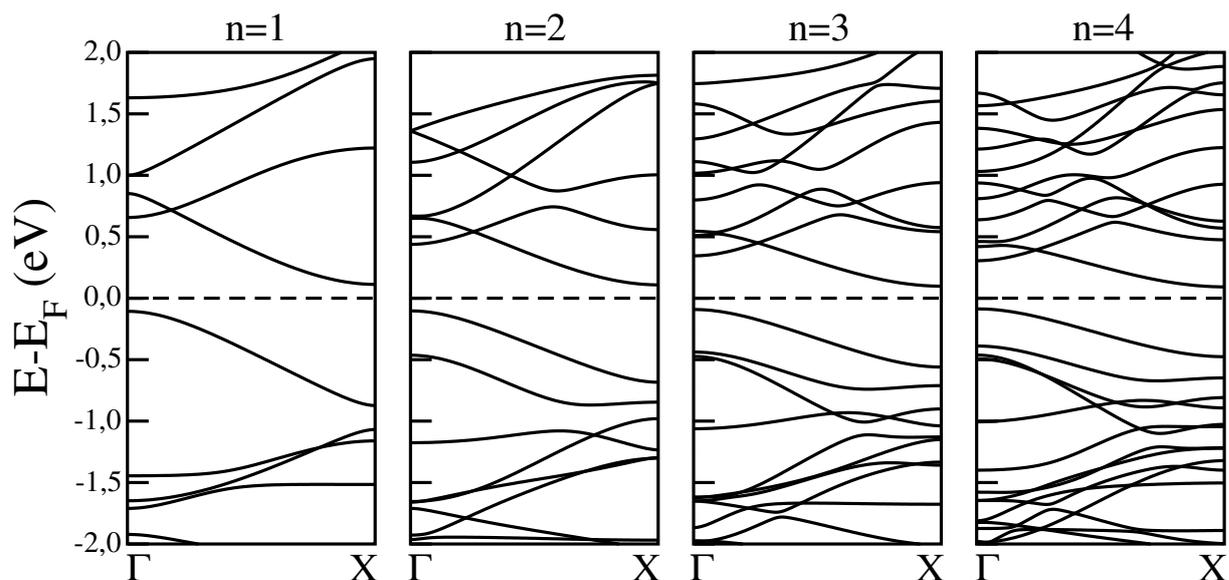


Figura 41 – Estrutura de bandas das nanofitas de *naphthylene- γ* do grupo γ -ZNNR-*hsh* com $n = 1, 2, 3$ e 4 (onde n representa a largura de cada sistema).

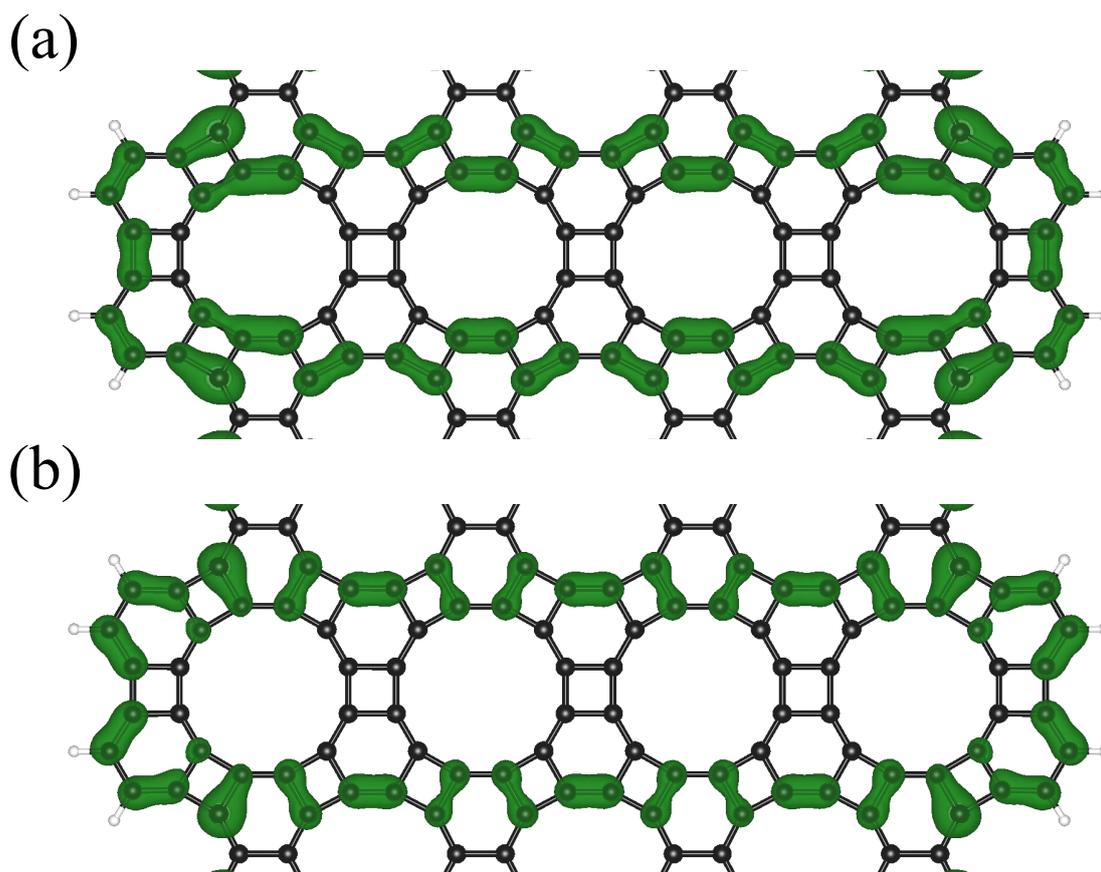


Figura 42 – Densidade parcial de carga localizada ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ da zona de Brillouin para as bandas. (a) e (b) representam o menor valor da banda de condução e o maior valor da banda de valência, para a nanofita γ -ZNNR-*hsh* com $n = 4$, respectivamente.

Analisando o comportamento do *gap* eletrônico de todas as famílias em função da largura de cada nanofita, é possível ter uma visão mais ampla do comportamento do *gap* eletrônico, bem como de sua comparação com a respectiva estrutura bidimensional, o *naphthylene- γ* 2D. A Figura 43 apresenta os *gaps* eletrônicos em função da largura dos sistemas γ -ANNR-*h10*, γ -ANNR-*h12*, γ -ZNNR-*hh* e γ -ZNNR-*hsh*, comparando-os com a estrutura *naphthylene- γ* .

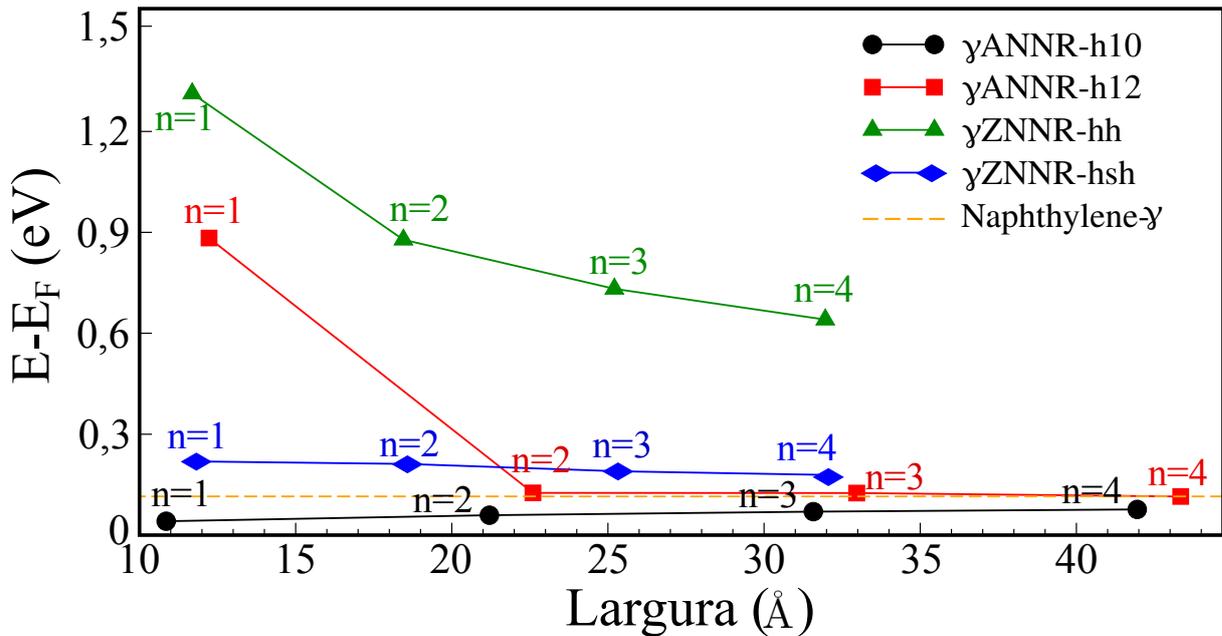


Figura 43 – *Gap* eletrônico em função da largura dos sistemas γ -ANNR-*h10* (círculos pretos), γ -ANNR-*h12* (quadrados vermelhos), γ -ZNNR-*hh* (triângulos verdes) e γ -ZNNR-*hsh* (losangos azuis), comparados com a estrutura *naphthylene- γ* (linha tracejada laranja).

Os *gaps* eletrônicos das fitas das famílias γ -ANNR-*h10* e γ -ZNNR-*hsh* possuem valores próximos aos do *naphthylene- γ* . Ambos sofrem uma variação de 0,04 eV, de $n = 1$ a $n = 4$. Quanto à família γ -ANNR-*h12*, a variação é de 0,01 eV, quando n vai de 2 a 4. Para $n = 1$, o valor do *gap* eletrônico é 0,88 eV, estando dentro do limite de variação da família γ -ZNNR-*hh*, que teve como valores máximo e mínimo 1,31 e 0,64 eV, respectivamente.

Por fim, é possível perceber que a estrutura eletrônica de bandas para os sistemas de borda *armchair* apresentam uma dispersão ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$ similar ao que é observado no sistema 2D. Essa característica se dá pela própria direção de obtenção dessas nanofitas, que resulta em uma periodicidade ao longo da direção x do sistema bidimensional.

Quanto aos sistemas de borda *zigzag*, o sistema *hh* possui um *gap* eletrônico que se aproxima do sistema 2D à medida que a largura da nanofita aumenta. Essa relação pode ser compreendida pelo fato da direção periódica dessa família estar relacionada com a direção y do sistema bidimensional. Já para o sistema *hsh*, o perfil das bandas e da

densidade parcial de carga é diferente, uma vez que traz características que não estão presentes no sistema 2D. Esse comportamento resulta da contribuição dos estados das bordas, que interligam sucessivos estados *quasi*-1D distribuídos ao longo da largura dessas nanofitas.

4.6 Sistemas híbridos

Com o intuito de obter uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas do *naphthylene- γ* e baseado na ideia de que esse sistema pode ser pensado como uma junção dos sistemas *graphenylene* e *naphthylene- β* , a estrutura eletrônica de um conjunto de estruturas híbridas foi estudada. Os sistemas em questão foram obtidos alternando setores de n unidades *graphenylene* e m unidades *naphthylene- β* , resultando em um sistema híbrido denominado $\{n, m\}$.

A Figura 44 apresenta o sistema $\{3,3\}$, para o qual se tem três linhas paralelas de dodecágonos seguidas por três linhas de decágonos e assim sucessivamente. A correspondente célula unitária está destacada pelo retângulo em verde. As linhas tracejadas em vermelho e as linhas tracejadas em azul representam o número de seções de *graphenylene* e *naphthylene- β* , respectivamente.

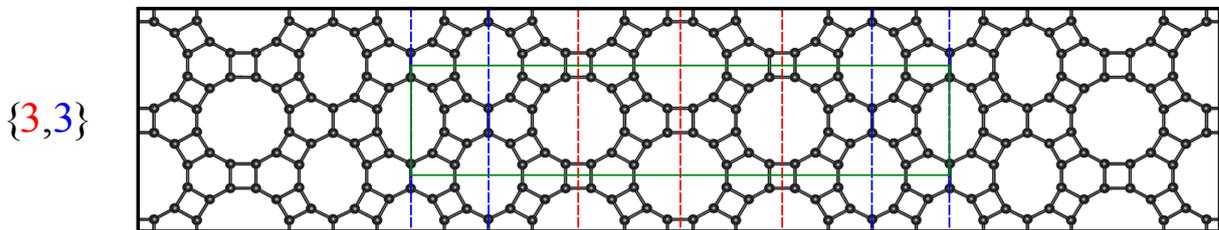


Figura 44 – Estrutura atômica híbrida $\{n, m\}$, com $n = m = 3$, onde n e m representam o número de seções de *graphenylene* (linhas tracejadas em vermelho) e *naphthylene- β* (linhas tracejadas em azul), respectivamente. O retângulo verde destaca a célula unitária deste sistema.

Uma característica intrínseca à proposta de construção desses sistemas híbridos, que se deu na forma de seções de *graphenylene* e *naphthylene- β* , é a obtenção de células convencionais retangulares, que são diferentes das células unitárias originais desses sistemas. Desse modo, cada estrutura eletrônica de bandas foi calculada sobre a célula convencional do respectivo sistema híbrido.

A Figura 45 apresenta a estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria para os sistemas $\{0,1\}$ e $\{1,0\}$, que correspondem ao *naphthylene- β* e ao *graphenylene*, respectivamente. Observe que $\{0,1\}$ e $\{1,0\}$ são, respectivamente, metálico e semicondutor, como reportado na literatura [50, 71]. O valor obtido para o *gap* eletrônico da estrutura de bandas da Figura 45 foi 0,089 eV.

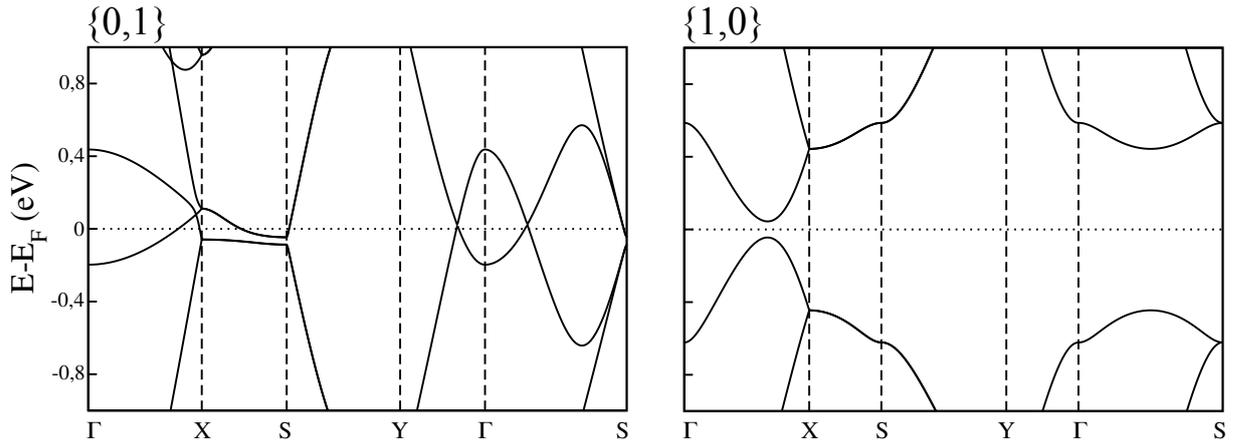


Figura 45 – Estrutura de bandas para os sistemas híbridos $\{0, 1\}$ e $\{1, 0\}$.

Song e colaboradores reportaram um *gap* eletrônico para o *graphenylene* igual a 0,025 eV [50], enquanto Koch e seus colaboradores obtiveram um valor um pouco maior, igual a 0,033 eV, utilizando o mesmo método e parametrização PBEsol [152], o que justifica a diferença com o resultado encontrado neste trabalho.

Em contrapartida, sabe-se que, em geral, a DFT tende a subestimar o valor do *gap* eletrônico. Nesse sentido, utilizando o método DFTB+ (do inglês *DFT-based tight-binding method*), Brunetto e seus colaboradores encontraram um valor igual a 0,8 eV [102]. Contudo, apesar dos valores diferentes, o caráter direto do *gap* foi mantido em todos os casos.

Para os outros sistemas $\{n, m\}$, a quebra no padrão de ressonância, como mostrado nos comprimentos de ligação da Figura 29(b), desempenha um importante papel nas propriedades eletrônicas, dados os diferentes comprimentos de ligação dos hexágonos que compõem os blocos P e N.

A Figura 46 apresenta a estrutura de bandas dos sistemas $\{1,1\}$ e $\{3,1\}$. O sistema $\{1,1\}$ corresponde ao próprio *naphthylene- γ* .

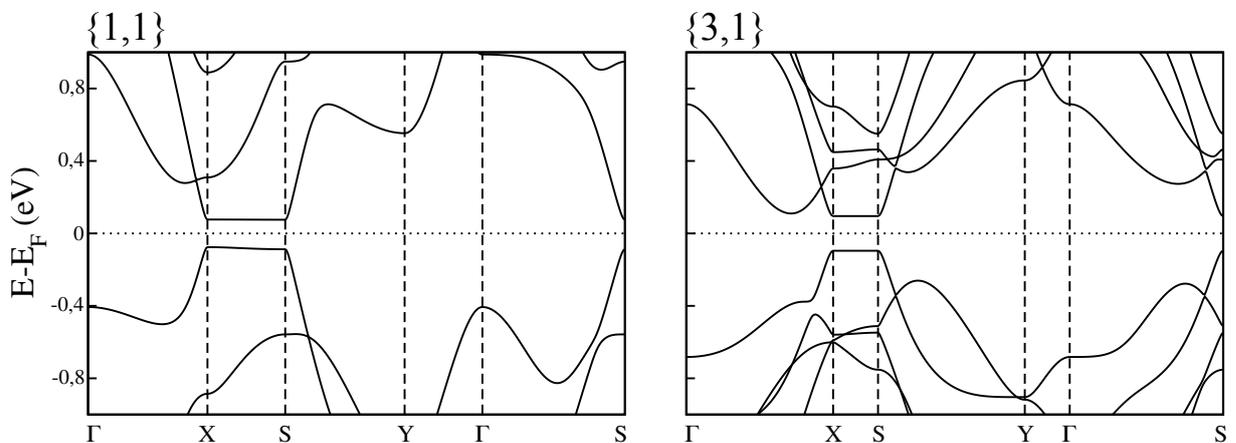


Figura 46 – Estrutura de bandas para os sistemas híbridos $\{1, 0\}$ e $\{3, 1\}$.

Analisando o caminho $X \rightarrow S$ da zona de Brillouin é possível observar o desenvolvimento do *gap* eletrônico do *naphthylene- γ* . Note que a inclusão de um largo setor de *graphenylene* preserva o caráter semicondutor do sistema, atuando como responsável por isolar as linhas de decágonos umas das outras, como mostra a estrutura de bandas $\{3,1\}$ da Figura 46.

De fato, a inclusão de setores adicionais de *graphenylene* aumenta a quantidade de blocos P no sistema, que são as unidades mais afetadas pela quebra de ressonância, conforme discutido na Seção 4.3. Consequentemente, o sistema $\{3,1\}$ tem um *gap* eletrônico de 0,15 eV, ligeiramente maior que o encontrado no *naphthylene- γ* , representado pelo sistema $\{1,1\}$ e discutido na Seção 4.4.

A Figura 47 apresenta a estrutura de bandas para os sistemas $\{1,3\}$ e $\{3,3\}$. Observa-se a partir da Figura 47 que o aumento de m , caracterizado pela inserção de duas linhas extras de decágonos, faz os estados eletrônicos desses setores se sobreporem e a dispersão deles aumenta ao longo do caminho $X \rightarrow S$, ocasionando um fechamento no *gap* eletrônico para o sistema $\{1,3\}$.

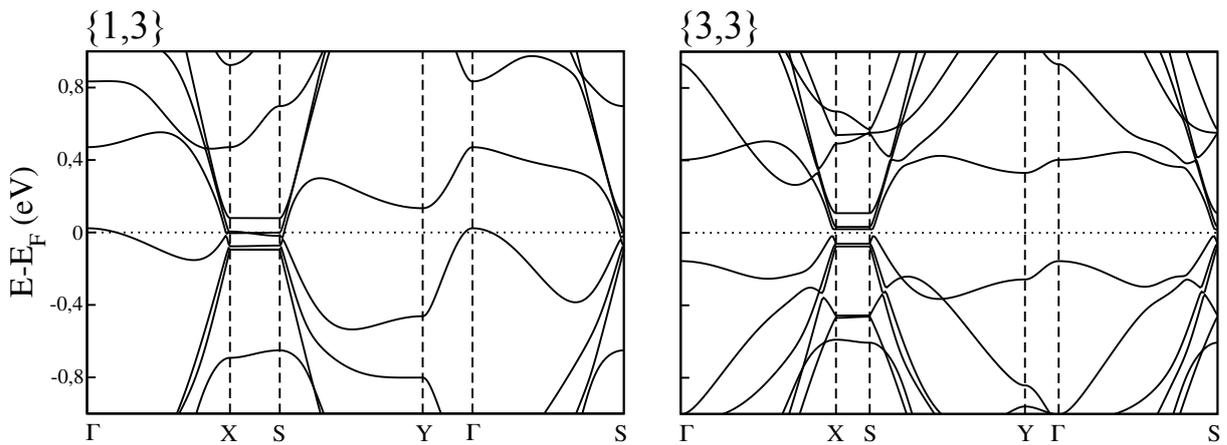


Figura 47 – Estrutura de bandas para os sistemas híbridos $\{1, 1\}$ e $\{3, 3\}$.

O aumento em m está associado a uma maior quantidade de blocos N, que geram um menor efeito na quebra da ressonância, quando comparado com os blocos P. Isso atenua a instabilidade de Peierls ², indicando que este mecanismo e sucessivos setores de *naphthylene- β* isolados uns dos outros são os responsáveis pela abertura no *gap* eletrônico do *naphthylene- γ* .

² A instabilidade de Peierls (ou distorção de Peierls, ou ainda transição de Peierls) consiste na distorção da rede cristalina, alterando a periodicidade e, em geral, abrindo um *gap* no espectro eletrônico, transformando um metal em um semicondutor. Devido a esse fenômeno, por exemplo, os átomos de carbono do poliacetileno unidos por ligações duplas ficam mais próximos entre si que os átomos de carbono unidos por ligações simples, dando origem a um *gap* eletrônico aproximadamente igual a 1,5 V [4].

5 Estruturas BCN e BN

Neste Capítulo, serão apresentadas estruturas híbridas bidimensionais construídas a partir da substituição dos átomos de C (carbono) por BN das unidades básicas P e N que dão origem à estrutura *naphthylene- γ* . Sistemas compostos por átomos de boro, carbono e nitrogênio são comumente chamados de estruturas BCN híbridas. As diferentes estruturas BCN híbridas serão analisadas a partir do aumento da concentração de heteroátomos, até o caso em que a concentração será 100 %, ou seja, uma estrutura completamente composta por BN também será estudada. Em seguida, serão analisadas as propriedades estruturais e eletrônicas, onde os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica serão discutidos, a fim de avaliar sua viabilidade para aplicações em nanoeletrônica.

5.1 Reconstrução de estruturas BCN híbridas bidimensionais

A Figura 48 ilustra a supercélula do *naphthylene- γ* , conforme discutido na Seção 4.1. Realizando substituições dos átomos de C por BN de acordo com as regiões destacadas em azul, foram construídas as estruturas BCN híbridas.

A partir de agora, visando tornar padrão a nomenclatura das estruturas estudadas, ela será chamada de γ -C. O sistema γ -C possui uma rede retangular, que combina tetragonos e hexágonos em sua composição, além de largos anéis com 10 (decágonos) e 12 (dodecágonos) átomos, e sua célula unitária contém 22 átomos, como destacado pelo retângulo vermelho na Figura 48. Além disso, seus parâmetros de rede otimizados são dados por $\mathbf{a}_1 = (l_x, 0)$ e $\mathbf{a}_2 = (0, l_y)$, onde $l_x = 6.75 \text{ \AA}$ e $l_y = 10.37 \text{ \AA}$.

A partir do sistema γ -C, foram propostas cinco estruturas BCN híbridas distintas. A construção dessas estruturas parte da substituição das unidades básicas fenil e naftil, que antes eram compostas por átomos de carbono, os quais serão substituídos por átomos de boro e nitrogênio. Tais unidades a serem substituídas estão destacadas pelas seções azuis na Figura 48, bem como indicadas suas respectivas células unitárias pelas setas azuis.

Os cinco sistemas que resultam dessas substituições serão chamados de γ -*h*, γ -*hh*, γ -*hsh*, γ -*hhsh* e γ -*hshsh*, baseados nos anéis hexagonais (*h*) e quadrados (*s*) utilizados na composição da parte BN dos respectivos sistemas.

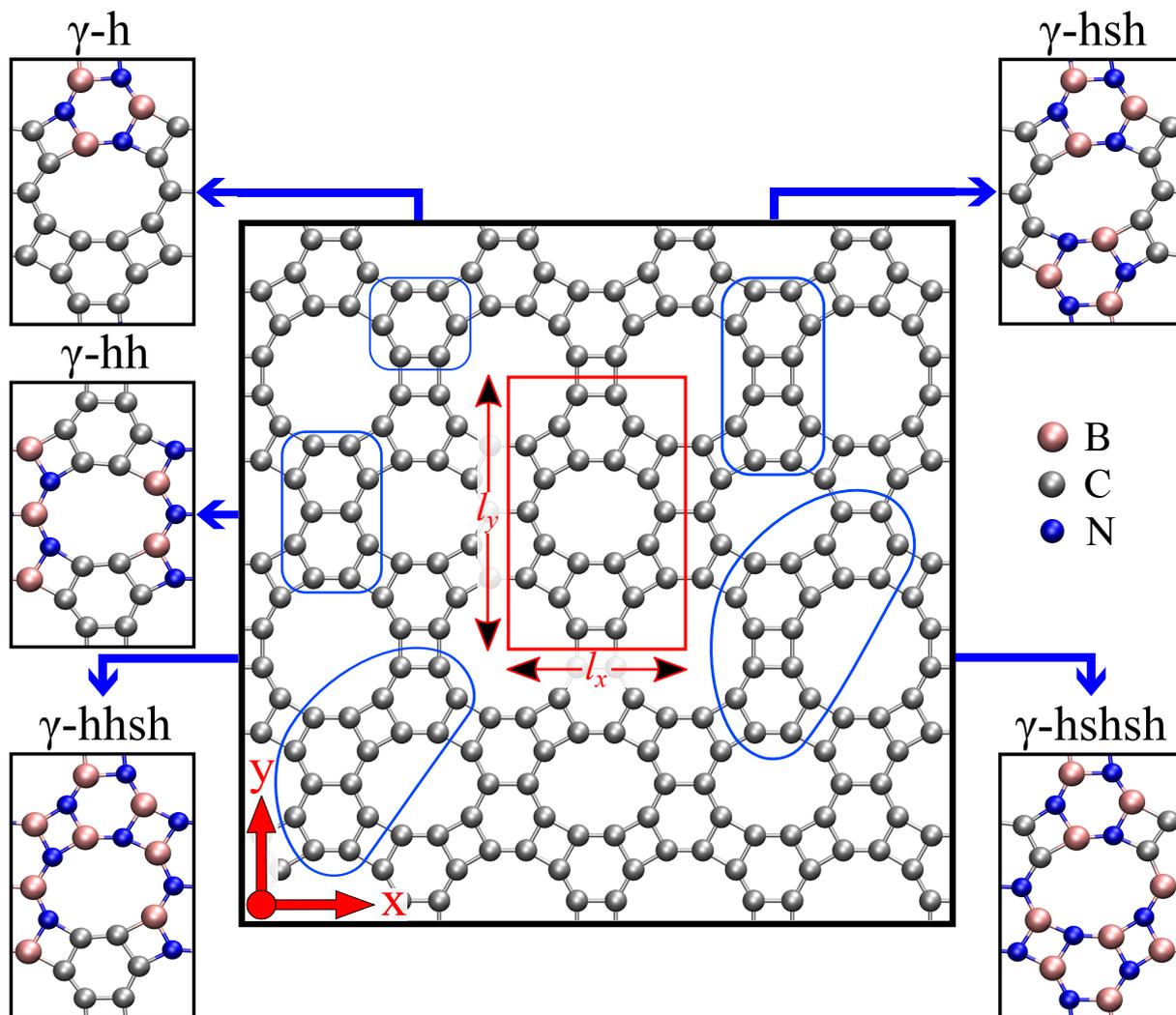


Figura 48 – Ilustração do sistema γ -C em sua versão com átomos de carbono, bem como de sua célula primitiva (retângulo vermelho) e parâmetros de rede l_x e l_y . As seções azuis destacam os sítios de carbono substituídos pelos átomos B e N na célula unitária do γ -C para formar os sistemas híbridos. As células unitárias dos respectivos sistemas híbridos são indicadas pelas setas azuis. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados pelas esferas cinza, rosa e azul, respectivamente.

Além das estruturas BCN híbridas, também foi estudada a estrutura formada apenas por átomos de BN, chamada de γ -BN, onde todos os átomos de carbono do γ -C foram substituídos por átomos de BN. Contudo, esse último sistema possui uma característica intrínseca, onde é inevitável a formação de um par de ligações erradas, sendo um B-B e outro N-N, no anel quadrado que interliga as unidades do tipo fenil na replicação da célula unitária na direção y .

A célula unitária do sistema γ -C contém apenas anéis com números pares de átomos. Essa configuração caracteriza o sistema como bipartido. Isso significa que seus átomos podem ser divididos em dois grupos, A e B, onde qualquer átomo do grupo A tem apenas

os primeiros vizinhos mais próximos em B, e vice-versa. Nesse sentido, uma estrutura composta apenas por átomos de boro e nitrogênio e livre de WBs deve ser possível de ser construída.

Através de uma simples análise é possível perceber que a bipartição não pode acomodar a substituição direta de C-para-BN para todos os seus 22 átomos na célula primitiva do γ -C, de modo a evitar a criação de WBs. Isso acontece devido à localização dos átomos B e N na subrede nos dois blocos do tipo fenil da célula, os quais não estão invertidos um com relação ao outro, resultando em ligações erradas na extremidade entre células vizinhas. Esse cenário é ilustrado na Figura 49(a).

Por outro lado, a bipartição pode acomodar a substituição proposta em uma célula convencional, duplicada ao longo da direção y em relação à célula primitiva. Nessa nova configuração, os dois pares de unidades fenil dentro da célula alternam suas distribuições de BN em relação a outra, obedecendo a hierarquia da bipartição, resultando em um sistema sem WBs, conforme ilustrado na Figura 49(b). Esse sistema será denominado como γ -BN (II), enquanto que o sistema da Figura 49(a) será chamado de γ -BN (I).

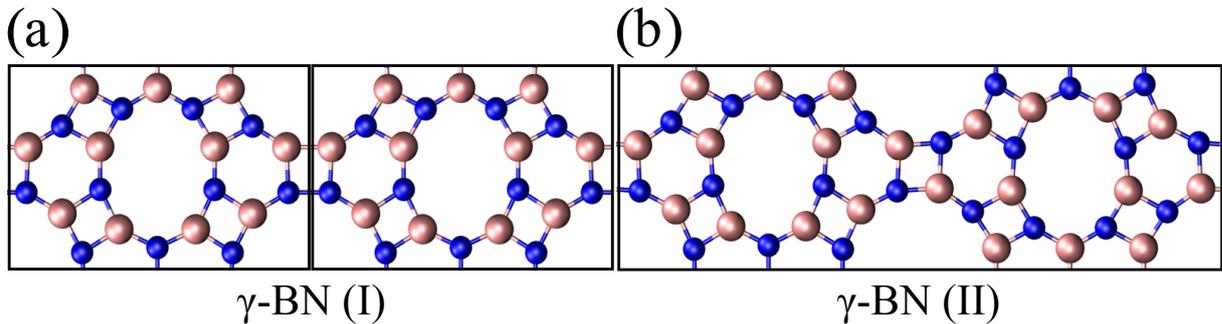


Figura 49 – Representação (a) de duas células unitárias do γ -BN (I) vizinhas e (b) uma célula convencional do γ -BN (II).

De um ponto de vista fundamental, esses sistemas são diferentes do sistema phaBN estudado por Pontes e seus colaboradores [100], no qual a presença de WBs é inevitável, dada a presença de anéis com número ímpar de átomos. Por outro lado, o sistema γ -C, em sua versão BN, pode ser construído com ou sem a presença de ligações erradas. Essa característica favorece o ajuste de suas propriedades eletrônicas, visto que é esperado que o sistema BN sem ligações erradas apresente um *gap* eletrônico maior.

5.2 Estabilidade dinâmica dos sistemas bidimensionais

A estabilidade relativa para os diferentes sistemas estudados foi computada através da energia de formação por átomo (E_{form}), conforme a equação

$$E_{form} = \frac{E_{total} - n_B\mu_B - n_C\mu_C - n_N\mu_N}{n_B + n_C + n_N}, \quad (5.1)$$

onde E_{total} é a energia total para cada sistema estudado; n_B , n_C e n_N é o número de átomos de B, C e N dentro da célula unitária; e μ_B , μ_C e μ_N são os seus respectivos potenciais químicos.

O potencial químico do carbono, μ_C , foi obtido diretamente da energia total por átomo do grafeno. Como em todos os sistemas estudados o número de átomos de boro foi igual ao de nitrogênio ($n_B = n_N$), foi utilizada a soma dos potenciais químicos dos dois ($\mu_B + \mu_N$), obtida a partir da energia total por par de BN do nitreto de boro hexagonal. Considerando estes sistemas hexagonais como referência, a energia de formação para as estruturas compostas por carbono γ -C, *graphenylene* e *biphenylene*, bem como compostas por BN, como γ -BN (I), γ -BN (II), IGP e *biphenylene*-BN foram calculadas. Os valores da energia de formação e do *gap* eletrônico para cada um desses sistemas são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Energia de formação (E_{form}) e *gap* eletrônico para os sistemas estudados e compostos por carbono (painel esquerdo), bem como por BN (painel direito).

Sistema	E_{form} (eV)	<i>gap</i> (eV)	Sistema	E_{form} (eV)	<i>gap</i> (eV)
<i>graphenylene</i>	0,67	0,09	IGP	0,45	4,00
γ -C	0,61	0,12	γ -BN (I)	0,61	2,84
			γ -BN (II)	0,41	3,83
<i>biphenylene</i>	0,48	0,00	<i>biphenylene</i> -BN	0,31	3,09
grafeno	0,00	0,00	<i>h</i> BN	0,00	4,57

A energia de formação do sistema γ -C é 0,61 eV (0 % de concentração de BN), enquanto que os valores dessa energia para as configurações γ -BN (I) and γ -BN (II) (100 % de concentração de BN) foram iguais a 0,61 eV e 0,41 eV, respetivamente. Os valores obtidos para a E_{form} indicam que, energeticamente, o sistema γ -BN (II) se aproxima mais do *h*BN que o sistema γ -BN (I), bem como também mais que o sistema γ -C do grafeno. Por outro lado, os sistemas γ -C e γ -BN (I) possuem energia de formação semelhantes, apesar do fato da estrutura em BN possuir ligações erradas (WBs). Essa característica indica que eles possuem estabilidade relativa similar ao grafeno e ao *h*BN, respetivamente.

Utilizando a mesma metodologia e os mesmos parâmetros de cálculo usados para os sistemas γ aqui apresentados, os sistemas *biphenylene* e *graphenylene* também tiveram suas energias de formação computadas, tanto para as versões compostas por carbono, quanto por nitreto de boro.

Para o *biphenylene* composto por carbono e por BN foram obtidos os valores 0,48 e 0,31 eV, respectivamente. Comparando estes valores com os que foram obtidos para o γ -C e o γ -BN (II), observa-se que as duas composições para o *biphenylene* possuem estabilidade mais próxima do grafeno e do hBN, respectivamente, que os sistemas γ . Por outro lado, para o *graphenylene* e para o IGP foram obtidos os valores 0,67 e 0,45 eV, respectivamente. Estes resultados sugerem que esses dois sistemas são energeticamente menos estáveis que os sistemas γ -C e o γ -BN (II) estudados aqui.

Os sistemas γ compostos por carbono e nitreto de boro de menor energia obtidos foram, respectivamente, o γ -C e o γ -BN (II). Estes podem ser considerados como referências para o cálculo da energia de formação (E_{form}) dos sistemas BCN híbridos, com o objetivo de avaliar a estabilidade relativa destes, ou seja $E_{form}^{\gamma-C} = E_{form}^{\gamma-BN(II)} = 0$. Dessa forma, pode-se utilizar a Equação 5.1, contudo, os novos potenciais químicos são calculados considerando os sistemas γ mais estáveis, ao invés dos sistemas C e BN hexagonais, como mostra a Figura 50.

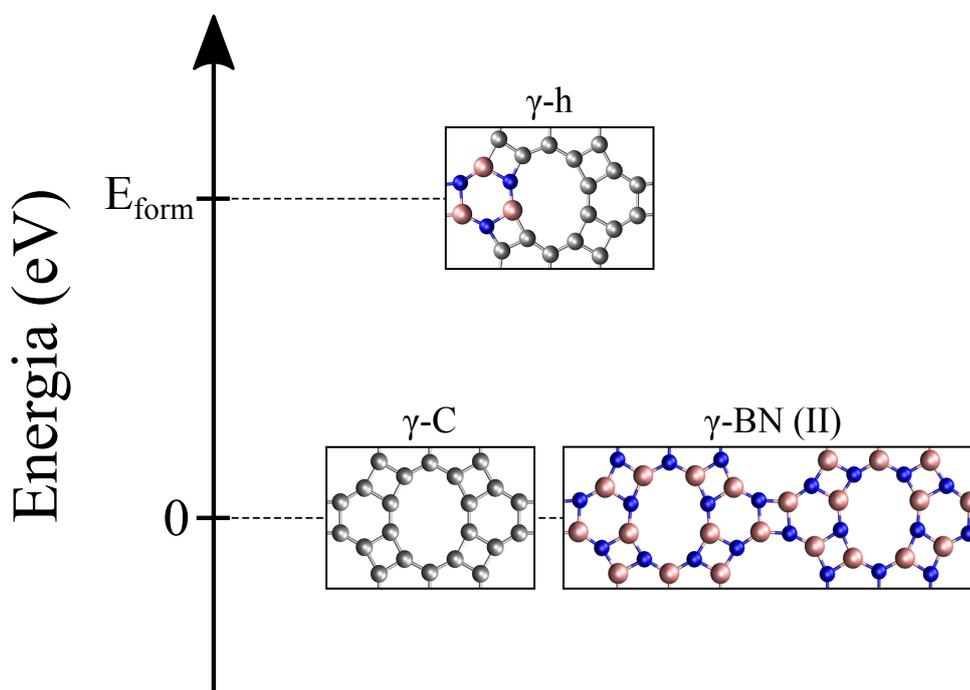


Figura 50 – Ilustração dos sistemas γ -C e γ -BN (II) como referências para o cálculo da energia de formação (E_{form}) dos sistemas γ -BCN híbridos.

Na Tabela 2 são apresentados os valores para a concentração de BN (contabilizada como percentual de átomos), para a energia de formação e para o *gap* eletrônico, seguido das respectivas posições para o VBM e para o CBM sobre a BZ para cada um dos sistemas γ -BCN híbridos estudados.

Tabela 2 – Concentração de BN (em percentual de átomos), energia de formação (E_{form}), gap eletrônico, bem como as posições do máximo valor da banda de valência (VBM) e do mínimo valor da banda de condução (CBM) sobre a BZ para os sistemas estudados.

Sistema	%BN	E_{form} (eV)	gap (eV)	VBM	CBM
γ - h	27	0,11	0,47	X	S
γ - hh	45	0,15	1,35	Γ	X
γ -10	45	0,21	0,35	S	X
γ - hsh	54	0,13	0,75	S	X
γ -12	54	0,19	1,06	S	X
γ - $hhsh$	73	0,13	1,87	Γ	X
γ - $hshsh$	82	0,14	0,99	S	X

Para as estruturas estudadas cuja concentração de BN esteve entre 0 e 100 %, observou-se que E_{form} não variou monotonicamente. Isso decorre dos diferentes conjuntos de ligações (C-C, B-N e C-para-BN) presentes nesses sistemas, que resulta em distintas configurações, onde suas redes cristalinas estão deformadas em relação aos sistemas altamente ordenados, como γ -C e γ -BN (II). Comportamento semelhante foi observado nos sistemas híbridos denominados de phaCBNS [113].

Visando ter uma melhor compreensão estrutural dos sistemas estudados, alguns deles, em diferentes concentrações de BN, foram escolhidos e tiveram a estabilidade dinâmica avaliada. Os sistemas escolhidos foram γ - h , γ -12 (essa estrutura será descrita na próxima Seção), γ - $hhsh$ e γ -BN (I). Embora tenha sido reportado na literatura que algumas estruturas BCN bidimensionais compostas por anéis de 4, 6, 8 e 10 átomos não são dinamicamente estáveis [111], os sistemas γ híbridos e o sistema BN (I) se mostraram dinamicamente estáveis, uma vez que modos imaginários não foram encontrados, o que é convencionalmente representado por frequências negativas.

Para esses sistemas foram construídas novas supercélulas $3 \times 3 \times 1$ e calculadas as estruturas de bandas de fônons. Para a realização desses cálculos, foi aplicado o método de deslocamento finito, implementado no utilitário Vibra, do pacote SIESTA [142]. As correspondentes estruturas de bandas são apresentadas ao longo das linhas de alta simetria da BZ na Figura 51.

Além dos cálculos de dispersão de fônons, testes de corrugação foram realizados para todos os sistemas, visto que algumas estruturas BCN híbridas formadas a partir do *graphenylene* apresentam ondulações [111]. Para realizar o teste de corrugação foram adotados os seguintes passos. Primeiro, de posse da estrutura planar completamente relaxada foram promovidos deslocamentos perpendiculares ao plano da camada e aleatórios para todos os átomos do sistema. Em seguida, foi realizado um novo procedimento de otimização. Em todos os casos, os sistemas retornaram para a configuração planar inicial. Todos os sistemas estudados foram observados como planares.

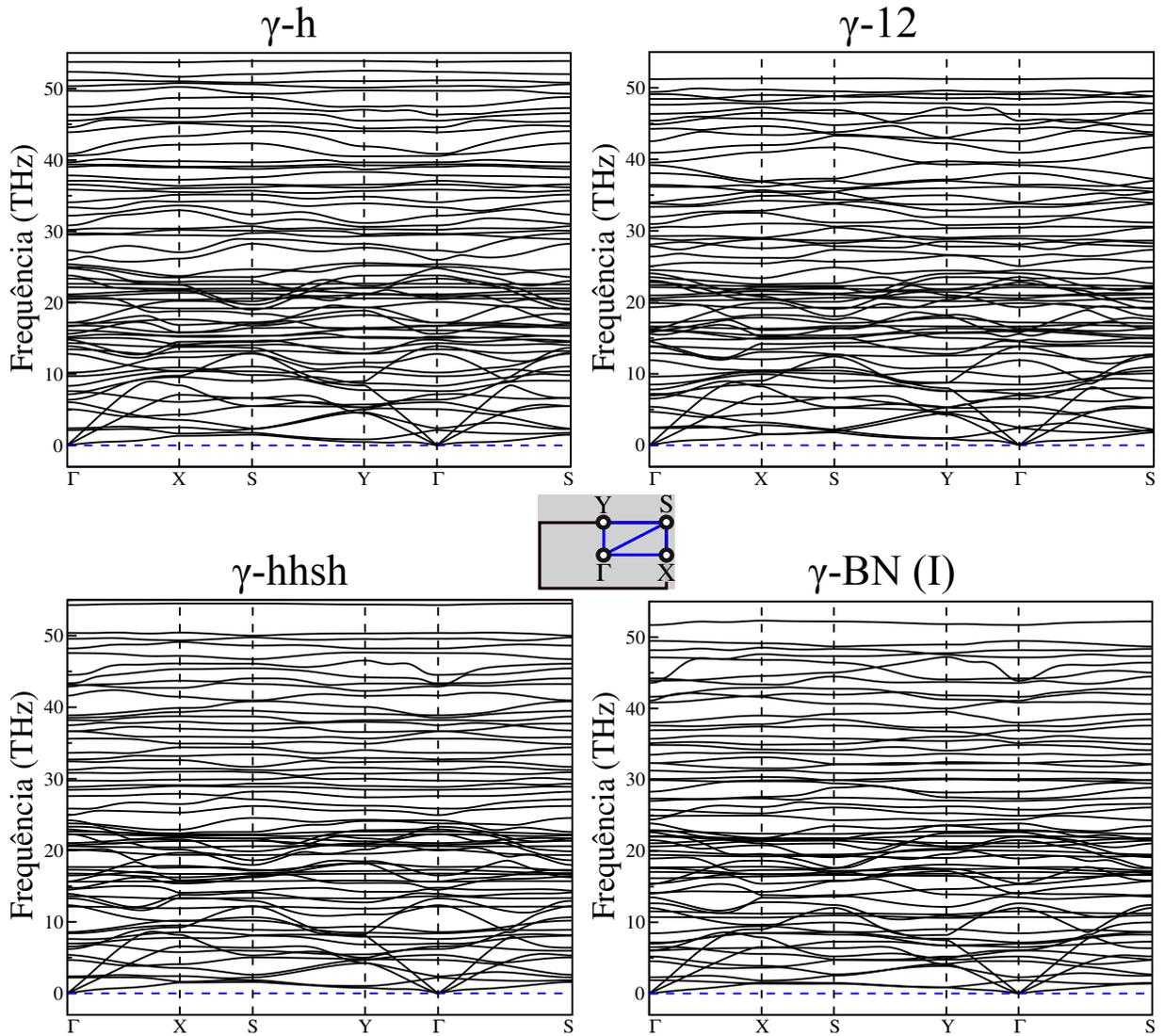


Figura 51 – Dispersão de fônons dos pontos de alta simetria Γ , X, S, Y, Γ e S ao longo da Zona de Brillouin para os sistemas γ -h, γ -h12, γ -hhsh e γ -BN (I).

5.3 Propriedades eletrônicas dos sistemas híbridos

A estrutura eletrônica dos sistemas BCN e BN também foi estudada. Inicialmente, os sistemas foram analisados em termos da estrutura de bandas e da densidade de estados projetada (do inglês *Projected Density of States* - PDOS). A Figura 52 apresenta as estruturas de bandas para o sistema γ -C, para os cinco sistemas híbridos BCN e para os dois sistemas γ -BN, ao longo das linhas de alta simetria (Γ -X-S-Y- Γ -S) da BZ, seguido de suas respectivas PDOS.

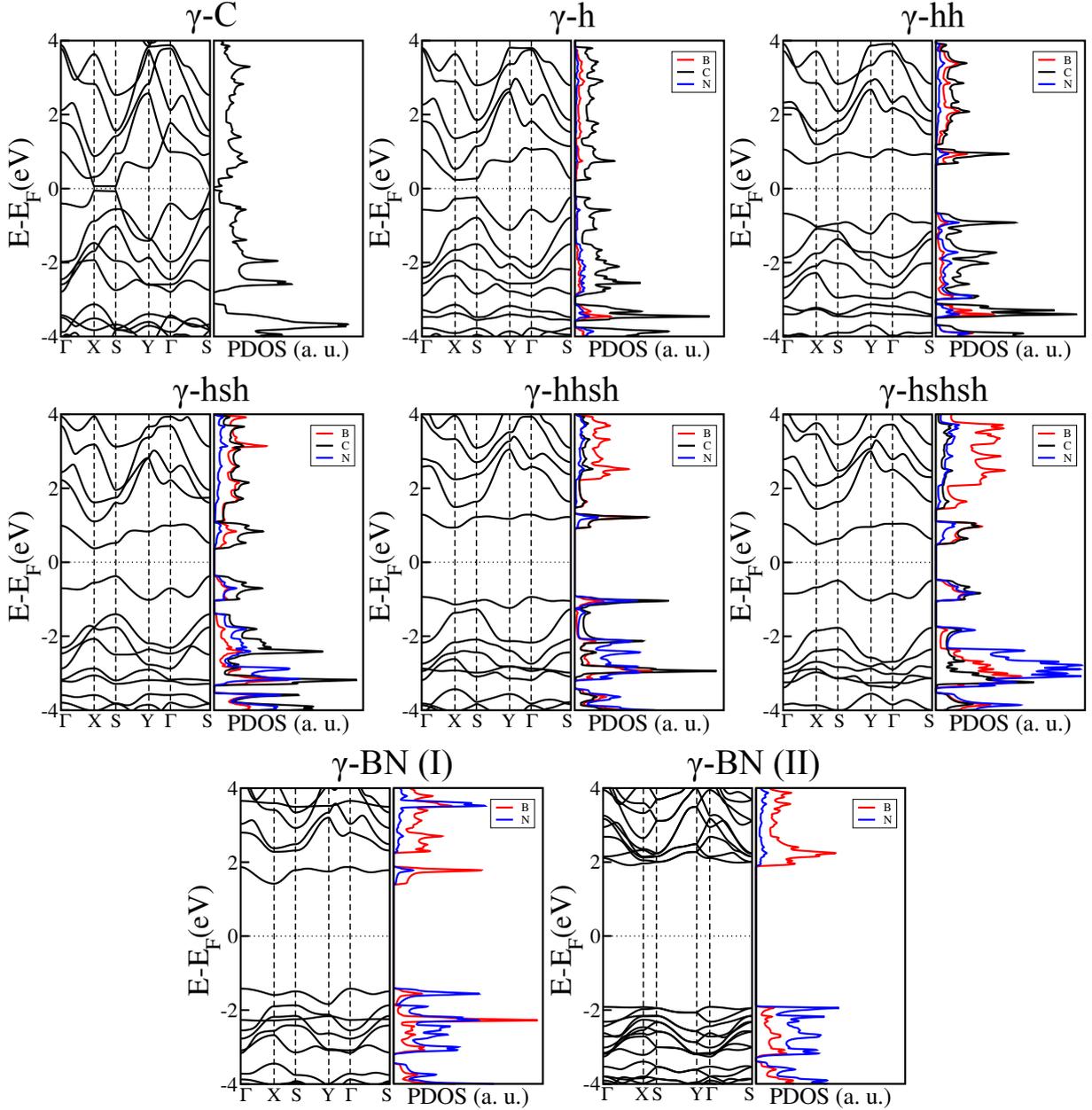


Figura 52 – Estrutura de bandas para os sistemas γ -C, os cinco sistemas híbridos BCN e os dois sistemas γ -BN, ao longo das linhas de alta simetria (Γ -X-S-Y- Γ -S) da zona de Brillouin (BZ), seguidas de suas respectivas PDOS.

Sistemas híbridos BCN e sistemas BN podem apresentar *gap* eletrônico direto ou indireto, segundo a literatura [97, 110, 111, 100, 99, 159]. Diversas mudanças são observadas nas estruturas de bandas da Figura 52, quando se compara os casos γ -C com os casos em que a concentração de BN aumenta. Para o caso γ -C, observa-se que os níveis de energia tanto para o máximo valor da banda de valência quanto para o mínimo valor da banda de condução estão localizados ao longo do caminho de alta simetria $X - S$ do espaço recíproco, com um *gap* eletrônico de aproximadamente 0,12 eV.

Quanto ao sistema γ -h, enquanto que a localização dos valores para o CBM e o VBM permanecem sobre o caminho $X - S$, o *gap* eletrônico aumenta para 0,47 eV. O

sistema γ -*h* é o que possui a menor concentração de BN dentre todos os sistemas híbridos estudados, sendo igual a 27 %, bem como o seu *gap* eletrônico é o que mais se aproxima do γ -C. A similaridade entre o *gap* eletrônico dessas duas estruturas (γ -C e γ -*h*) pode ser entendida através da distribuição espacial de seus estados de fronteira. Mas não só desses dois sistemas, mas de todas as estruturas estudadas, visto que dependendo da unidade a ser substituída pelos átomos de BN o *gap* eletrônico sofreu diferentes variações.

Com o objetivo de compreender mais a fundo o comportamento do *gap* eletrônico, a densidade parcial de carga foi calculada para a energia dos níveis CBM e VBM para todos os sistemas estudados. A Figura 53 mostra a densidade parcial de carga para os sistemas γ -C e γ -*h*. Na imagem, é possível observar que as nuvens eletrônicas para o CBM e o VBM do sistema γ -*h* são muito parecidas com a do sistema γ -C, visto que, em sua maioria, estão distribuídas sobre os setores do tipo naftil, bem como sobre os setores que os interconectam, os quais compõem os anéis de 10 átomos.

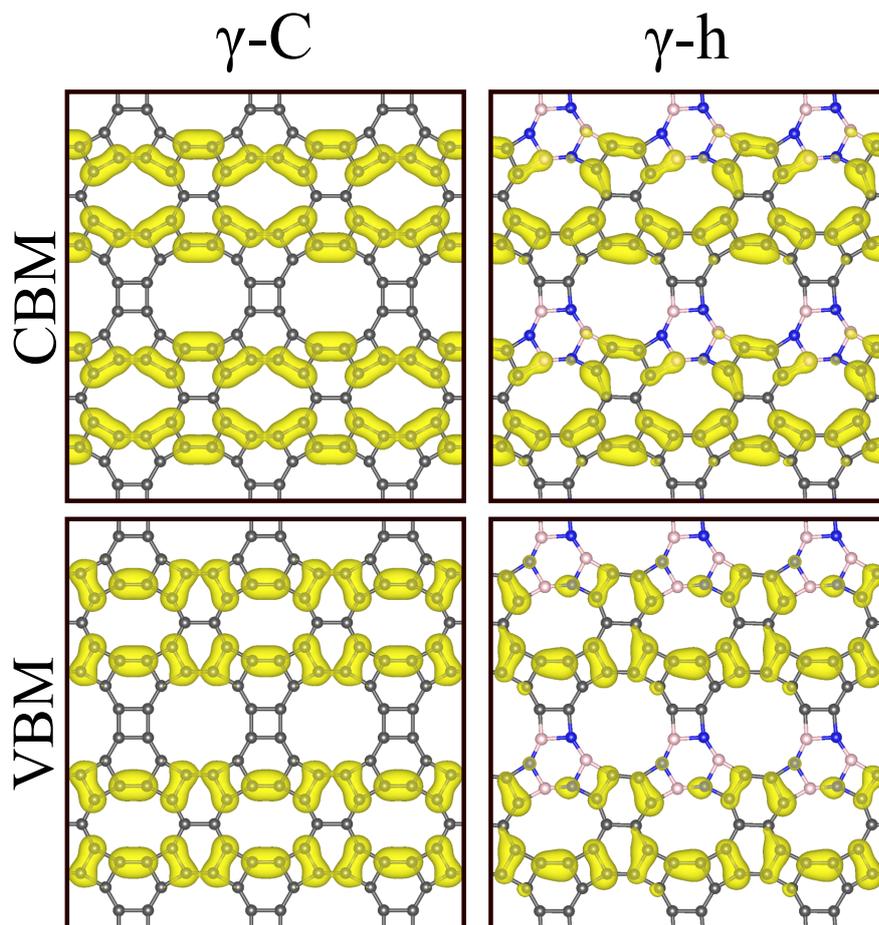


Figura 53 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -C e γ -*h*.

Como é possível observar na Figura 53, a região fenil do γ -C tem uma pequena contribuição nos estados de menor energia do sistema, de forma que é esperado que a substituição dessa região por átomos de BN exerça um menor impacto em suas propriedades

eletrônicas, se comparado aos outros sistemas BCN e BN. À medida que a concentração de BN é aumentada, observa-se que os níveis de dispersão linear para o CBM e o VBM ao longo da direção $S - X$ desaparecem e os valores do *gap* eletrônico mudam drasticamente. Além disso, comparando o *gap* eletrônico dos sistemas híbridos BCN com o γ -C, percebe-se que, a medida em que a concentração de BN aumenta, o *gap* eletrônico fica cada vez maior, contudo, essa relação não ocorre de forma linear.

Outros dois sistemas estudados foram os γ -hh e γ -hsh. No primeiro, a substituição por BN contempla a unidade naftil, enquanto que, no segundo, contempla as duas unidades fenil da célula unitária, que são interligadas por um quadrado, por isso o índice s . Embora este último sistema possua uma maior concentração de BN, era esperado que o sistema γ -hsh tivesse uma estrutura eletrônica próxima do sistema γ -C perto do nível de Fermi e um *gap* eletrônico menor, se comparado ao sistema γ -hh. Isso ocorre por conta dos átomos de boro e nitrogênio estarem inseridos no setor naftil do sistema γ -hh, promovendo um grande impacto nos níveis de fronteira, como pode ser visto tanto pela PDOS da Figura 52, que mostra uma grande contribuição dos átomos de carbono, quanto pela distribuição parcial de carga da Figura 54.

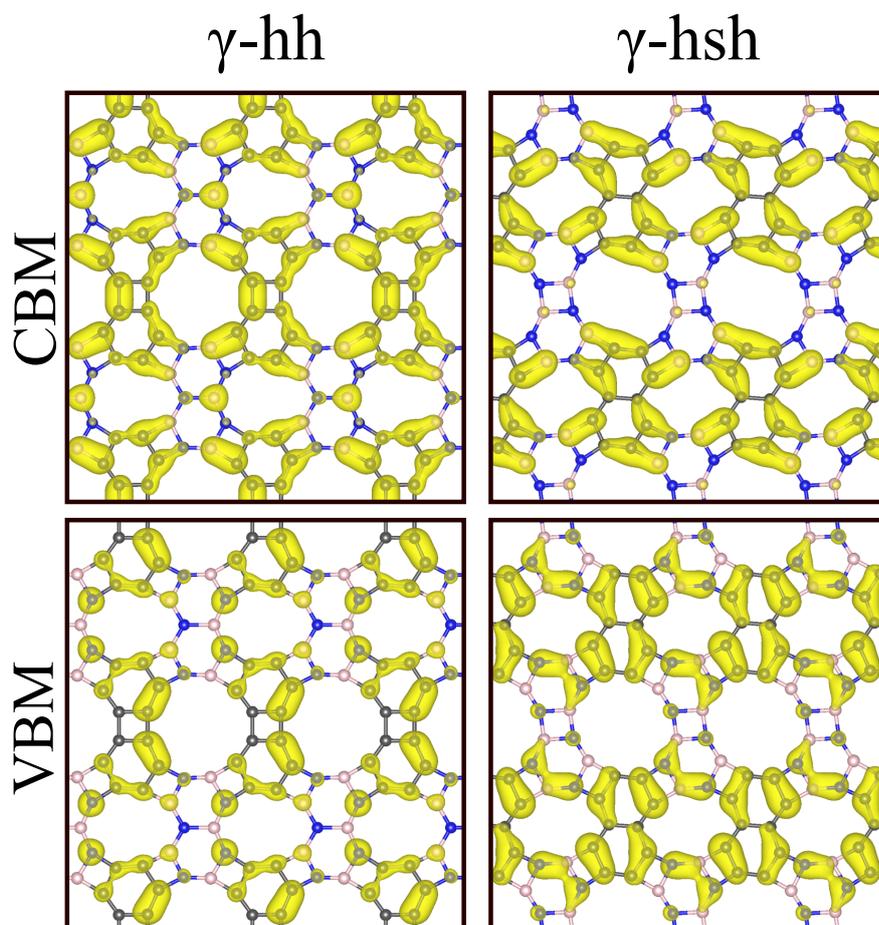


Figura 54 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -hh e γ -hsh.

Analisando a distribuição parcial de carga para o CBM e VBM, percebe-se, para o sistema γ -*hsh*, que o mesmo apresenta uma contribuição muito pequena ao longo da linha que passa pelos centros dos anéis com 12 átomos, o que é consistente com o que é visto para o sistema γ -C, corroborando a afirmação anterior. Em contrapartida, o sistema γ -*hh* tem estados de fronteira com perfil significativamente diferente, se comparado ao caso γ -C, visto que o VBM e o CBM se distribuem pelos anéis de 12 átomos. Esse comportamento corrobora o fato de que o sistema γ -*hh* tem um *gap* eletrônico maior, quando comparado ao sistema γ -*hsh* e, principalmente, ao sistema γ -C.

Outros dois sistemas estudados foram o γ -*hshsh* e o γ -*hhsh*. Semelhantemente, embora o sistema γ -*hshsh* tenha uma maior concentração de BN que o sistema γ -*hhsh*, seus átomos de BN foram inseridos nas duas unidades fenil e na metade da unidade naftil, resultando em três hexágonos interligados por dois quadrados. Em contrapartida, no sistema γ -*hhsh*, a substituição por BN se deu sobre uma unidade fenil e toda a unidade naftil, originando um quadrado entre as unidade P e N, resultando em um *gap* eletrônico maior para esta última estrutura. Essa afirmação também é sustentada através da análise das nuvens eletrônicas para os estados CBM e VBM, como mostra a Figura 55.

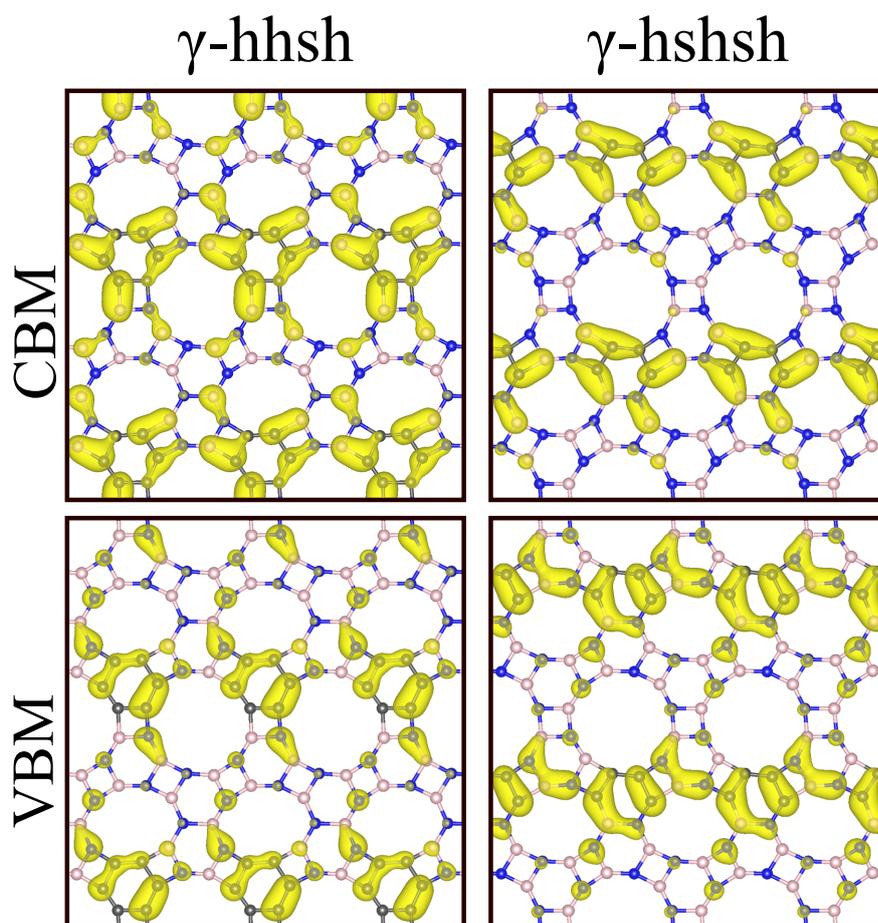


Figura 55 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -*hhsh* e γ -*hshsh*.

Esses estados possuem baixa amplitude sobre os tetrágonos que conectam os anéis de 12 átomos na estrutura γ -*hshsh*, similar ao que foi visto para a configuração γ -C. Por outro lado, os estados CBM e VBM do sistema γ -*hhsh* se espalham significativamente sobre os tetrágonos, apresentando uma configuração muito diferente dos sistemas γ -C e γ -*hshsh*, o que é consistente com um *gap* eletrônico maior. Esta análise é também confirmada pelas PDOS da Figura 52 para esses sistemas, que mostra que os estados próximos do nível de Fermi para o sistema γ -*hhsh* dependem de B e C para o CBM e de N e C para o VBM, enquanto que para o sistema γ -*hshsh* é mantida a maior contribuição dos átomos de C.

Além dos sistemas BCN híbridos, as configurações γ -BN (I) e (II) apresentaram *gaps* eletrônicos iguais a 2,84 eV e 3,83 eV, respectivamente. Contudo, esses valores são significativamente menores que o valor 4,57 eV do hBN, calculado utilizando o mesmo procedimento de cálculo, bem como também encontrado na literatura [97]. De fato, a presença dos tetrágonos nos sistemas γ -BN resultam em regiões com intensa repulsão eletrônica devido à proximidade das ligações formadas pelos ângulos de 90°, levando esses estados para mais perto do nível de Fermi, se comparado ao hBN, e resultando em um *gap* eletrônico menor. Para ilustrar melhor essa análise, a Figura 56 apresenta a densidade parcial de carga para os níveis de fronteira dos dois sistemas γ -BN.

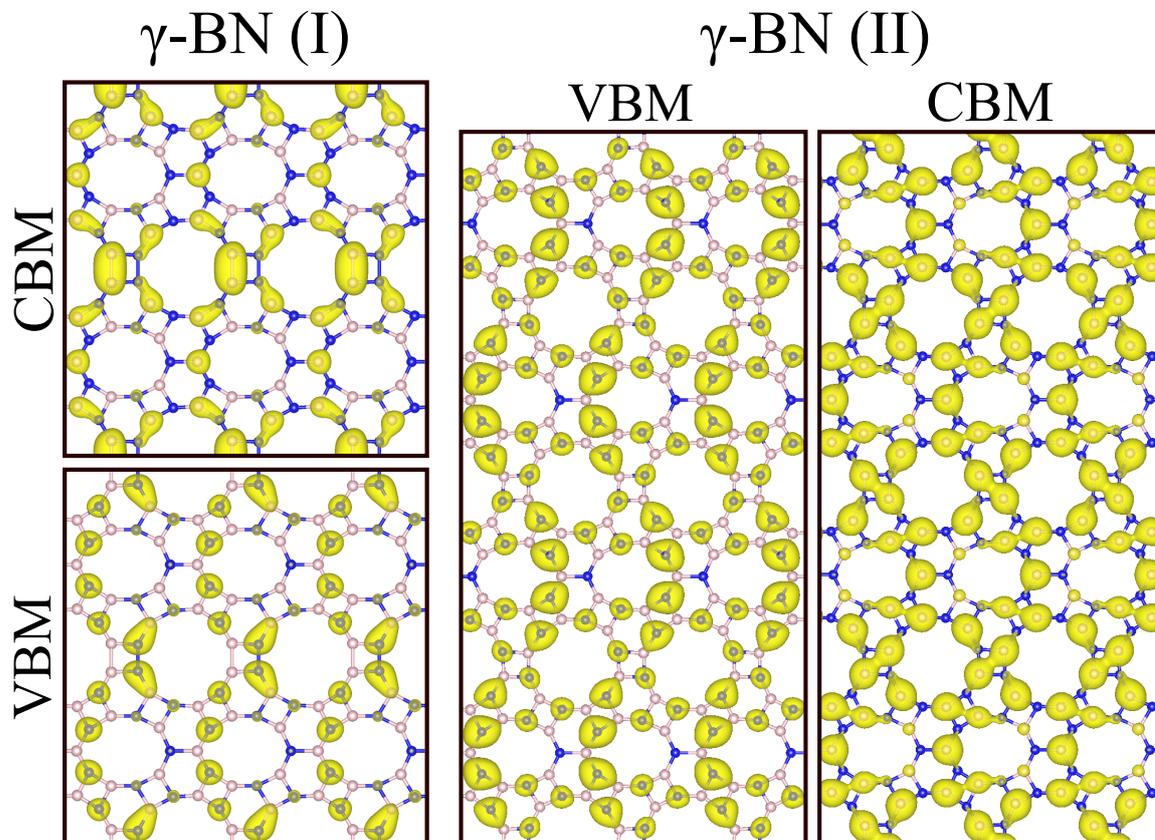


Figura 56 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -BN (I) e γ -BN (II).

A partir da Figura 56 é possível observar que a densidade parcial de carga para os sistemas BN possui uma importante contribuição dos tetrágonos, incluindo os que estão entre os anéis de 12 átomos. Isso indica que esses sistemas são significativamente diferentes do caso γ -C, que apresentam estados de fronteira com características completamente diferente em termos de suas distribuições espaciais. Além disso, as ligações B-B e N-N são menos estáveis que as ligações BN, o que é esperado que elas afetem consideravelmente os estados de fronteira da estrutura γ -BN (I), movendo seus níveis de energia para mais perto do nível de Fermi e, conseqüentemente, reduzindo seu *gap* eletrônico, se comparado à estrutura γ -BN (II). Outrossim, a partir da PDOS é possível perceber uma significativa contribuição dos átomos de N para os estados eletrônicos do topo da banda de valência (ver Fig. 52), disponíveis para condução tipo-n. Por outro lado, acima do nível de Fermi, os estados eletrônicos pertencem aos átomos de B, disponíveis para condução tipo-p.

Além das estruturas já descritas, também foram estudados sistemas BCN híbridos formados a partir do caso γ -C, onde os átomos de BN foram introduzidos nos largos poros desse sistema: tanto no decágono quanto no dodecágono. Tais sistemas serão identificados por γ -10 e γ -12, respectivamente. Em ambos os casos, os átomos de BN foram inseridos de forma que as WBs foram evitadas. A estrutura eletrônica de bandas para esses sistema é mostrada na Figura 57, junto com a estrutura atômica de suas correspondentes células unitárias.

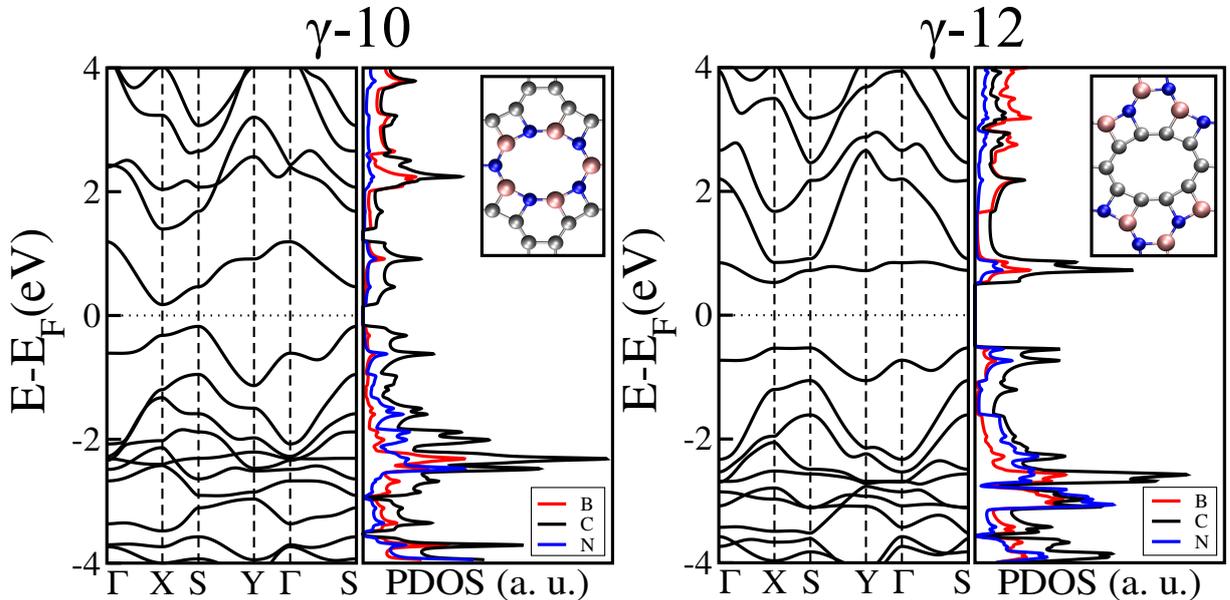


Figura 57 – Estrutura eletrônica de bandas ao longo das linhas de alta simetria da BZ, seguida da respectiva PDOS, e representação da estrutura atômica da célula unitária para os sistemas γ -10 e γ -12.

A E_{form} e o *gap* eletrônico desses sistemas também foram listados na Tabela 2. O sistema γ -10 apresenta um *gap* eletrônico significativamente menor que o caso γ -12. Além

disso, é interessante comparar os sistemas γ -10 e γ -12 com os respectivos sistemas que apresentam mesma concentração de BN, são eles: γ -*hh* e γ -*hsh*. O sistema γ -10 tem um *gap* eletrônico aproximadamente $\sim 74\%$ menor que o sistema γ -*hh*. Essa diferença está relacionada aos detalhes da substituição dos átomos de carbono por BN na rede γ -C.

Primeiro, os átomos de BN no sistema γ -*hh* estão inseridos nas unidade do tipo naftil, o que justifica a grande diferença no *gap* eletrônico das estruturas γ -C e γ -*hh*. Segundo, os sítios de BN estão segregados em ilha, na unidade naftil, enquanto os átomos de C estão também segregados em ilha, contudo, na unidade *hsh*, ou seja, em duas unidades do tipo fenil interligadas por um tetrágono.

Em contrapartida, a estrutura γ -10 segrega os átomos de BN e C não em ilhas, mas em faixas de átomos, onde a tira de C é composta por anéis de 12 átomos conectados por tetrágonos e a de BN composta por decágonos interligados por uma ligação simples de BN. Essas características podem ser vistas a partir das estruturas mostradas na Figura 58, que apresenta densidade de carga parcial para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -10 e γ -12.

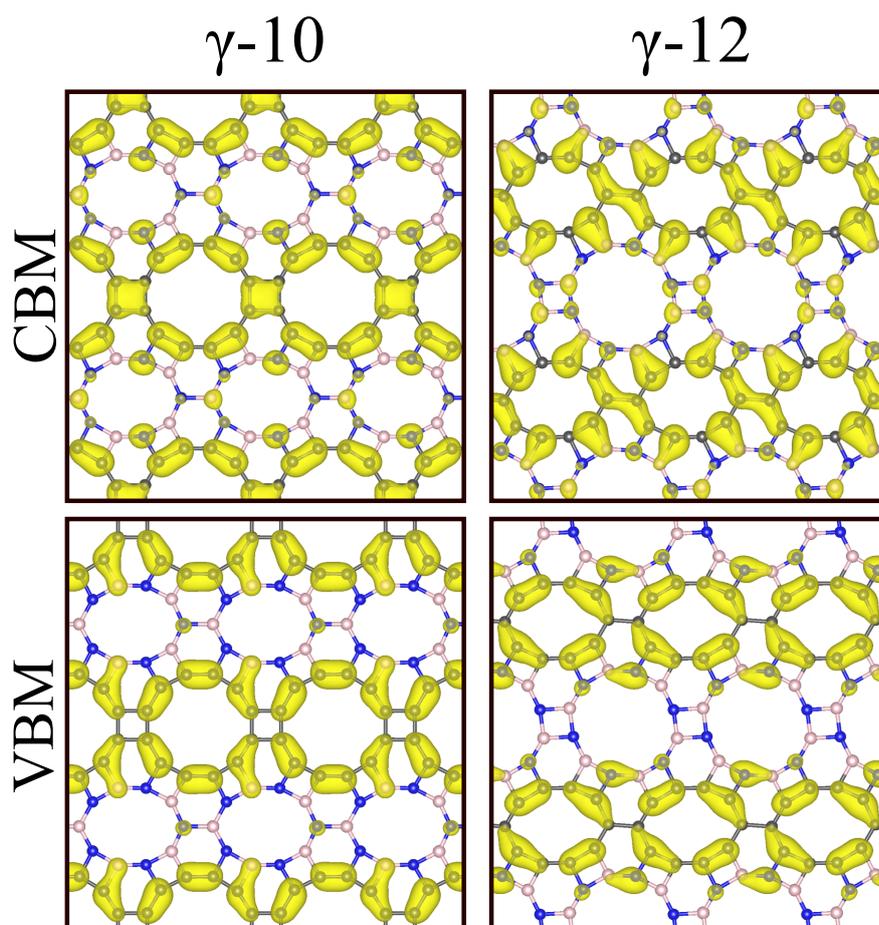


Figura 58 – Densidade parcial de carga para os estados VBM e CBM dos sistemas γ -10 e γ -12.

Ocorre que o setor de carbono na estrutura γ -10 favorece a deslocalização dos

elétrons π e contribui para que o sistema apresente um menor *gap* eletrônico, se comparado ao sistema γ -*hh*, o qual é sujeito a uma localização de carga mais forte, como ilustrado na Figura 58, onde a densidade de carga parcial para os estados de fronteira no γ -10 mostram que as nuvens eletrônicas estão distribuídas principalmente sobre os setores do sistema compostos por átomos de carbono, assim como a PDOS, que apresenta uma maior contribuição de tais átomos (ver Fig. 57). Além disso, é possível observar que essa particularidade na segregação entre BN e C no γ -10 move os estados de fronteira para os dodecágonos, bem como para os tetrágonos que os interligam, diferente do caso γ -C, onde os estados de fronteira tem uma pequena contribuição sobre esses átomos. Essa mudança no padrão espacial dos níveis de menor energia permite inferir porque as bandas de valência e condução do sistema γ -10 apresentam maior deslocalização ao longo do caminho $X - S$ da BZ, se comparado ao caso γ -C.

O mesmo cenário de segregação entre os átomos de BN e de C é observado para os sistemas γ -12 e γ -*hsh*, contudo, os átomos BN \leftrightarrow C estão invertidos. Os átomos de BN e de C estão segregados, respectivamente, em ilhas nas unidades *hsh* e *hh* no sistema γ -*hsh*, enquanto que no sistema γ -12, eles formam faixas que compõem os dodecágonos e decágonos. Contudo, o sistema γ -12 apresenta um *gap* eletrônico $\sim 41\%$ maior que o sistema γ -*hsh*. Conforme discutido anteriormente, desconsiderando os casos γ -10 e γ -C, o sistema γ -*hsh* é o que apresenta o segundo menor *gap* eletrônico de todos os sistemas γ híbridos estudados. Isso se dá pelo fato de que os átomos de BN estão inseridos nos setores do tipo fenil da rede do γ -C, e que esses setores possuem menor influência nos estados de fronteira dessa última estrutura. Isso justifica a similaridade entre os estados VBM e CBM para as estruturas γ -C e γ -*hsh*, embora haja segregação em ilhas para os átomos de BN e C no caso *hsh*.

Analisando o sistema γ -12, é possível pontuar dois fatores que influenciam o fato do seu *gap* eletrônico ser maior que o do sistema γ -*hsh*. Primeiro, os átomos de BN inseridos no sistema γ -12 estão sobre a unidade naftil, particularmente sobre os átomos que têm uma maior contribuição aos estados de fronteira do sistema composto por carbono (ver Figura 53 e Figura 58). A partir da perspectiva aqui adotada, de comparar os sistemas híbridos com o caso γ -C através dos seus níveis de menor energia, tais níveis indicam maiores mudanças no comportamento eletrônico entre os sistemas γ -C e γ -12, do que entre os sistemas γ -C e γ -*hsh*. Outro fator que explica o fato de que o sistema γ -12 tem um *gap* eletrônico maior é que a ligação simples, que conecta os decágonos no sistema composto por carbono, pertence ao centro do setor naftil.

Novamente, olhando para a Figura 53 é possível perceber que este dímero tem pequena contribuição para o estados VBM e CBM no sistema γ -C. Embora os níveis de fronteira dos sistemas γ -12 e γ -C compartilhem a característica de terem uma pequena amplitude nos tetrágonos que interligam os sucessivos anéis de 12 átomos, eles diferem

pela forte contribuição do dímero central da unidade naftil apresentado pelo sistema γ -12 (ver Figura 58). Portanto, é sugestivo o fato de que a mudança no perfil dos níveis de fronteira tem relação com este dímero de carbono, influenciando no largo *gap* eletrônico do sistema γ -12. Por fim, mais uma vez, a PDOS da Figura 57 para o sistema γ -12 mostra uma significativa contribuição dos átomos de carbono para os estados de fronteira, o que também sugere a influência desse dímero.

5.4 Nanofitas de γ -BN (I) e γ -BN (II)

Esta Seção é dedicada ao estudo das propriedades eletrônicas das nanofitas de *naphthylene*- γ compostas por átomos de boro e nitrogênio. Inicialmente, a Subseção 5.4.1 será dedicada às nanofitas de borda *armchair* e *zigzag* originadas a partir do sistema γ -BN (I) e que contém WBs. Em seguida, a Subseção 5.4.2 será dedicada às nanofitas de borda *armchair* e *zigzag* originadas a partir do sistema γ -BN (II), sem WBs.

Usando os mesmos métodos aplicados aos sistemas bidimensionais, as nanofitas dos sistemas γ -BN (I) e γ -BN (II) também foram estudadas e serão referenciadas como γ -BNNNRs (I) e (II), respectivamente. Em ambos os casos, duas quiralidades foram consideradas, *armchair* e *zigzag*, similar ao que foi definido anteriormente na Seção 4.2, para o caso das nanofitas compostas por átomos de carbono. As nanofitas γ -BNNNRs (I) e γ -BNNNRs (II), ou simplesmente γ -BNNNRs de modo a contemplar os dois casos, de bordas *armchair* e *zigzag* são obtidas cortando seus respectivos sistemas 2D ao longo das direções *a* e *b*, como será mostrado nas próximas Subseções.

As nanofitas de borda *armchair* podem ser agrupadas em duas famílias, identificadas por *h10* e *h12*. Isso significa que as estruturas γ -ABNNNR-*h10* e γ -ABNNNR-*h12* têm decágonos e dodecágonos próximos das bordas, respectivamente. Por outro lado, as nanofitas de borda *zigzag* também podem ser classificadas em duas famílias, identificadas pelos símbolos *hh* e *hsh*. Em particular, esses sistemas possuem suas bordas terminando por uma unidade do tipo naftil, ou seja, dois hexágonos (*hh*), e por dois hexágonos interligados por um anel quadrangular (*hsh*). Por fim, a largura desses sistemas será representada pelo número de decágonos, *n*, para os sistemas γ -ABNNNR-*h10-n* e γ -ZBNNNR-*hh-n*, enquanto que para os sistemas γ -ABNNNR-*h12-n* e γ -ZBNNNR-*hsh-n*, *n* representa o número de dodecágonos.

5.4.1 Nanofitas γ -BNNNRs (I)

A Figura 59 apresenta exemplos dos sistemas γ -ABNNNR-*h10*, γ -ABNNNR-*h12*, γ -ZBNNNR-*hh* e γ -ZBNNNR-*hsh* de largura igual a 3, ou seja, *n* = 3, para suas respectivas famílias. Foram consideradas quatro larguras distintas para cada família de nanofita, cujas estruturas foram identificadas com *n* = 1, 2, 3 e 4.

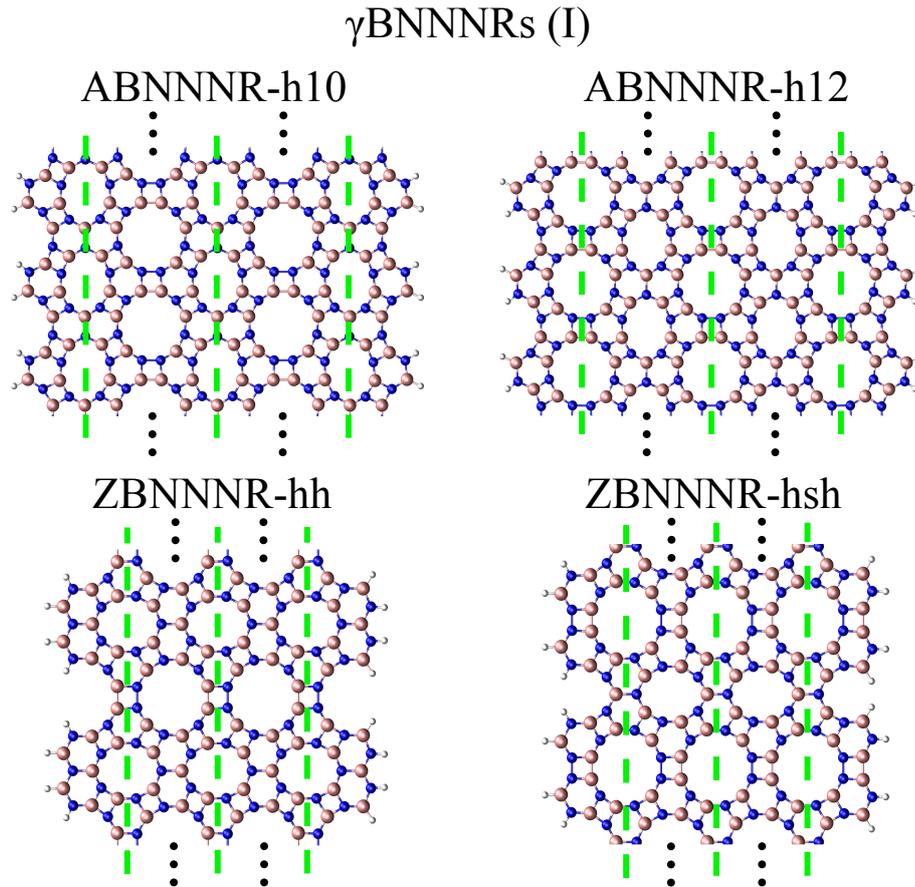


Figura 59 – Exemplos dos sistemas γ -ABNNNR-*h10*, γ -ABNNNR-*h12*, γ -ZBNNNR-*hh* e γ -ZBNNNR-*hsh* com $n = 3$, obtidos a partir da estrutura bidimensional denominada de γ -BN (I).

Inicialmente, serão abordados os resultados obtidos para as nanofitas de borda *armchair*, a começar pela família denominada de *h10*. Na Figura 60 é apresentada a estrutura de bandas para as nanofitas da família γ -ABNNNR-*h10*. O *gap* eletrônico dessa família de nanofitas varia desde 4,02 eV, para $n = 1$, até 2,91 eV, para $n = 4$, uma variação de 1,11 eV. A nanofita γ -ABNNNR-*h10-1* é semelhante ao respectivo sistema 2D (exceto pelos átomos de hidrogênio) com simetria unidimensional. Esse sistema, devido à sua forma de obtenção, apresenta a característica de não possuir ligações erradas, o que justifica o fato de possuir o maior *gap* eletrônico dentre a classe de nanofitas oriundas do sistema γ -BN (I), e um valor próximo ao do sistema γ -BN (II).

A partir da largura $n = 2$, observa-se a presença de ligações erradas, bem como que os valores do *gap* eletrônico dessa família convergem rapidamente a valores próximos ao do γ -BN (I) que as originou. Esse comportamento indica que a presença das ligações B-B e N-N afeta consideravelmente os estados de fronteira dessas nanofitas, assim como observado para o respectivo sistema 2D. Visando compreender melhor essa análise, a densidade parcial de carga para o CBM e o VBM da nanofita γ -ABNNNR-*h10-4* (maior nanofita estudada e utilizada como sistema representativo) é apresentada nas Figuras 61(a)

e 61(b), respectivamente.

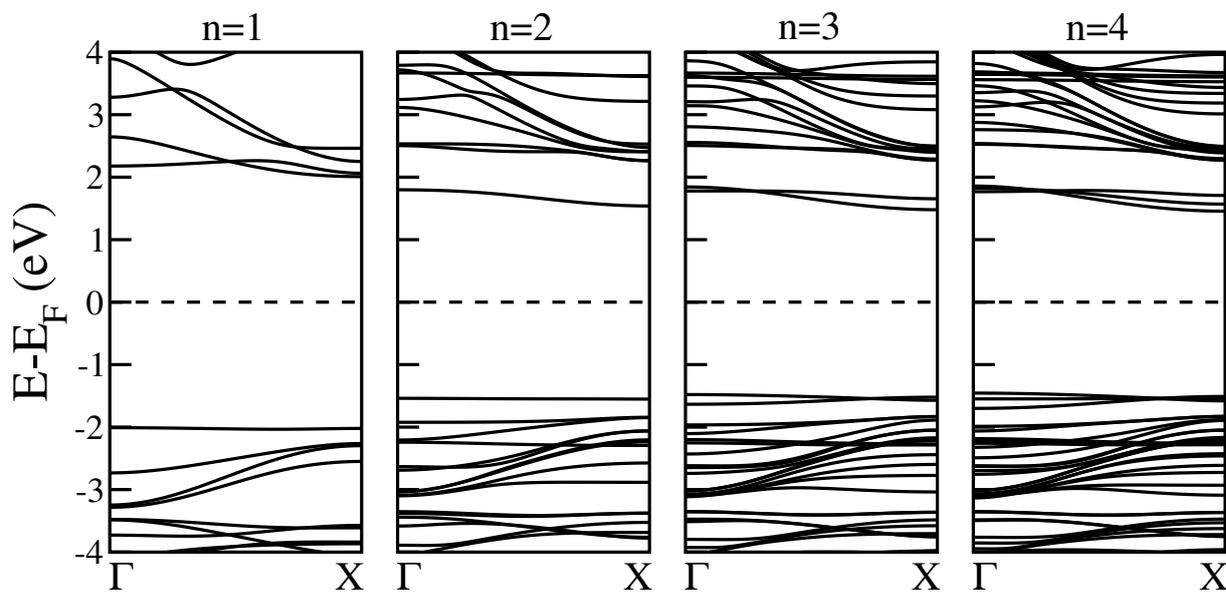


Figura 60 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ABNNNR- $h10$, com $n = 1, 2, 3$ e 4. $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

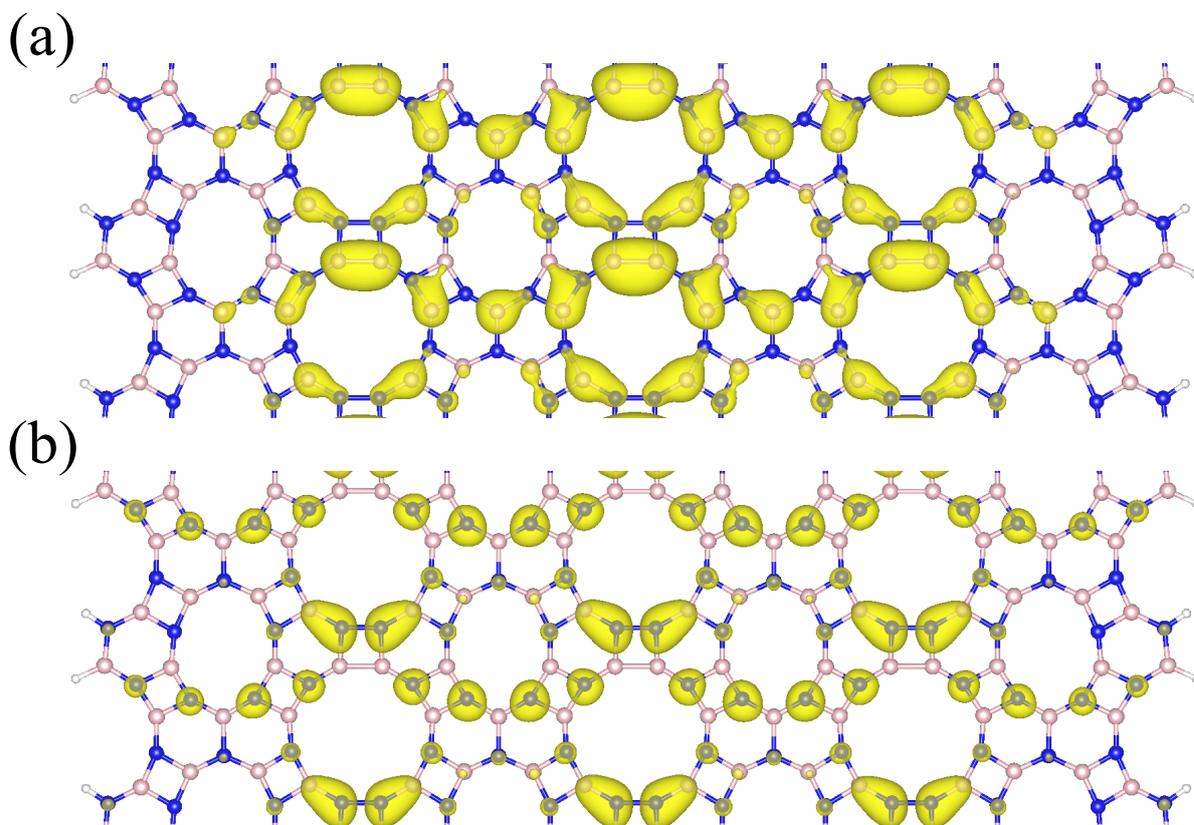


Figura 61 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ABNNNR- $h10$ com $n = 4$.

Uma vez que a configuração dessas nanofitas é caracterizada pela presença de decágonos nas bordas e os estados de fronteira estão dispostos majoritariamente sobre os

tetrágonos compostos pelas WBs e que interligam sucessivos dodecágonos, os níveis de fronteira estão distribuídos em regiões mais internas das nanofitas. Além disso, observa-se uma baixa amplitude nas regiões de borda, o que é consistente com o fato de que o *gap* eletrônico sofre uma pequena variação a partir da largura $n = 2$, aproximadamente igual a 5%.

Outra família de nanofitas estudada foi a γ -ABNNNR-*h12*. A Figura 62 é composta pelos gráficos da estrutura eletrônica de bandas das nanofitas desta família, considerando as larguras $n = 1, 2, 3$ e 4.

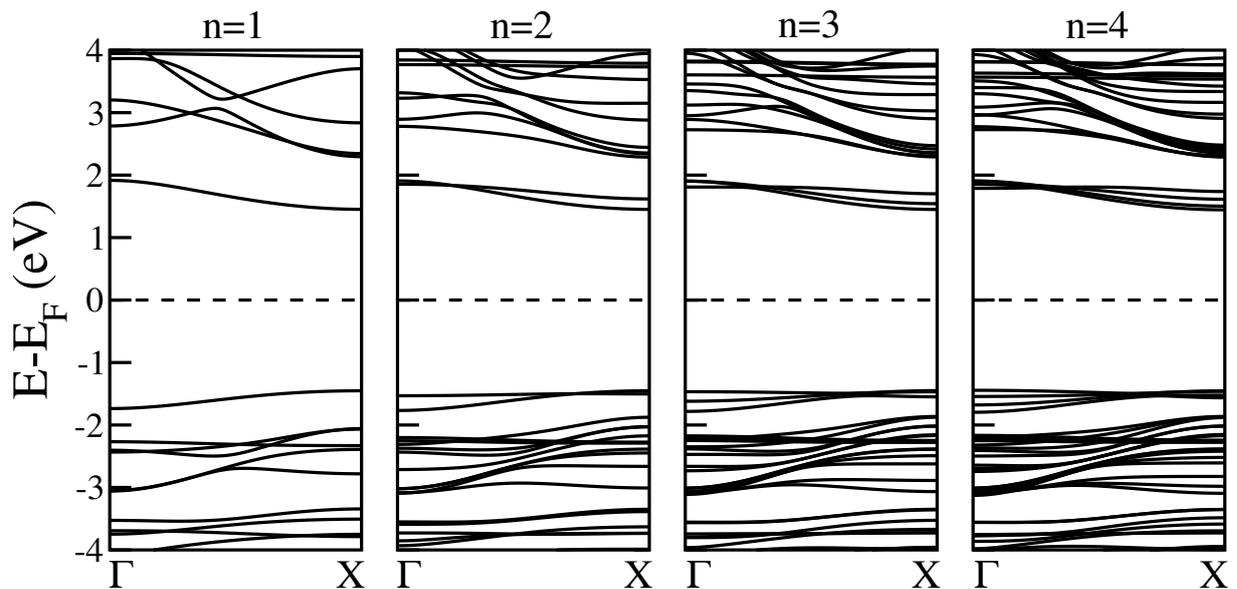


Figura 62 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ABNNNR-*h12*, com $n = 1, 2, 3$ e 4. $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

Diferente da família *h10*, a família *h12* é composta por um anel quadrangular desde a sua nanofita de menor largura ($n = 1$) e disposto na região central da mesma. Conseqüentemente, essa nanofita já apresenta um *gap* eletrônico próximo ao respectivo sistema bidimensional e igual a 2,90 eV. À medida que a largura dessas nanofitas aumenta, a variação do *gap*, que só aparece na nanofita de maior largura, é de apenas 0,01 eV e igual a 2,89 eV. Além disso, as estruturas de bandas da Figura 62 mostram que a concentração de bandas aumenta com o aumento da largura para um mesmo intervalo de energia.

A família *h12* possui anéis quadrados espalhados por toda a largura de suas nanofitas, presentes em ambas as regiões próximas às bordas. É de se esperar que os níveis de fronteira estejam distribuídos sobre toda a largura das nanofitas, com maiores contribuições por parte dos anéis quadrangulares, algo semelhante ao que fora observado para o sistema γ -BN (I).

Novamente, pode-se recorrer à densidade parcial de carga para os estados CBM e VBM para uma análise mais precisa, que é apresentada nas Figuras 63(a) e 63(b),

respectivamente.

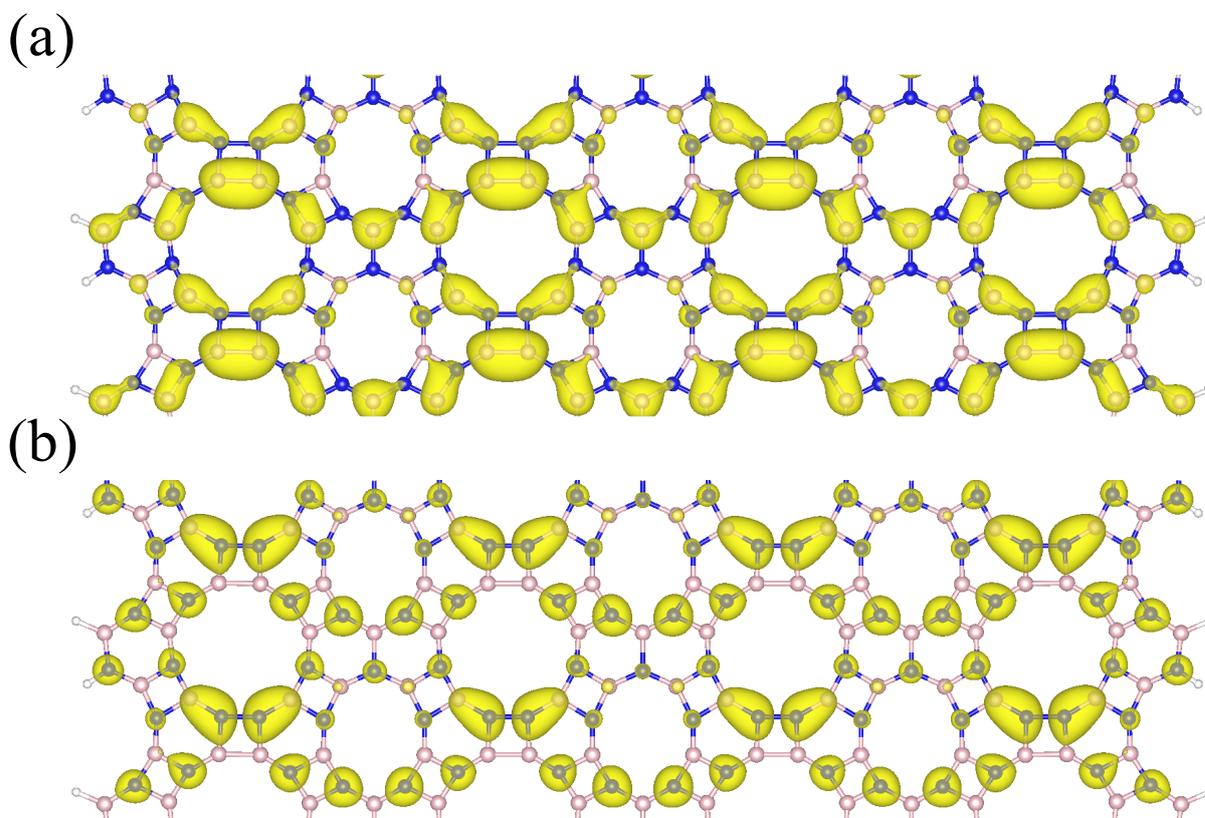


Figura 63 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ABNNNR-*h12* com $n = 4$.

A diferença entre o *gap* eletrônico dessa família de nanofitas e o respectivo sistema 2D é de apenas aproximados 2%. Essa pequena variação com a largura dos sistemas pode ser compreendida pela forma como esses estados estão distribuídos ao longo do sistema bidimensional (ver Fig. 56). A obtenção das nanofitas de borda *armchair* e, particularmente, da família *h12*, compreende estados que se espalham por toda a largura dessas nanofitas. Esses estados de fronteira possuem uma maior contribuição dos átomos que compõem os tetrágonos, os quais estão distribuídos ao longo de toda a largura dessas nanofitas, resultando em uma distribuição similar ao sistema γ -BN (I).

A partir de agora serão apresentados os resultados para as nanofitas de borda *zigzag* das famílias *hh* e *hsh*. Inicialmente, a Figura 64 apresenta a estrutura eletrônica de bandas das nanofitas da família γ -ZBNNNR-*hh* com $n = 1$ a $n = 4$. Essa família de nanofitas tem sua largura mensurada através do número de decágonos. Dessa forma, desde a nanofita com $n = 1$ há a presença de WBs. Diferente das nanofitas de borda *armchair*, as nanofitas da família *hh* sofreram variação no *gap* eletrônico e esta se deu de forma suave, partindo de 3,14 eV para a menor nanofita e apresentando um valor igual a 2,67 eV quando $n = 4$. Os valores para o *gap* eletrônico das nanofitas com $n = 2$ e $n = 3$ foram respectivamente iguais a 2,92 e 2,78 eV.

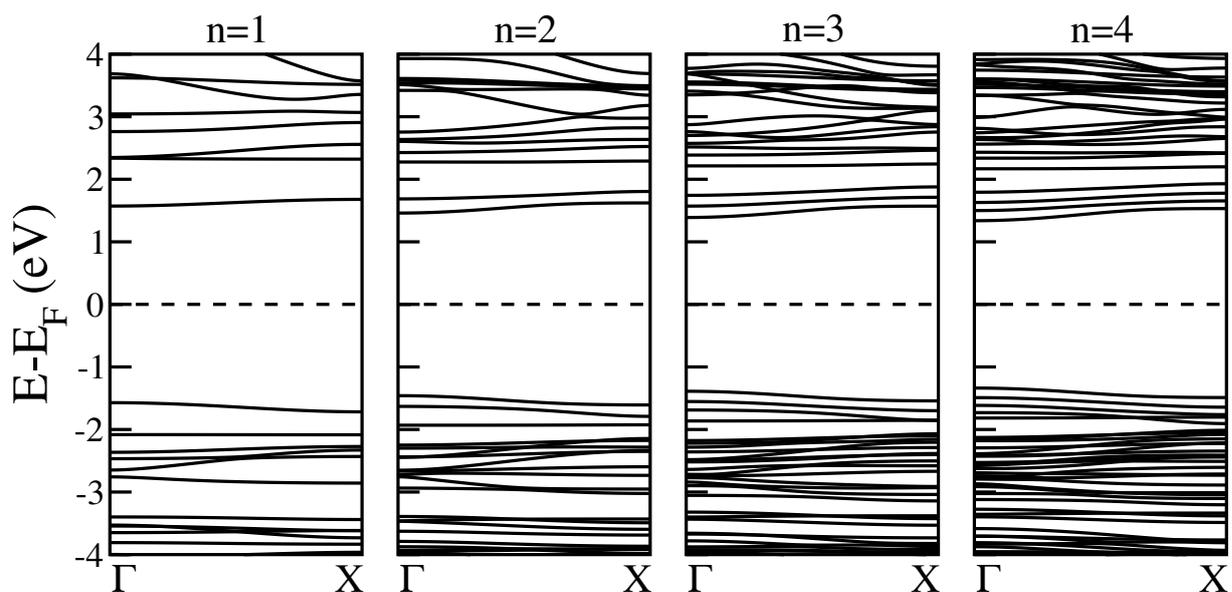


Figura 64 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ZBNNR- hh , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

Ademais, as contribuições da densidade parcial de carga dos estados de fronteira para o CBM e o VBM, como mostram as Figuras 65(a) e 65(b), respectivamente, para o sistema γ -ZBNNR- hh -4, auxilia na compreensão do gap eletrônico dessa família.

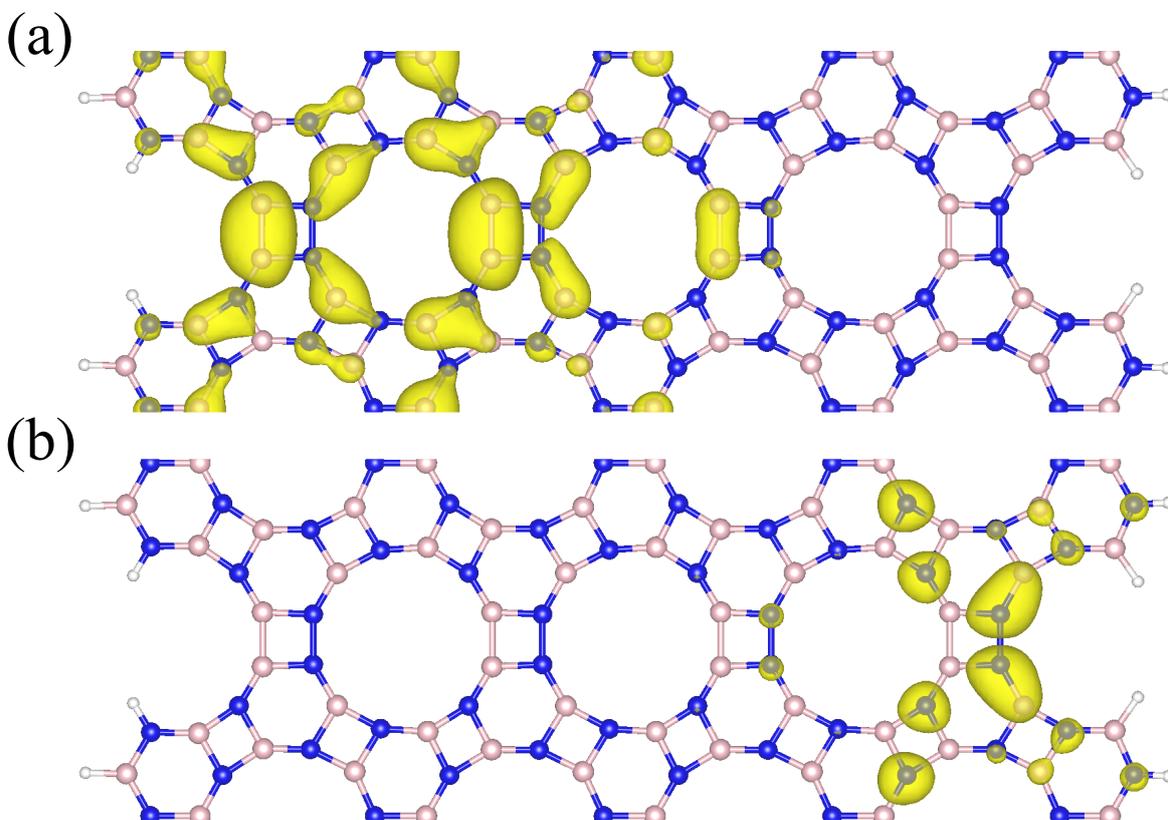


Figura 65 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ZBNNR- hh com $n = 4$.

É importante destacar que os valores obtidos para o *gap* eletrônico não apenas se aproximam do valor encontrado para o sistema bidimensional, como também atinge níveis inferiores, indicando que o aumento da largura dessas nanofitas possui um perfil eletrônico diferente do respectivo sistema 2D. Essa variação corrobora o fato de que esses estados estão localizados nas bordas dos sistemas *zigzag* da família *hh*, como mostram as Figuras 65(a) e 65(b).

As nanofitas oriundas do hBN, chamadas de BNNRs, são conhecidas por apresentarem estados de fronteira que estão localizados nas bordas, tanto para a quiralidade *armchair* quanto para a *zigzag*. De fato, com o aumento da largura dessas nanofitas, o *gap* eletrônico converge a valores distintos, tanto entre as geometrias de borda, quanto em relação ao respectivo sistema 2D [160].

Quanto às γ -BNNRs (I), observa-se que os valores do *gap* eletrônico das nanofitas de borda *armchair* convergem a valores próximos ao do sistema γ -BN (I), evidenciado pela distribuição dos estados de fronteira sobre a largura de tais sistemas. Em contrapartida, as nanofitas de borda *zigzag* da família *hh* (e da família *hsh* - como será mostrado a seguir), apresentam uma congruência do *gap* eletrônico a valores diferentes do respectivo sistema 2D, justificando as fortes contribuições e dependências das bordas nesses sistemas. Por outro lado, os níveis de fronteira estão predominantemente dispostos sobre os tetrágonos, tanto nos que interligam os sucessivos poros de 12 átomos, quanto nos que interligam as unidades fenil e naftil, semelhante às nanofitas de borda *armchair*.

A última família de nanofitas oriundas do sistema γ -BN (I) foi a *hsh*. A Figura 66 é constituída pela estrutura eletrônica de bandas das quatro nanofitas estudadas e pertencentes a esta família.

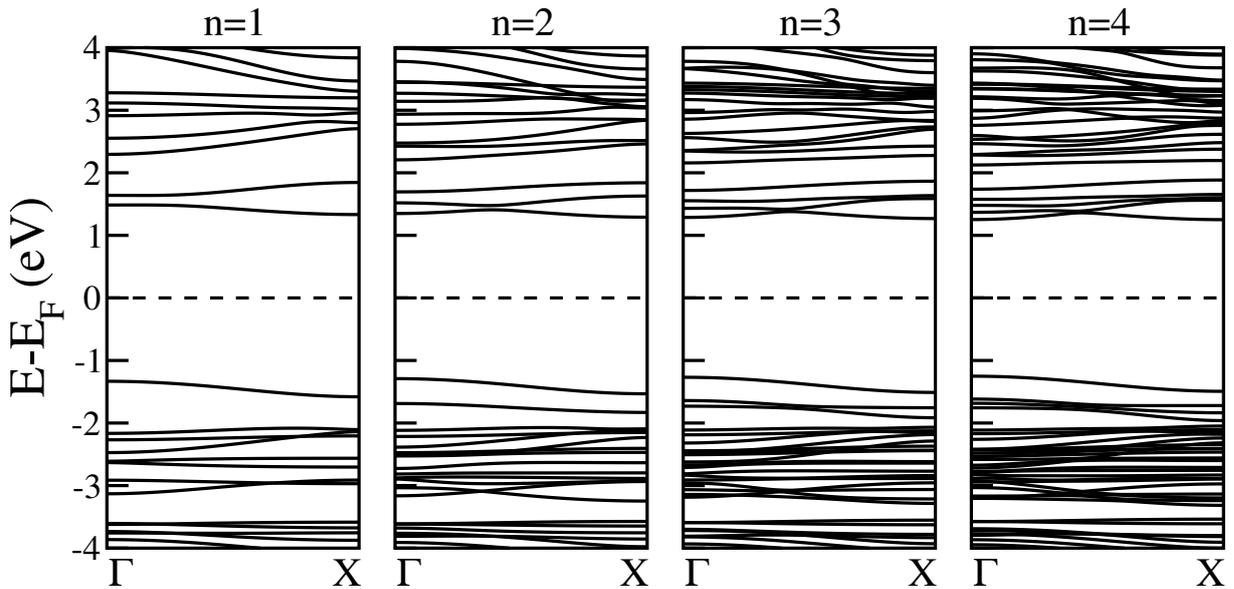


Figura 66 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (I) da família γ -ZBNNR-*hsh*, com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

Os valores obtidos para o *gap* eletrônico dessa família de nanofitas ficaram compreendidos em intervalos abaixo do valor do respectivo sistema γ -BN (I). Um ponto a se destacar é que as nanofitas γ -ZBNNR-*hsh* são as que mais possuem anéis quadrangulares interligando sucessivos dodecágonos em função de cada largura. Outro fator relevante e que provavelmente justique esse perfil eletrônico é o fato de que tais quadrados integram efetivamente as bordas desses sistemas, daí a sigla *hsh*.

Mais uma vez, é possível analisar o comportamento eletrônico também através da densidade parcial de carga para os valores mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência, como mostram as Figuras 67(a) e 67(b), respectivamente. Assim como obtido para a família *hh*, observa-se que os estados, tanto CBM quanto VBM, estão dispostos em bordas distintas. O CBM está localizado sobre a borda que há predominância de átomos de boro, enquanto que o VBM se espalha mais significativamente sobre a borda composta por átomos de nitrogênio, similar ao observado para a família *hh*.

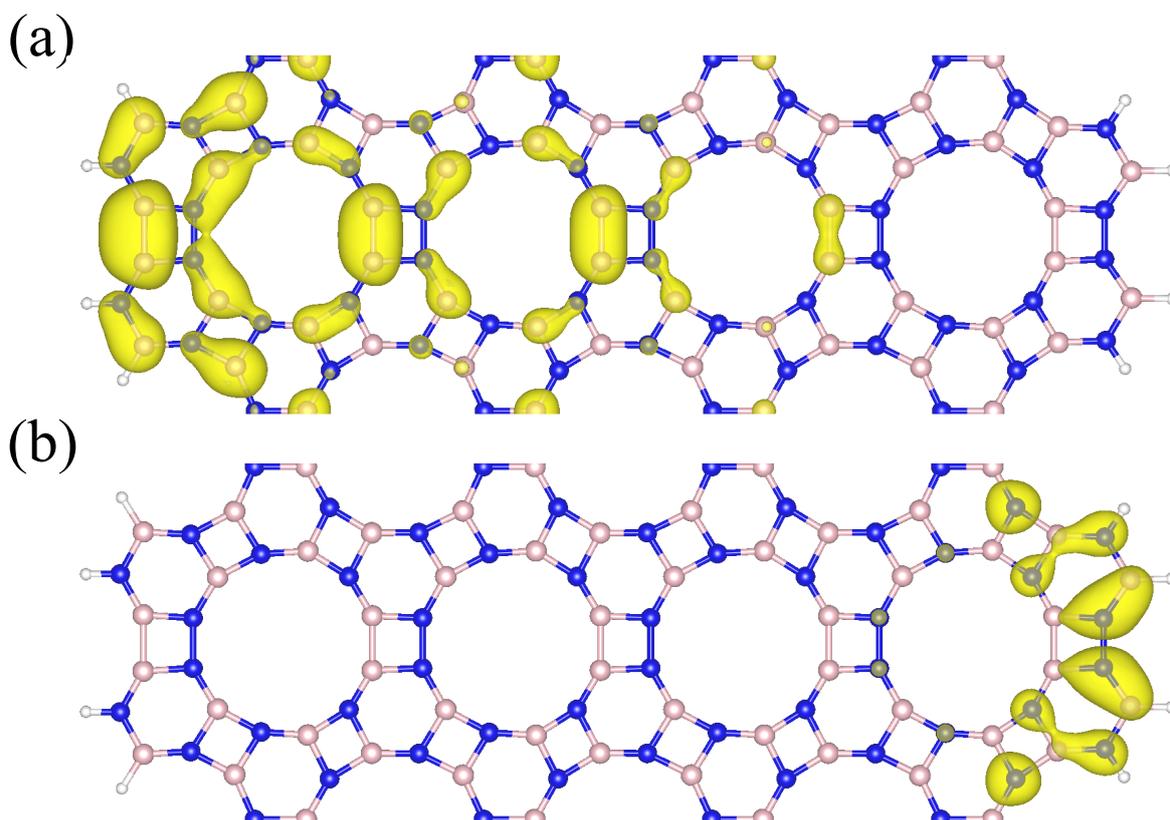


Figura 67 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (I) denominada γ -ZBNNR-*hsh* com $n = 4$.

Esse comportamento para as famílias de borda *zigzag* é compreendido pelo fato de que há uma quebra de simetria entre as bordas de tais nanofitas. Essa quebra de simetria não se manifesta nas famílias de borda *armchair*, cujas bordas são perfeitamente simétricas, tanto em termos geométricos quanto em relação à disposição das diferentes espécies químicas. A quebra de simetria nos sistemas *zigzag* desloca os estados de fronteira

para as bordas e, conseqüentemente, para uma configuração eletrônica diferente da obtida para o sistema bidimensional, resultando em valores distintos para o *gap* eletrônico.

A Tabela 3 reúne os valores obtidos para o *gap* eletrônico de todas as das famílias de nanofitas geradas a partir do sistema γ -BN (I) e aqui estudadas. É evidente que à medida em que as nanofitas de borda *armchair* têm sua largura n aumentada, o valor do *gap* se aproxima do sistema bidimensional, enquanto que as nanofitas de borda *zigzag* convergem para um valor inferior, dada a quebra de simetria em suas bordas.

Tabela 3 – *Gap* eletrônico das estruturas γ -BNNNRs (I) estudadas.

Sistemas (I)	<i>Gap</i> eletrônico (eV)			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
γ -ABNNNR- <i>h10</i>	4,02	3,08	2,96	2,91
γ -ABNNNR- <i>h12</i>	2,90	2,90	2,90	2,89
γ -ZBNNNR- <i>hh</i>	3,14	2,92	2,78	2,67
γ -ZBNNNR- <i>hsh</i>	2,67	2,58	2,54	2,50

Por fim, as nanofitas γ -ABNNNR-*h10*-1 e γ -ZBNNNR-*hh*-1 possuem, dentro de suas quiralidades, os maiores valores obtidos para o *gap* eletrônico. A primeira, não possui WBs, enquanto que a segunda, devido aos estados de fronteira possuem maior amplitude sobre os tetrágonos que ocupam a região central, perde-se o efeito de borda, dada a pequena largura, propiciando a abertura do *gap*.

Por outro lado, as famílias γ -ABNNNR-*h12* e γ -ZBNNNR-*hsh* são as que apresentaram as menores variações para o *gap* eletrônico dentro de suas geometrias de borda. A primeira, possui um perfil semelhante ao sistema bidimensional desde à nanofita de menor largura ($n = 1$). A segunda, dado os efeitos de borda desde a menor nanofita ($n = 1$), em virtude da presença dos tetrágonos que interligam as unidades fenil em ambas as bordas e a quebra de simetria entre elas.

5.4.2 Nanofitas γ -BNNNRs (II)

Aqui, serão discutidos os resultados obtidos para as nanofitas oriundas do sistema γ -BN (II), denominadas γ -BNNNRs (II). Na Figura 68 é ilustrado os exemplos dos sistemas γ -ABNNNR-*h10*, γ -ABNNNR-*h12*, γ -ZBNNNR-*hh* e γ -ZBNNNR-*hsh* com $n = 3$, para suas respectivas famílias. Foram consideradas estruturas com $n = 1, 2, 3$ e 4 para cada família de nanofita. Além disso, de acordo com as particularidades da geometria do sistema γ -BN (II), as células convencionais das γ -ZBNNNRs originadas a partir deste sistema tiveram seus números de átomos duplicados se comparadas às correspondentes nanofitas do sistema γ -C apresentadas na Seção 4.2, com o intuito de acomodar a bipartição da rede e evitar a formação de WBs.

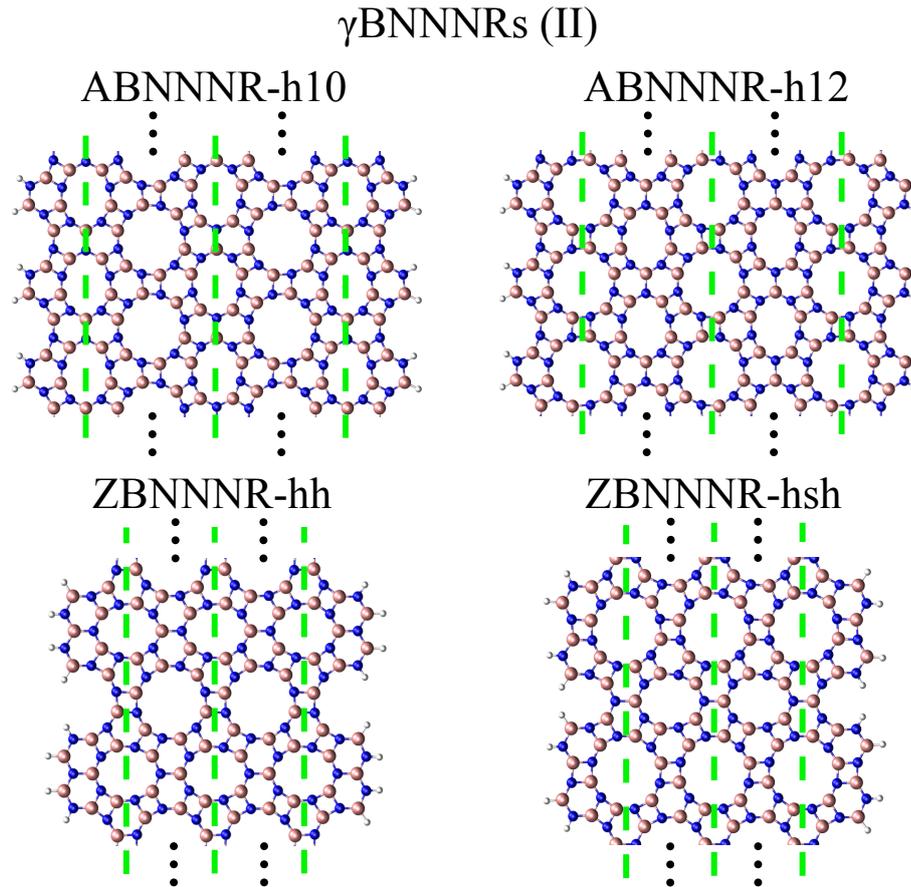


Figura 68 – Exemplos dos sistemas γ -ABNNNR-*h10*, γ -ABNNNR-*h12*, γ -ZBNNNR-*hh* e γ -ZBNNNR-*hsh* com $n = 3$ originados a partir da estrutura γ -BN (II).

Diferente das duas famílias de borda *armchair*, as famílias de borda *zigzag* apresentam anéis quadrangulares na direção periódica. Essa característica é similar ao que foi discutido anteriormente para a construção dos sistemas γ -BN bidimensional a partir da substituição C-para-BN, pois a replicação da célula unitária inevitavelmente origina WBs. Novamente, uma proposta para analisar tais sistemas compostos por BN e livres de WBs consiste na realização do cálculo sobre uma célula convencional, cujo tamanho é o dobro da célula unitária.

Na Figura 69, é apresentada a estrutura eletrônica de bandas para as famílias de nanofitas γ -ABNNNR-*h10*, com $n = 1$ a $n = 4$. Enquanto que a estrutura $n = 4$ mostra uma larga concentração de bandas se comparado ao sistema $n = 1$ no mesmo intervalo de energia, as nanofitas $n = 1$ a $n = 4$ apresentam características similares e largo *gap* eletrônico. O *gap* eletrônico dessa família de nanofitas varia de 4,02 eV, para o sistema com $n = 1$, a 3,86 eV, para o sistema com $n = 4$, valores próximos se comparados ao do γ -BN (II). Nas Figuras 70(a) e 70(b) é apresentada a densidade parcial de carga para os estados mínimo da banda de condução e máximo da banda de valência para a nanofita γ -ABNNNR-*h10-4*, respectivamente.

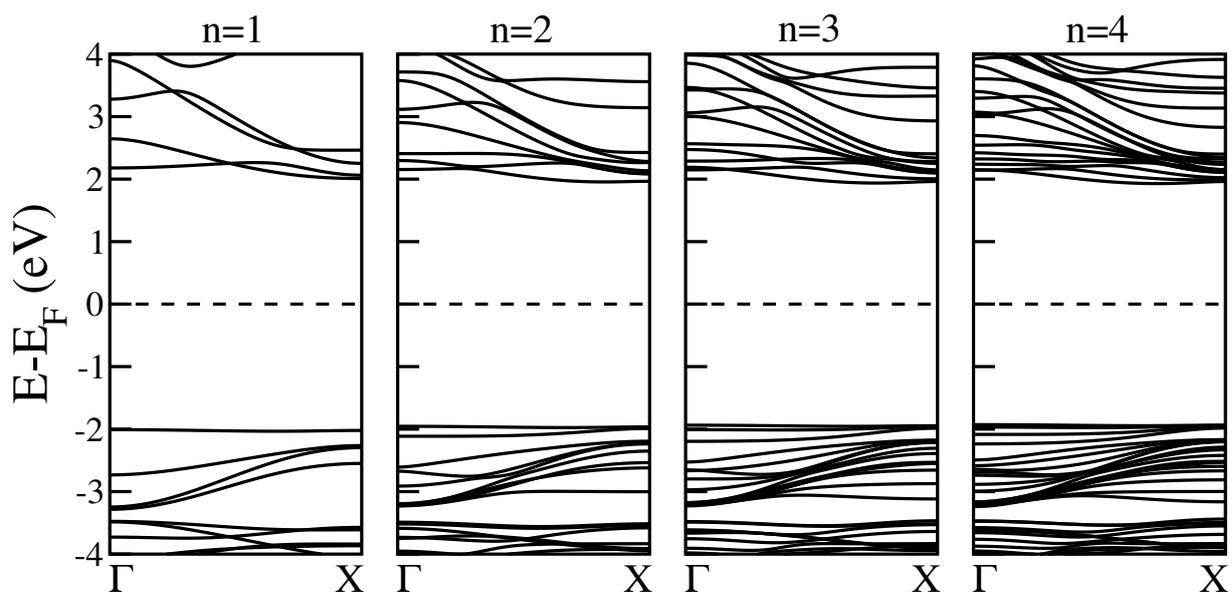


Figura 69 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ABNNNR- h_{10} , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

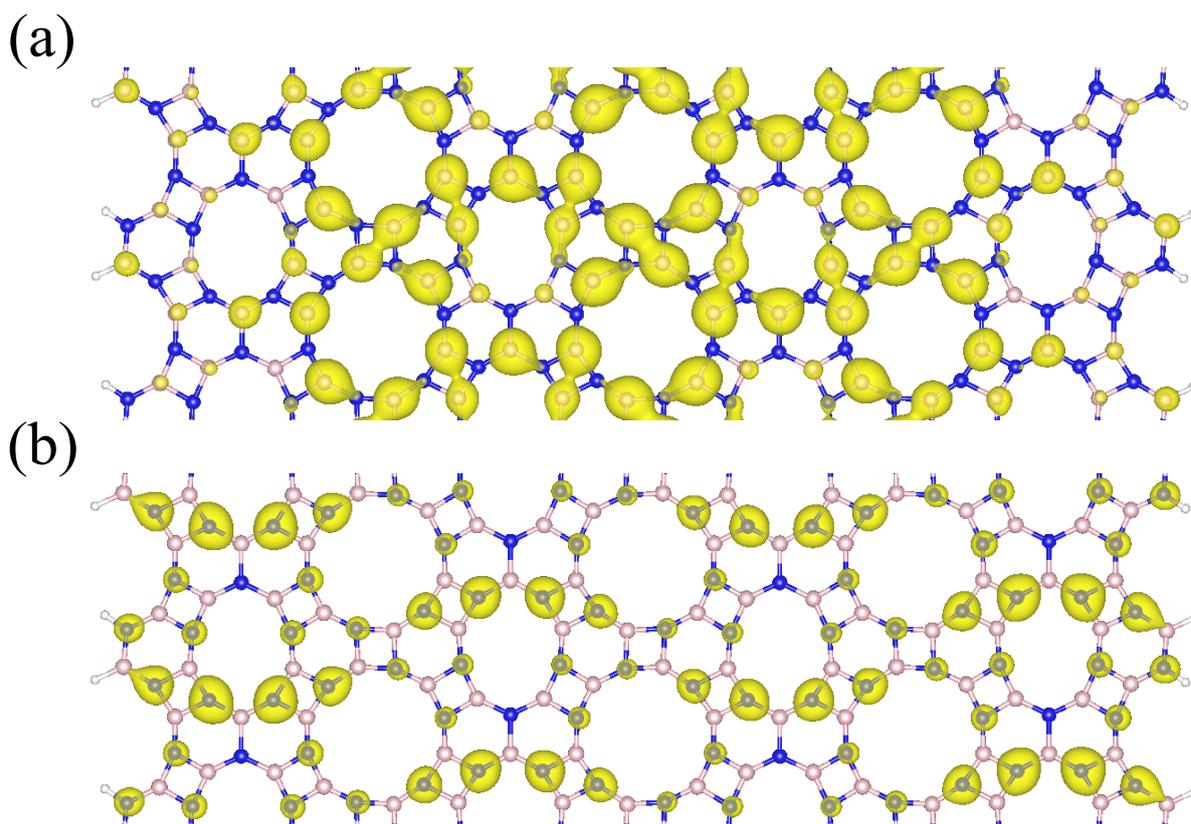


Figura 70 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ABNNNR- h_{10} com $n = 4$.

A similaridade observada entre o *gap* eletrônico dessas nanofitas e do respectivo sistema bidimensional é consistente com os níveis de fronteira apresentados nas Figuras 70(a) e 70(b), os quais se distribuem por toda a largura da nanofita, devido à própria orientação

da borda *armchair*.

A Figura 71 apresenta a estrutura eletrônica de bandas para a família de nanofitas γ -ABNNNR-*h12*, construídas a partir do sistema γ -BN (II), com $n = 1, 2, 3$ e 4.

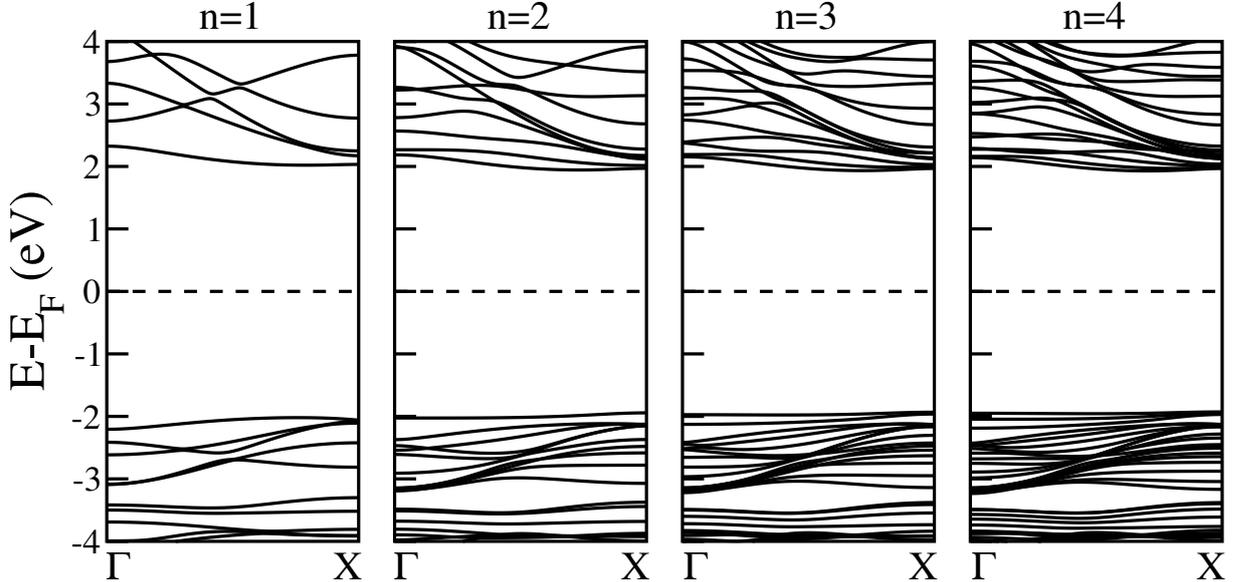


Figura 71 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ABNNNR-*h12*, com $n = 1, 2, 3$ e 4. $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

O *gap* eletrônico para os sistemas $n = 1, 2, 3$ e 4 das famílias de borda *armchair* *h10* e *h12* é mostrado na Tabela 4. É possível perceber que o confinamento quântico imposto pela configuração *quasi*-1D apenas resulta em uma pequena mudança no *gap* eletrônico das nanofitas se comparadas ao respectivo sistema 2D, cujo *gap* eletrônico é igual a 3,83 eV. Para o sistema mais estreito da família *h12*, por exemplo, a variação do *gap* em comparação ao sistema 2D é de apenas aproximados 5%.

As Figuras 72(a) e 72(b) apresentam a densidade parcial de carga para os estados CBM e VBM para a nanofita γ -ABNNNR-*h12*-4, respectivamente. Primeiro, percebe-se que esses estados de fronteira estão distribuídos na região interna das nanofitas, ao invés de estarem localizados nas bordas. Segundo, sua distribuição sobre a estrutura atômica da nanofita é muito similar se comparado ao sistema 2D, mostrado na Figura 56.

De fato, o VBM tanto no sistema bidimensional quanto nas nanofitas se distribui principalmente sobre os átomos de nitrogênio dos anéis quadrangulares situados entre os anéis de 10 e 12 átomos, enquanto os níveis para o CBM estão localizados especialmente sobre os átomos de boro dos tetraedros, em sua maioria sobre os que interligam sucessivos dodecaedros. Além disso, os estados de fronteira das γ -ABNNNRs (II) diferem significativamente dos respectivos estados das nanofitas de carbono, visto que os estados de menor energia nos sistemas compostos por carbono são similares a estados *quasi*-1D ao invés de se espalharem em uma distribuição mais uniforme.

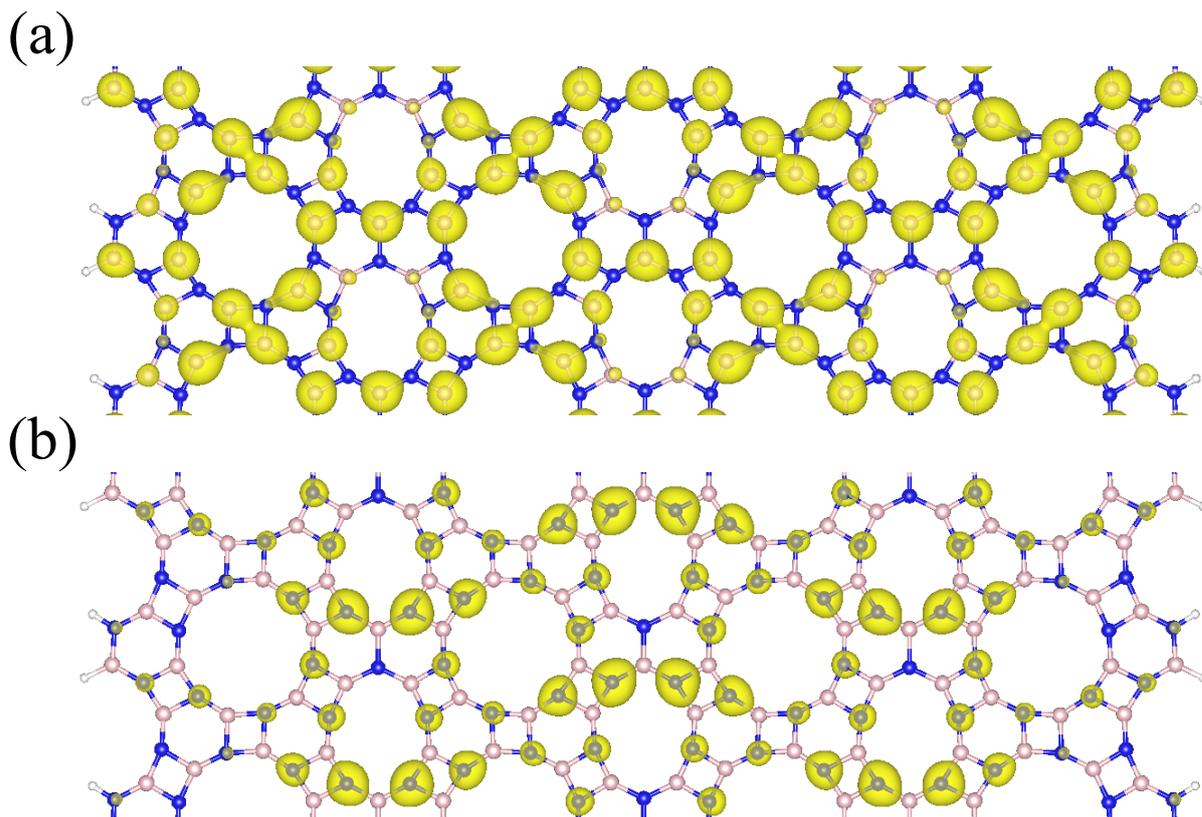


Figura 72 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ABNNNR- $h12$ com $n = 4$.

É possível notar também que a amplitude dos estados CBM para o sistema γ -ABNNNR- $h10$ -4 diminui à medida que se aproxima da borda, enquanto que o VBM não apresenta essa característica. Isso é o oposto do que acontece com a estrutura γ -ABNNNR- $h12$ -4, onde o VBM diminui, enquanto que o CBM não diminui, à medida que se aproxima das bordas. Contudo, esses efeitos não resultam em uma variação significativa no *gap* eletrônico desses sistemas.

A partir de agora serão apresentados os resultados para as nanofitas oriundas do sistema γ -BN (II) e de borda *zigzag*, pertencentes às famílias *hh* e *hsh*. A Figura 73 apresenta a estrutura eletrônica de bandas para o sistema γ -ZBNNNR-*hsh* com $n = 1, 2, 3$ e 4. Em geral, a estrutura de bandas dos sistemas *zigzag* e *armchair*, são bastante similares, exceto que a banda de condução dos sistemas de borda *armchair* são ligeiramente mais dispersivas. A estrutura γ ZBNNNR-*hh*-1 é que possui o *gap* eletrônico mais largo, dentre todas as nanofitas γ -BNNNRs estudadas. Contudo, este valor é apenas, aproximadamente, 6,5% maior que o respectivo sistema γ -BN (II).

A similaridade entre os valores do *gap* eletrônico das nanofitas de borda *zigzag* e do respectivo sistema 2D pode ser compreendida em termos da distribuição espacial dos estados de fronteira desses sistemas. As Figuras 74(a) e 74(b) apresentam a densidade parcial de carga para os estados CBM e VBM do γ -ZBNNNR-*hh*-4, respectivamente.

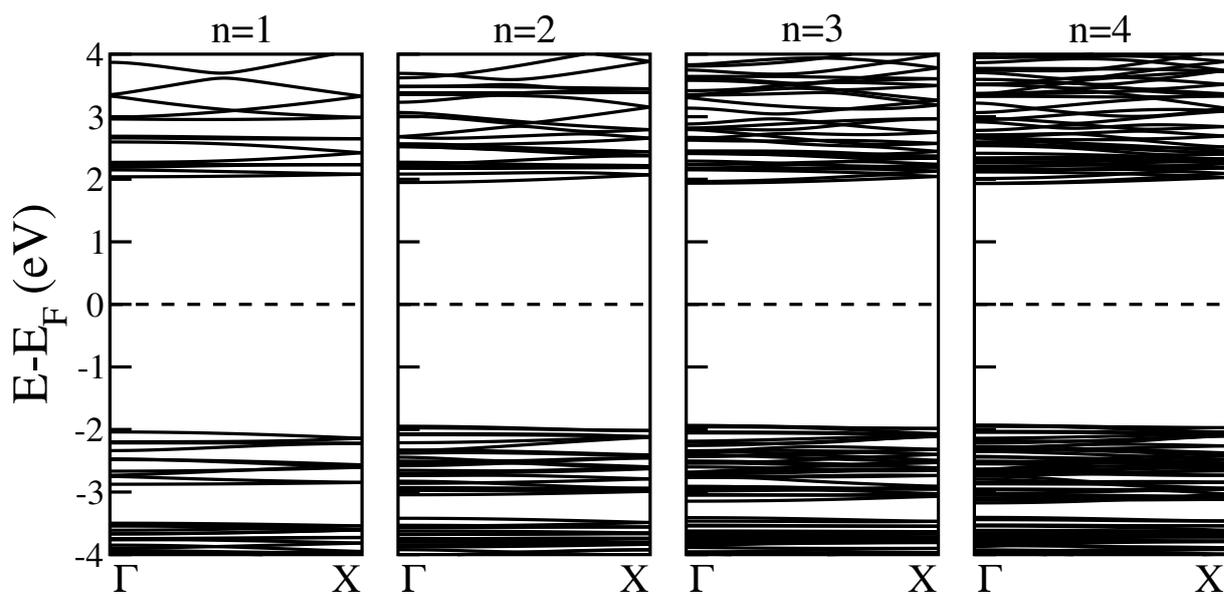


Figura 73 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ZBNNNR- hh , com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

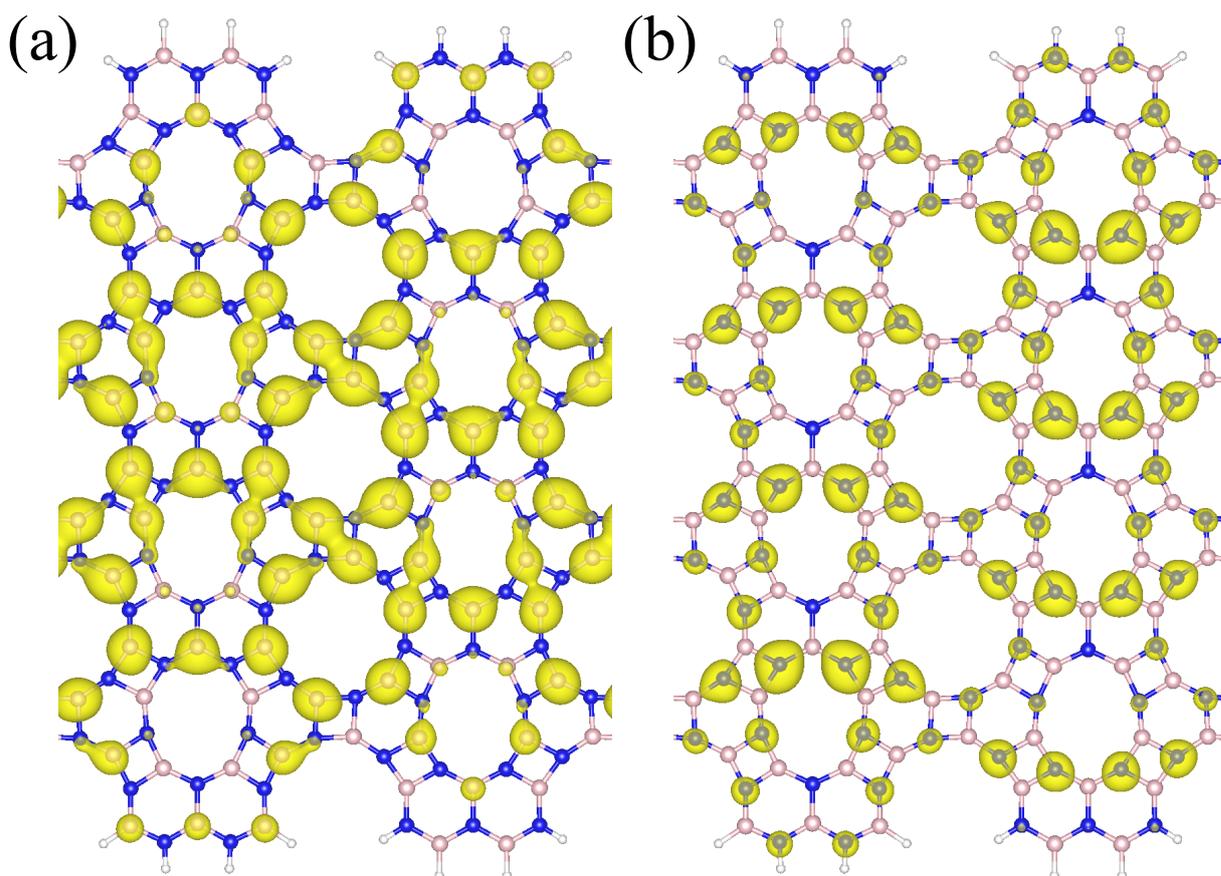


Figura 74 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ZBNNNR- hh com $n = 4$.

Semelhantemente para a família hsh , a Figura 75 apresenta a estrutura eletrônica de bandas para os sistemas com largura $n = 1, 2, 3$ e 4 , bem como as Figuras 76(a) e 76(b),

a densidade parcial de carga para os estados CBM e VBM da nanofita γ -ZBNNNR-*hsh*-4, respectivamente.

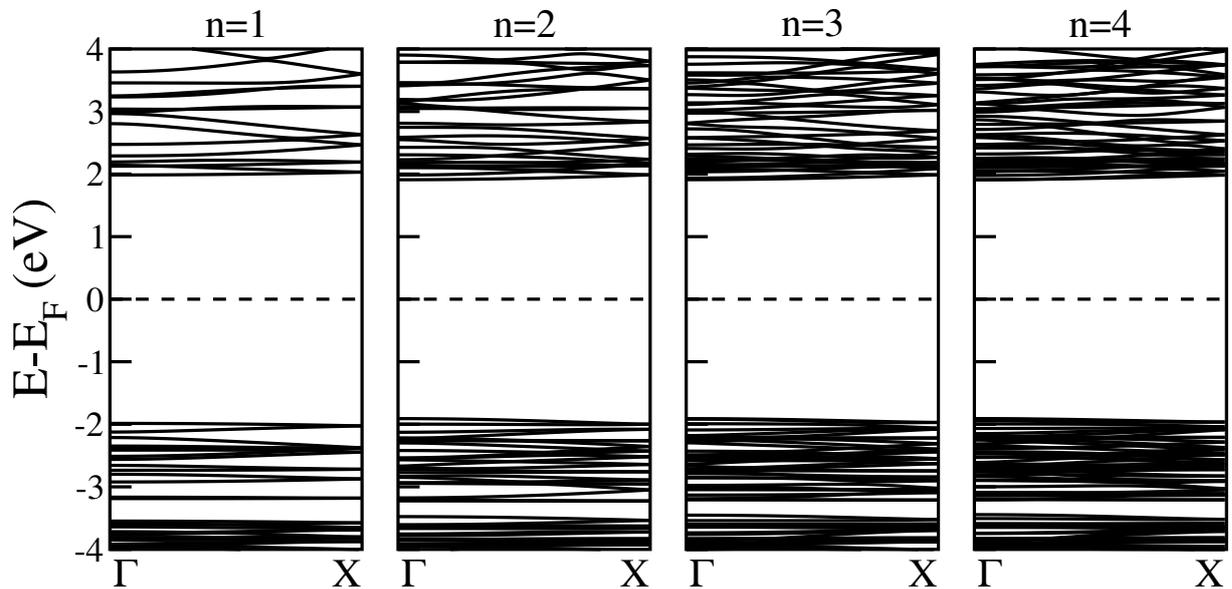


Figura 75 – Estrutura eletrônica de bandas das nanofitas de γ -BN (II) da família γ -ZBNNNR-*hsh*, com $n = 1, 2, 3$ e 4 . $E = 0$ eV representa o nível de Fermi.

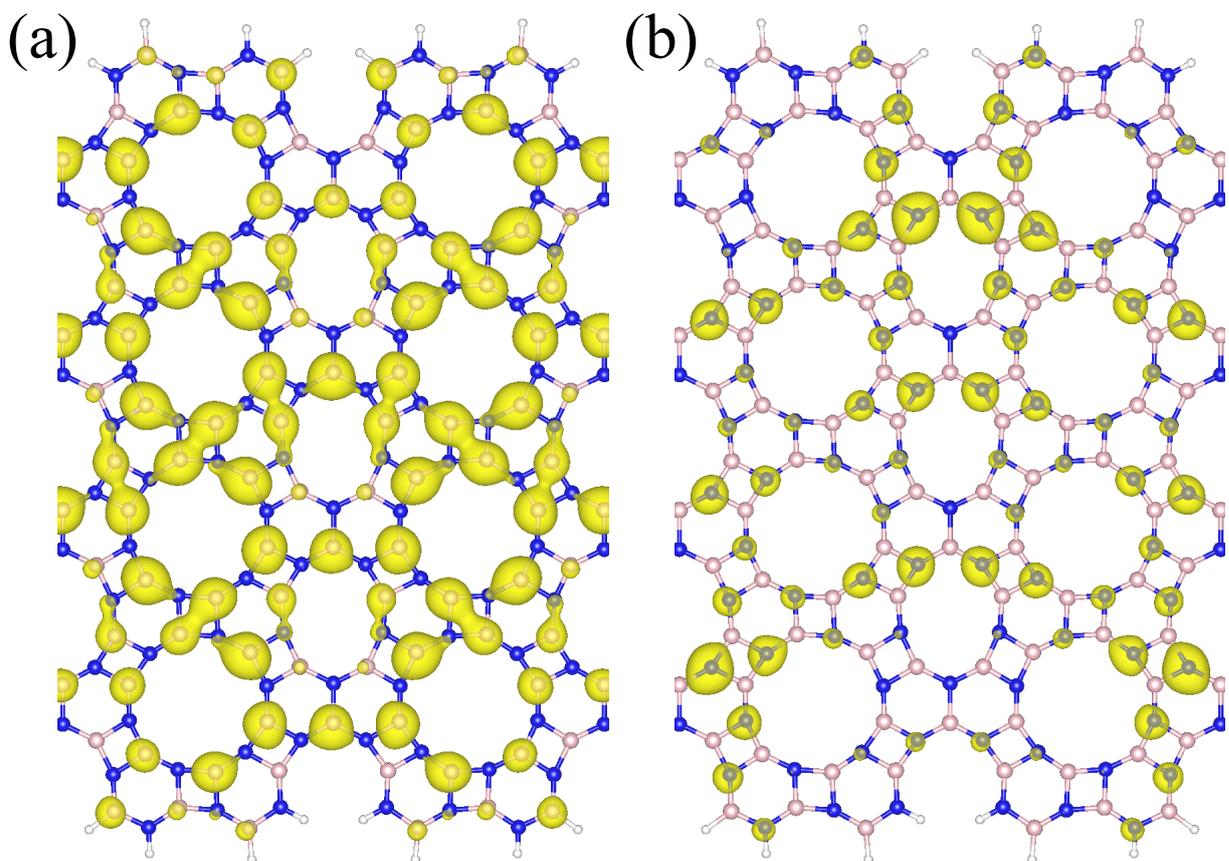


Figura 76 – Densidade parcial de carga para os estados (a) CBM e (b) VBM da nanofita de γ -BN (II) denominada γ -ZBNNNR-*hsh* com $n = 4$.

As nanofitas γ ZBNNNR-*hsh*, com $n = 2, 3$ e 4 , apresentaram o menor valor (iguais para as três larguras) para o *gap* eletrônico dentre todos os sistemas γ -BNNNRs (II), cujo valor difere um pouco (0,01 eV menor) do respectivo valor obtido para o sistema 2D.

Uma vez que as ligações erradas surgem na direção periódica de tais nanofitas, foi necessário considerar uma célula convencional contendo o dobro de átomos, para que a bipartição fosse novamente acomodada (da mesma forma que foi realizado para o caso bidimensional). Essa característica faz com que as bordas alternem as posições dos átomos B e N.

As distribuições espaciais dos estados CBM e VBM das nanofitas de borda *zigzag* é muito similar ao respectivo sistema 2D, como mostram as Figuras 74, 76 e 56. A própria configuração alternada dos átomos da borda desloca os estados para regiões mais internas dessas nanofitas, possuindo baixa amplitude em suas extremidades, o que justifica a pequena variação no valor do *gap*.

Além disso, os valores obtidos para o *gap* eletrônico dos sistemas *zigzag* são muito próximos dos valores obtidos para os casos *armchair*. A Tabela 4 apresenta todos os valores obtidos para os sistemas γ -BNNNRs (II).

Tabela 4 – *Gap* eletrônico das estruturas γ -BNNNRs (II) estudadas.

Sistemas (II)	<i>Gap</i> eletrônico (eV)			
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
γ -ABNNNR- <i>h10</i>	4,02	3,91	3,87	3,86
γ -ABNNNR- <i>h12</i>	4,04	3,86	3,87	3,86
γ -ZBNNNR- <i>hh</i>	4,08	3,90	3,87	3,86
γ -ZBNNNR- <i>hsh</i>	3,97	3,82	3,82	3,82

Finalmente, é importante destacar que o perfil eletrônico das nanofitas γ -BNNNRs (II) em comparação com seu respectivo sistema bidimensional, γ -BN (II), é diferente do nitreto de boro hexagonal, bem como de suas respectivas nanofitas (hBNNRs). Neste último caso, as nanofitas apresentam a característica de que os estados de fronteira são estados de borda, que resultam em valores para o *gap* eletrônico significativamente diferente do sistema 2D (hBN) [160].

6 Conclusões

Neste trabalho foram teoricamente propostas estruturas bidimensionais planares compostas por átomos de boro, carbono e nitrogênio. Foram investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas de tais sistemas, bem como de suas respectivas nanofitas de bordas *armchair* e *zigzag*.

Inicialmente, foi proposto um novo alótropo de carbono, chamado de *naphthylene- γ* , formado pela junção de unidades do tipo fenil e naftil através de anéis quadrangulares. Esta composição resulta em um sistema bidimensional planar cuja geometria é composta por poros de 10 e 12 átomos. Os resultados mostraram que este sistema é dinamicamente estável. Além disso, os recentes avanços na síntese de nanoestruturas complexas baseadas em carbono, com precisão atômica, indica que este sistema pode ser confeccionado experimentalmente.

Quanto às propriedades eletrônicas, o *naphthylene- γ* é classificado como semicondutor com *gap* eletrônico direto igual a 0,12 eV, com propriedades altamente anisotrópicas, visto que seus níveis eletrônicos de fronteira possuem a característica de serem estados *quasi-1D* ao longo de uma direção espacial específica. Assim como o grafeno, esse sistema também pode ter sua dimensionalidade reduzida para nanofitas.

Particularmente devido à simetria, os níveis de fronteira do sistema 2D exercem grande influência nas propriedades eletrônicas de suas correspondentes nanofitas, cujas estruturas de bandas são fortemente dependentes da quiralidade. Dessa forma, os detalhes das estruturas das bordas também podem influenciar não apenas o valor do *gap* eletrônico, mas também o seu caráter direto ou indireto. Portanto, tais nanofitas podem atuar como materiais bons condutores, visto que seus estados de fronteira se espalham pelo interior das mesmas, ao invés de se localizarem restritamente as suas bordas, como é visto, por exemplo, em nanofitas de grafeno de borda *zigzag*.

Também foram estudadas sete estruturas γ -BCN baseadas na rede do *naphthylene- γ* , abreviadamente chamado de γ -C. Os sistemas híbridos foram concebidos a partir da substituição dos átomos de carbono que compunham as unidades básicas, fenil e naftil, por átomos de boro e nitrogênio. Além disso, o sistema completamente composto por BN, chamado γ -BN (I), foi analisado.

Observou-se que o sistema γ -BN (I) definido sobre a célula primitiva da rede γ -C não pode ser concebido sem a presença de ligações erradas B-B e N-N, embora se tratar de uma estrutura bipartida. Com o intuito de acomodar a bipartição da célula unitária e evitar as ligações erradas, considerou-se uma célula convencional duplicada, composta por 44 átomos, denominada γ -BN (II).

Enquanto o sistema γ -C é um semicondutor de *gap* eletrônico direto, o intervalo de energia proibida para os sistemas híbridos pode ser facilmente modificado, tanto pela concentração de BN quanto pela escolha estratégica dos sítios que serão ocupados pelos substituintes. Isso ocorre porque o *gap* eletrônico tende a aumentar com o aumento de concentração de BN, mas algumas exceções a essa tendência podem surgir para configurações BCN específicas.

Essa relação entre *gap* eletrônico e distribuição de BN pode ser entendida em termos da distribuição espacial dos estados de fronteira, tomando por base o sistema completamente composto por carbono. O *gap* eletrônico para os sistemas γ -BCN variaram entre 0,47 e 1,87 eV. Por outro lado, a presença de ligações erradas na rede γ -BN (I) resulta em um sistema de menor *gap* eletrônico que o γ -BN (II), os quais são respectivamente iguais a 2,84 e 3,83 eV.

Outrossim, observou-se que as nanofitas baseadas no sistema γ -BN (I) de borda *armchair* apresentaram estados distribuídos sobre a largura desses sistemas, enquanto que as de borda *zigzag* apresentaram estados de fronteira localizados nas bordas, semelhante às nanofitas de grafeno de borda *zigzag*. Por outro lado, as nanofitas oriundas do sistema γ -BN (II) não apresentaram nenhum estado de borda, o que indica que suas propriedades eletrônicas são próximas do respectivo sistema 2D.

Finalmente, acredita-se que a análise aqui apresentada fornece aos pesquisadores experimentais a possibilidade de expandir a busca por novos alótropos de carbono, descrevendo o desenvolvimento de novas aplicações em nanoeletrônica baseadas em nanoestruturas de carbono, sistemas híbridos BCN e BN 2D que se apresentam com grande potencial de aplicação em nanoeletrônica em um futuro próximo.

7 Perspectivas

Esta tese teve como objetivo investigar e descrever as propriedades físicas de sistemas baseados em boro, carbono e nitrogênio com diferentes concentrações. Utilizando metodologia semelhante, outros tipos de nanoestruturas podem ser propostas e estudadas.

Uma abordagem possível é investigar as propriedades mecânicas dos sistemas aqui propostos, calculando quantidades como constante elástica, módulo de Young, tensão de ruptura, dentre outras. Essa análise também pode ser estendida a outros alótropos de carbono que ainda não tiveram tais propriedades exploradas.

Ainda tratando dos sistemas propostos aqui, pode-se também analisar a capacidade dos tais de atuarem como filtros para a detecção de cianeto de hidrogênio (HCN), assim como foi proposto para o *biphenylene*, ou de outros compostos.

Outra possibilidade é analisar sistemas formados por unidades fenil e/ou naftil, como é o caso do *biphenylene*, *graphenylene*, *naphthylene- β* e *triphenylene*, a partir da inserção de setores compostos por BN, bem como as versões BN desses alótropos de carbono.

Por fim, tendo em vista que foram explorados sistemas bidimensionais e suas respectivas nanofitas, uma outra abordagem é a formação de nanotubos a partir de tais alótropos de carbono, como foi feito para o *graphenylene* e outras estruturas porosas^{1,2}, bem como para estruturas compostas por BN³.

¹ Koch, A. T.; Khoshaman, A. H.; Fan, H. D. E.; Sawatzky, G. A.; Nojeh, A. (2015). Graphenylene Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(19), 3982–3987.

² Fabris, G. S. L.; Junkermeier, C. E.; Paupitz, R. (2017). Porous graphene and graphenylene nanotubes: Electronic structure and strain effects. *Computational Materials Science*, 140, 344–355.

³ Fabris, G. S. L.; Marana, N. L.; Longo, E.; Sambrano, J. R. (2018). Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence. *ACS Omega*, 3(10), 13413–13421.

8 Publicações relacionadas com essa tese

- D. J. P. Beserra, A. Saraiva-Souza, E. M. Diniz, M. Fadel, V. Meunier, E. C. Girão. *Naphthylene- γ : 1D and 2D carbon allotropes based on the fusion of phenyl- and naphthyl-like groups*. PHYSICAL REVIEW MATERIALS, v.4, p.084003, 2020. [161]
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.084003>
- D. J. P. Beserra, E. C. Girão, S. Guerini. *Phenyl- and naphthyl-type heteroatom substitution blocks in naphthylene- γ : A DFT study*. COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, v.213, p.111578, 2022. [162]
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111578>

Referências

- 1 Buttay, C.; Raynaud, C.; Morel, H.; Civrac, G.; Locatelli, M.; Morel, F. Thermal Stability of Silicon Carbide Power Diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 59, n. 3, p. 761–769, 2012.
- 2 Segal, M. Learning from silicon. *Nature*, p. 7–8, 2004.
- 3 Petkowski, J. J.; Bains, W.; Seager, S. On the potential of silicon as a building block for life. *Life*, v. 10, n. 6, p. 1–47, 2020.
- 4 Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- 5 Miranda, D. S.; Vasconcelos, F. M.; Meunier, V.; Girão, E. C. Electronic properties of boron-rich graphene nanowiggles. *Computational Materials Science*, v. 201, p. 110907, 2022.
- 6 Moore, G. E. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, v. 38, p. 114–117, 1965.
- 7 Quhe, R.; Xu, L.; Liu, S.; Yang, C.; Wang, Y.; Li, H.; Yang, J.; Li, Q.; Shi, B.; Li, Y.; Pan, Y.; Sun, X.; *et. al.* Sub-10 nm two-dimensional transistors: Theory and experiment. *Physics Reports*, v. 938, p. 1–72, 2021.
- 8 Keyes, R. W. Physical limits of silicon transistors and circuits. *Reports on Progress in Physics*, v. 68, n. 12, p. 2701–2746, 2005.
- 9 Chen, F.; Koufaty, D. A.; Zhang, X. Understanding intrinsic characteristics and system implications of flash memory based solid state drives. *ACM SIGMETRICS Performance Evaluation Review*, v. 37, n. 1, p. 181–192, 2009.
- 10 Dhinakaran, V.; Lavanya, M.; Vigneswari, K.; Ravichandran, M.; Vijayakumar, M. D. Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon. *Materials Today: Proceedings*, v. 27, p. 824–828, 2020.
- 11 Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O’Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162–163, 1985.
- 12 Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56–58, 1991.
- 13 Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 14 Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- 15 Mermin, N. D.; Wagner, H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical Review Letters*, v. 17, n. 22, p. 1133–1136, 1966.

- 16 Hohenberg, P. C. Existence of long-range order in one and two dimensions. *Physical Review*, v. 158, n. 2, p. 383–386, 1967.
- 17 Halperin, B. I. On the Hohenberg–Mermin–Wagner Theorem and Its Limitations. *Journal of Statistical Physics*, v. 175, n. 3-4, p. 521–529, 2019.
- 18 Wang, M. C.; Huang, C. C.; Cheung, C. H.; Chen, C. Y.; Tan, S. G.; Huang, T. W.; Zhao, Y.; Zhao, Y.; Wu, G.; Feng, Y. P.; Wu, H. C.; Chang, C. R. Prospects and Opportunities of 2D van der Waals Magnetic Systems. *Annalen der Physik*, v. 532, n. 5, p. 1–19, 2020.
- 19 Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, p. 183, 2007.
- 20 Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, v. 2, p. 1–15, 2017.
- 21 Bhimanapati, G. R.; Lin, Z.; Meunier, V.; Jung, Y.; Cha, J.; Das, S.; Xiao, D.; Son, Y.; Strano, M. S.; Cooper, V. R.; Liang, L.; Louie, S. G.; *et. al.* Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene. *ACS Nano*, v. 9, n. 12, p. 11509–11539, 2015.
- 22 Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B.; Le Lay, G. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical Review Letters*, v. 108, n. 15, p. 1–5, 2012.
- 23 Acun, A.; Zhang, L.; Bampoulis, P.; Farmanbar, M.; Van Houselt, A.; Rudenko, A. N.; Lingenfelder, M.; Brocks, G.; Poelsema, B.; Katsnelson, M. I.; Zandvliet, H. J. W. Germanene: The germanium analogue of graphene. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 27, n. 44, 2015.
- 24 Mannix, A. J.; Zhang, Z.; Guisinger, N. P.; Yakobson, B. I.; Hersam, M. C. Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development. *Nature Nanotechnology*, v. 13, n. 6, p. 444–450, 2018.
- 25 Liu, H.; Neal, A. T.; Zhu, Z.; Luo, Z.; Xu, X.; Tománek, D.; Ye, P. D. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano*, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014.
- 26 Kamal, C.; Ezawa, M. Arsenene: Two-dimensional buckled and puckered honeycomb arsenic systems. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 91, n. 8, p. 1–10, 2015.
- 27 Andrew, R. C.; Mapasha, R. E.; Ukpong, A. M.; Chetty, N. Mechanical properties of graphene and boronitrene. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 85, n. 12, p. 1–9, 2012.
- 28 Balandin, A. A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- 29 Zhang, Y.; Tan, Y. W.; Stormer, H. L.; Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry’s phase in graphene. *Nature*, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.

- 30 Bolotin, K. I.; Ghahari, F.; Shulman, M. D.; Stormer, H. L.; Kim, P. Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature*, v. 462, n. 7270, p. 196–199, 2009.
- 31 Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- 32 Bolotin, K. I.; Sikes, K. J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J.; Kim, P.; Stormer, H. L. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, 2008.
- 33 Chen, J.-H.; Jang, C.; Xiao, S.; Ishigami, M.; Fuhrer, M. S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 4, p. 206–209, 2008.
- 34 Jia, X.; Campos-Delgado, J.; Terrones, M.; Meunier, V.; Dresselhaus, M. S. Graphene edges: A review of their fabrication and characterization. *Nanoscale*, v. 3, n. 1, p. 86–95, 2011.
- 35 Terrones, H.; Lv, R.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on Progress in Physics*, v. 75, n. 6, p. 1–30, 2012.
- 36 Barone, V.; Hod, O.; Scuseria, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006.
- 37 Lee, H. J.; Lim, J.; Cho, S. Y.; Kim, H.; Lee, C.; Lee, G. Y.; Sasikala, S. P.; Yun, T.; Choi, D. S.; Jeong, M. S.; Jung, H. T.; Hong, S.; Kim, S. O. Intact Crystalline Semiconducting Graphene Nanoribbons from Unzipping Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 11, n. 41, p. 38006–38015, 2019.
- 38 Lee, H.; Paeng, K.; Kim, I. S. A review of doping modulation in graphene. *Synthetic Metals*, v. 244, p. 36–47, 2018.
- 39 Yazyev, Oleg V. A guide to the design of electronic properties of graphene nanoribbons. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 10, p. 2319–2328, 2013.
- 40 Wang, Z.; Zhou, X. F.; Zhang, X.; Zhu, Q.; Dong, H.; Zhao, M.; Oganov, A. R. Phagraphene: A Low-Energy Graphene Allotrope Composed of 5-6-7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones. *Nano Letters*, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015.
- 41 Passos, F. I. L.; Da Silva Filho, J. G.; Saraiva-Souza, A.; Souza Filho, A. G.; Meunier, V.; Girão, E. C. One- and two-dimensional carbon nanostructures based on unfolded buckyballs: An ab initio investigation of their electronic properties. *Physical Review B*, v. 95, n. 19, p. 1–8, 2017.
- 42 Zhang, R. S.; Jiang, J. W. The art of designing carbon allotropes. *Frontiers of Physics*, v. 14, n. 1, 2019.
- 43 Terrones, H.; Terrones, M.; Hernández, E.; Grobert, N.; Charlier, J. C.; Ajayan, P. M. New metallic allotropes of planar and tubular carbon. *Physical Review Letters*, v. 84, n. 8, p. 1716–1719, 2000.

- 44 Baughman, R. H.; Eckhardt, H.; Kertesz, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987.
- 45 Ivanovskii, A. L. Graphynes and graphdynes. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 41, n. 1-2, p. 1–19, 2013.
- 46 Zhang, S.; Zhou, J.; Wang, Q.; Chen, X.; Kawazoe, Y.; Jena, P. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- 47 Ram, B.; Mizuseki, H. Tetrahexcarbon: A two-dimensional allotrope of carbon. *Carbon*, v. 137, p. 266–273, 2018.
- 48 Wang, X.; Feng, Z.; Rong, J.; Zhang, Y.; Zhong, Y.; Feng, J.; Yu, X.; Zhan, Z. Planar net- τ : A new high-performance metallic carbon anode material for lithium-ion batteries. *Carbon*, v. 142, p. 438–444, 2019.
- 49 Li, X.; Wang, Q.; Jena, P. ψ -Graphene: A New Metallic Allotrope of Planar Carbon with Potential Applications as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 8, n. 14, p. 3234–3241, 2017.
- 50 Song, Q.; Wang, B.; Deng, K.; Feng, X.; Wagner, M.; Gale, J. D.; Müllen, K.; Zhi, L. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nonlocalized cyclohexatriene units. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 1, p. 38–41, 2013.
- 51 Hudspeth, M. A.; Whitman, B. W.; Barone, V.; Peralta, J. E. Electronic properties of the biphenylene sheet and its one-dimensional derivatives. *ACS Nano*, v. 4, n. 8, p. 4565–4570, 2010.
- 52 Yang, W.; Chen, G.; Shi, Z.; Liu, C. C.; Zhang, L.; Xie, G.; Cheng, M.; Wang, D.; Yang, R.; Shi, D.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; *et. al.* Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, v. 12, n. 9, p. 792–797, 2013.
- 53 Zhang, Y. I.; Zhang, L.; Zhou, C. Graphene and Related Applications. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, p. 2329–2339, 2013.
- 54 Kim, Chang Duk and Min, Bong Ki and Jung, Woo Sik. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. *Carbon*, v. 47, n. 6, p. 1610–1612, 2009.
- 55 Wang, Z.; Li, N.; Shi, Z.; Gu, Z. Low-cost and large-scale synthesis of graphene nanosheets by arc discharge in air. *Nanotechnology*, v. 21, n. 17, 2010.
- 56 Bhuyan, Md. S. A.; Uddin, Md. N.; Islam, Md. M.; Bipasha, F. A.; Hossain, S. S. Synthesis of graphene. *International Nano Letters*, v. 6, n. 2, p. 65–83, 2016.
- 57 Liu, N.; Luo, F.; Wu, H.; Liu, Y.; Zhang, C.; Chen, J. One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Advanced Functional Materials*, v. 18, n. 10, p. 1518–1525, 2008.
- 58 Park, C. S.; Yoon, H.; Kwon, O. S. Graphene-based nanoelectronic biosensors. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 38, p. 13–22, 2016.

- 59 Bieri, M.; Treier, M.; Cai, J.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Gröning, O.; Gröning, P.; Kastler, M.; Rieger, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. Porous graphenes: Two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chemical Communications*, n. 45, p. 6919–6921, 2009.
- 60 Palma, C.-A.; Samorì, P. Blueprinting macromolecular electronics. *Nature Chemistry*, v. 3, n. 6, p. 431–436, 2011.
- 61 Fan, Q.; Martin-Jimenez, D.; Ebeling, D.; Krug, C. K.; Brechmann, L.; Kohlmeyer, C.; Hilt, G.; Hieringer, W.; Schirmeisen, A.; Gottfried, J. M. Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 141, n. 44, p. 17713–17720, 2019.
- 62 Klein, B. P.; Van Der Heijden, N. J.; Kachel, S. R.; Franke, M.; Krug, C. K.; Greulich, K. K.; Ruppenthal, L.; Müller, P.; Rosenow, P.; Parhizkar, S.; Bocquet, F. C.; Schmid, M.; *et. al.* Molecular Topology and the Surface Chemical Bond: Alternant Versus Nonalternant Aromatic Systems as Functional Structural Elements. *Physical Review X*, v. 9, n. 1, p. 11030, 2019.
- 63 Fan, Q.; Yan, L.; Tripp, M. W.; Krejčí, O.; Dimosthenous, S.; Kachel, S. R.; Chen, M.; Foster, A. S.; Koert, U.; Liljeroth, P.; Gottfried, J. M. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021.
- 64 Tyutyulkov, N.; Dietz, F.; Müllen, K.; Baumgarten, M. Structure and energy spectra of a two-dimensional dielectric carbon allotrope. *Chemical Physics Letters*, v. 272, p. 111–114, 1997.
- 65 Karaush, N. N.; Baryshnikov, G. V.; Minaev, B. F. DFT characterization of a new possible graphene allotrope. *Chemical Physics Letters*, v. 612, p. 229–233, 2014.
- 66 Sánchez-Sánchez, C.; Nicolai, A.; Rossel, F.; Cai, J.; Liu, J.; Feng, X.; Müllen, K.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Meunier, V. On-Surface Cyclization of ortho-Dihalotetracenes to Four- and Six-Membered Rings. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 48, p. 17617–17623, 2017.
- 67 Sánchez-Sánchez, C.; Dienel, T.; Nicolai, A.; Kharche, N.; Liang, L.; Daniels, C.; Meunier, V.; Liu, J.; Feng, X.; Müllen, K.; Sánchez-Valencia, J. R.; Gröning, O.; Ruffieux, P.; Fasel, R. On-Surface Synthesis and Characterization of Acene-Based Nanoribbons Incorporating Four-Membered Rings. *Chemistry - A European Journal*, v. 25, n. 52, p. 12074–12082, 2019.
- 68 Wang, X. Q.; Li, H. D.; Wang, J. T. Prediction of a new two-dimensional metallic carbon allotrope. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 6, p. 2024–2030, 2013.
- 69 Rao Nulakani, N. V.; Kamaraj, M.; Subramanian, V. Coro-graphene and circumcoro-graphyne: Novel two-dimensional materials with exciting electronic properties. *RSC Advances*, v. 5, n. 96, p. 78910–78916, 2015.
- 70 Rong, J.; Dong, H.; Feng, J.; Wang, X.; Zhang, Y.; Yu, X.; Zhan, Z. Planar metallic carbon allotrope from graphene-like nanoribbons. *Carbon*, v. 135, p. 21–28, 2018.
- 71 Álvares Paz, M. L.; Saraiva-Souza, A.; Meunier, V.; Girão, E. C. Naphthylenes: 1D and 2D carbon allotropes based on naphthyl units. *Carbon*, v. 153, p. 792–803, 2019.

- 72 Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, v. 9, n. 11, p. 868–871, 2010.
- 73 Lazzeri, M.; Barreiro, A. Carbon-based nanoscience. *Elements*, v. 10, n. 6, p. 447–452, 2014.
- 74 Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J. S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Ri Kim, H.; Song, Y. I.; Kim, Y. J.; Kim, K. S.; and Özyilmaz, B.; Ahn, J. H.; Hong, B. H.; Iijima, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 8, p. 574–578, 2010.
- 75 Han, T. H.; Lee, Y.; Choi, M. R.; Woo, S. H.; Bae, S. H.; Hong, B. H.; Ahn, J. H.; Lee, T. W. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photonics*, v. 6, n. 2, p. 105–110, 2012.
- 76 Kim, K.; Bae, S. H.; Toh, C. T.; Kim, H.; Cho, J. H.; Whang, D.; Lee, T. W.; Özyilmaz, B.; Ahn, J. H. Ultrathin organic solar cells with graphene doped by ferroelectric polarization. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 6, n. 5, p. 3299–3304, 2014.
- 77 Ahn, J. H.; Hong, B. H. Graphene for displays that bend. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 10, p. 737–738, 2014.
- 78 Rahaman, O.; Mortazavi, B.; Dianat, A.; Cuniberti, G.; Rabczuk, T. A structural insight into mechanical strength of graphene-like carbon and carbon nitride networks. *Nanotechnology*, v. 28, n. 5, 2017.
- 79 Balaban, A. T.; Vollhardt, K. P. C. Heliphenes and Related Structures. *The Open Organic Chemistry Journal*, v. 5, n. 1, p. 117–126, 2011.
- 80 Kim, B. G.; Choi, H. J. Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile Dirac cones. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 86, n. 11, p. 1–5, 2012.
- 81 Li, G.; Li, Y.; Liu, H.; Guo, Y.; Li, Y.; Zhu, D. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, v. 46, n. 19, p. 3256–3258, 2010.
- 82 Hu, Y.; Wu, C.; Pan, Q.; Jin, Y.; Lyu, R.; Martineza, V.; Huang, S.; Wu, J.; Wayment, L. J.; Clark, N. A.; Raschke, M. B.; Zhao, Y.; Zhang, W. Synthesis of γ -graphyne using dynamic covalent chemistry. *Nature Synthesis*, n. 1, p. 449–454, 2022.
- 83 Topsakal, M.; Cahangirov, S.; Ciraci, S. The response of mechanical and electronic properties of graphane to the elastic strain. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 9, p. 94–97, 2010.
- 84 Peng, Q.; Ji, W.; De, S. Mechanical properties of the hexagonal boron nitride monolayer: Ab initio study. *Computational Materials Science*, v. 56, p. 11–17, 2012.
- 85 Jiang, J. W.; Leng, J.; Li, J.; Guo, Z.; Chang, T.; Guo, X.; Zhang, T. Twin graphene: A novel two-dimensional semiconducting carbon allotrope. *Carbon*, v. 118, p. 370–375, 2017.
- 86 Wang, S.; Li, J.; Zhu, X.; Wang, M. A new two-dimensional semiconducting carbon allotrope: A first-principles study. *Carbon*, v. 143, p. 517–522, 2019.

- 87 Bhattacharya, D.; Jana, D. Twin T-graphene: A new semiconducting 2D carbon allotrope. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, n. 18, p. 10286–10294, 2020.
- 88 Yang, X.; Wang, Y.; Xiao, R.; Liu, H.; Bing, Z.; Zhang, Y.; Yao, X. A new two-dimensional semiconducting carbon allotrope with direct band gap: a first-principles prediction. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 33, n. 4, 2020.
- 89 Deb, J.; Paul, D.; Sarkar, U. Pentagraphyne: A new carbon allotrope with superior electronic and optical property. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 8, n. 45, p. 16143–16150, 2020.
- 90 Glass, C. W.; Oganov, A. R.; Hansen, N. USPEX-Evolutionary crystal structure prediction. *Computer Physics Communications*, v. 175, n. 11-12, p. 713–720, 2006.
- 91 Fan, X.; Li, J.; Chen, G. New carbon allotropes with metallic conducting properties: a first-principles prediction. *RSC Advances*, v. 7, n. 28, p. 17417–17426, 2017.
- 92 Wang, S.; Yang, B.; Chen, H.; Ruckenstein, E. Popgraphene: A new 2D planar carbon allotrope composed of 5-8-5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 16, p. 6815–6821, 2018.
- 93 Zhao, C. X.; Yang, Y. Q.; Niu, C. Y.; Wang, J. Q.; Jia, Y. C-57 carbon: A two-dimensional metallic carbon allotrope with pentagonal and heptagonal rings. *Computational Materials Science*, v. 160, p. 115–119, 2019.
- 94 Maruyama, M.; Okada, S. Two-dimensional sp^2 carbon network of fused pentagons: All carbon ferromagnetic sheet. *Applied Physics Express*, v. 6, n. 9, p. 2–6, 2013.
- 95 Denis, P. A. Concentration dependence of the band gaps of phosphorus and sulfur doped graphene. *Computational Materials Science*, v. 67, p. 203–206, 2013.
- 96 Shahrokhi, M.; Leonard, C. Tuning the band gap and optical spectra of silicon-doped graphene: Many-body effects and excitonic states. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 693, p. 1185–1196, 2017.
- 97 Ooi, N.; Rairkar, A.; Lindsley, L.; Adams, J. B. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 18, n. 1, p. 97–115, 2006.
- 98 Wu, J.; Wang, B.; Wei, Y.; Yang, R.; Dresselhaus, M. Mechanics and mechanically tunable band gap in single-layer hexagonal boron-nitride. *Materials Research Letters*, v. 1, n. 4, p. 200–206, 2013.
- 99 Cassabois, G.; Valvin, P.; Gil, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*, v. 10, n. 4, p. 262–266, 2016.
- 100 Pontes, J. M.; Frazão, N. F.; Azevedo, D. L.; Lima, J. R.F. Electronic, optical, vibrational and thermodynamic properties of phabn structure: A first principles study. *Computational Materials Science*, v. 188, p. 110210, 2021.
- 101 Perim, E.; Paupitz, R.; Autreto, P. A. S.; Galvao, D. S. Inorganic graphenylene: A porous two-dimensional material with tunable band gap. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 41, p. 23670–23674, 2014.

- 102 Brunetto, G.; Santos, B. I.; Autreto, P. A. S.; Machado, L. D.; Dos Santos, R. P. B.; Galvao, D. S. A nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, v. 1407, p. 79–84, 2012.
- 103 Nascimento, R.; Da Rocha Martins, J.; Batista, R. J. C.; Chacham, H. Band gaps of BN-doped graphene: Fluctuations, trends, and bounds. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 9, p. 5055–5061, 2015.
- 104 Raidongia, K.; Nag, A.; Hembam, K. P. S. S.; Waghmare, U. V.; Datta, R.; Rao, C. N. R. BCN: a graphene analogue with remarkable adsorptive properties. *Chemistry - A European Journal*, v. 16, n. 1, p. 149–157, 2010.
- 105 Dos Santos, R. B.; Rivelino, R.; Mota, F. B.; Gueorguiev, G. K. Effects of N doping on the electronic properties of a small carbon atomic chain with distinct sp^2 terminations: A first-principles study. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 84, n. 7, p. 1–8, 2011.
- 106 Song, L.; Liu, Z.; Reddy, A. L. M.; Narayanan, N. T.; Taha-Tijerina, J.; Peng, J.; Gao, G.; Lou, J.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M. Binary and ternary atomic layers built from carbon, boron, and nitrogen. *Advanced Materials*, v. 24, n. 36, p. 4878–4895, 2012.
- 107 Chang, C. K.; Kataria, S.; Kuo, C. C.; Ganguly, A.; Wang, B. Y.; Hwang, J. Y.; Huang, K. J.; Yang, W. H.; Wang, S. B.; Chuang, C. H.; Chen, M.; Huang, C. I.; *et. al.* Band gap engineering of chemical vapor deposited graphene by in situ BN doping. *ACS Nano*, v. 7, n. 2, p. 1333–1341, 2013.
- 108 Rani, P.; Jindal, V. K. Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms. *RSC Advances*, v. 3, n. 3, p. 802–812, 2013.
- 109 Rani, P.; Jindal, V. K. Stability and electronic properties of isomers of B/N co-doped graphene. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, v. 4, n. 8, p. 989–996, 2014.
- 110 Kaloni, T. P.; Joshi, R. P.; Adhikari, N. P.; Schwingenschlögl, U. Band gap tuning in BN-doped graphene systems with high carrier mobility. *Applied Physics Letters*, v. 104, n. 7, p. 1–11, 2014.
- 111 Freitas, A.; Machado, L. D.; Bezerra, C. G.; Tromer, R. M.; Pereira, L. F.C.; Azevedo, S. $B_xC_yN_z$ hybrid graphenylene: stability and electronic properties. *RSC Advances*, v. 8, n. 44, p. 24847–24856, 2018.
- 112 Esfandiarpour, R.; Hosseini, M. R.; Hadipour, N. L.; Bahrami, A. Density functional theory evaluation of pristine and BN-doped biphenylene nanosheets to detect HCN. *Journal of Molecular Modeling*, v. 25, n. 6, p. 2–7, 2019.
- 113 Pontes, J. M.; Pinto, A. K. M.; Azevedo, S. Structural, electronic, and optical properties of the PhaCBNs monolayers. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 136, p. 115007, 2022.
- 114 Pawlak, R.; Liu, X.; Ninova, S.; D’Astolfo, P.; Drechsel, C.; Sangtarash, S.; Häner, R.; Decurtins, S.; Sadeghi, H.; Lambert, C. J.; Aschauer, U.; Liu, S. X.; Meyer, E. Bottom-up Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Graphene Nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, v. 142, n. 29, p. 12568–12573, 2020.

- 115 Wu, J.; Wee, A. T. S.; Wang, D.; Wang, Z.; Liu, W.; Arramel; Zhou, J.; Feng, Y. P.; Loh, K. P. Atomic-level electronic properties of carbon nitride monolayers. *ACS Nano*, v. 14, n. 10, p. 14008–14016, 2020.
- 116 Mahmood, J.; Lee, E. K.; Jung, M.; Shin, D.; Jeon, I. Y.; Jung, S. M.; Choi, H. J.; Seo, J. M.; Bae, S. Y.; Sohn, S. D.; Park, N.; Oh, J. H.; Shin, H. J.; Baek, J. B. Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nature Communications*, v. 6, 2015.
- 117 Cai, J.; Pignedoli, C. A.; Talirz, L.; Ruffieux, P.; Söde, H.; Liang, L.; Meunier, V.; Berger, R.; Li, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. Graphene nanoribbon heterojunctions. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 11, p. 896–900, 2014.
- 118 Zhang, Y.; Zhang, Y.; Li, G.; Lu, J.; Lin, X.; Du, S.; Berger, R.; Feng, X.; Müllen, K.; Gao, H. J. Direct visualization of atomically precise nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 105, n. 2, 2014.
- 119 Vo, T. H.; Shekhirev, M.; Kunkel, D. A.; Orange, F.; Guinel, M. J. F.; Enders, A.; Sinitskii, A. Bottom-up solution synthesis of narrow nitrogen-doped graphene nanoribbons. *Chemical Communications*, v. 50, n. 32, p. 4172–4174, 2014.
- 120 Born, M.; Oppenheimer, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 84, p. 457–484, 1927.
- 121 Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.
- 122 Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.
- 123 Vianna, J. D. M.; Canuto, S.; Fazzio, A. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- 124 Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.
- 125 Perdew, J. P.; Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986.
- 126 Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- 127 Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, v. 98, n. 7, p. 5648–5656, 1993.
- 128 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.
- 129 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

- 130 Qin, G.; Qin, Z.; Wang, H.; Hu, M. On the diversity in the thermal transport properties of graphene: A first-principles-benchmark study testing different exchange-correlation functionals. *Computational Materials Science*, v. 151, p. 153–159, 2018.
- 131 Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Fractional charge perspective on the band gap in density-functional theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 77, n. 11, p. 1–6, 2008.
- 132 Perdew, J. P.; Yang, W.; Burke, K.; Yang, Z.; Gross, E. K. U.; Scheffler, M.; Scuseria, G. E.; Henderson, T. M.; Zhang, I. Y.; Ruzsinszky, A.; Peng, H.; Sun, J.; Trushin, E.; Görling, A. Understanding band gaps of solids in generalized Kohn-Sham theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 114, n. 11, p. 2801–2806, 2017.
- 133 Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.
- 134 Kang, J.; Li, J.; Wu, F.; Li, S. S.; Xia, J. B. Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 42, p. 20466–20470, 2011.
- 135 Yi, W. C.; Liu, W.; Botana, J.; Liu, J. Y.; Miao, M. S. Microporosity as a new property control factor in graphene-like 2D allotropes. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 22, p. 10348–10353, 2018.
- 136 Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, 1992.
- 137 C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, v. 57, p. 1169, 1940.
- 138 Phillips, J. C.; Kleinman, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, v. 116, p. 287, 1959.
- 139 Zunger, A.; Cohen, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, v. 18, n. 10, p. 5449–5472, 1978.
- 140 Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.
- 141 Kerker, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, n. 9, 1980.
- 142 Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics-Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.
- 143 Ordejón, P.; Artacho, E.; Soler, J. M. Self-consistent order density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 53, n. 16, p. R10441–R10444, 1996.

- 144 Bylander, D. M.; Kleinman, L. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 1982.
- 145 Feynman, R. P. Forces in molecules. *Physical Review*, v. 56(4), p. 340–343, 1939.
- 146 Sánchez-Portal, D.; Junquera, J.; Paz, Ó.; Artacho, E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 64, n. 23, p. 1–9, 2001.
- 147 Pack, J. D.; Monkhorst, H. J. "Special points for Brillouin-zone integrations" - a reply. *Physical Review B*, v. 16, n. 4, p. 1748–1749, 1977.
- 148 Schattschneider, D. The Plane Symmetry Groups: Their Recognition and Notation. *The American Mathematical Monthly*, v. 85, n. 6, p. 439–450, 1978.
- 149 Enkovaara, J.; Rostgaard, C.; Mortensen, J. J.; Chen, J.; Dułak, M.; Ferrighi, L.; Gavnholt, J.; Glinsvad, C.; Haikola, V.; Hansen, H. A.; Kristoffersen, H. H.; Kuisma, M.; *et. al.* Electronic structure calculations with GPAW: A real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 22, n. 25, 2010.
- 150 Togo, A.; Tanaka, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, v. 108, p. 1–5, 2015.
- 151 Moreno, C.; Vilas-Varela, M.; Kretz, B.; Garcia-Lekue, A.; Costache, M. V.; Paradinas, M.; Panighel, M.; Ceballos, G.; Valenzuela, S. O.; Peña, D.; Mugarza, A. Bottom-up synthesis of multifunctional nanoporous graphene. *Science*, v. 360, n. 6385, p. 199–203, 2018.
- 152 Koch, A. T.; Khoshaman, A. H.; Fan, H. D. E.; Sawatzky, G. A.; Nojeh, A. Graphenylene Nanotubes. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 19, 2015.
- 153 Pisani, L.; Chan, J. A.; Montanari, B.; Harrison, N. M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 75, n. 6, 2007.
- 154 Craciun, M. F.; Khrapach, I.; Barnes, M. D.; Russo, S. Properties and applications of chemically functionalized graphene. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 25, n. 42, 2013.
- 155 Berger, D.; Ratsch, C. Line defects in graphene: How doping affects the electronic and mechanical properties. *Physical Review B*, v. 93, n. 23, 2016.
- 156 Koskinen, P.; Malola, S.; Häkkinen, H. Self-passivating edge reconstructions of graphene. *Physical Review Letters*, v. 101, n. 11, 2008.
- 157 Koskinen, P.; Malola, S.; Häkkinen, H. Evidence for graphene edges beyond zigzag and armchair. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 80, n. 7, 2009.
- 158 Pan, M.; Girão, E. C.; Jia, X.; Bhaviripudi, S.; Li, Q.; Kong, J.; Meunier, V.; Dresselhaus, M. S. Topographic and spectroscopic characterization of electronic edge States in CVD grown graphene nanoribbons. *Nano Letters*, v. 12, n. 4, 2012.

- 159 Shinde, P. P.; Kumar, V. Direct band gap opening in graphene by BN doping: Ab initio calculations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 84, n. 12, p. 1–6, 2011.
- 160 Park, C. H.; Louie, S. G. Energy gaps and stark effect in boron nitride nanoribbons. *Nano Letters*, v. 8, n. 8, p. 2200–2203, 2008.
- 161 Beserra, D. J. P.; Saraiva-Souza, A.; Diniz, E. M.; Fadel, M.; Meunier, V.; Girão, E. C. Naphthylene- γ : 1D and 2D carbon allotropes based on the fusion of phenyl- and naphthyl-like groups. *Physical Review Materials*, v. 4, n. 8, p. 1–9, 2020.
- 162 Beserra, D. J. P.; Girão, E. C.; Guerini, S. Phenyl- and naphthyl-type heteroatom substitution blocks in naphthylene- γ : A DFT study. *Computational Materials Science*, v. 213, p. 111578, 2022.

Apêndices

APÊNDICE A – Demonstração dos Teoremas de Hohenberg e Kohn

Demonstração do 1º teorema

Considere a existência de dois estados fundamentais distintos ψ e ψ' . 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 a 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

$$\begin{cases} E_0 < E'_0 + \int [v_{ext}(\mathbf{r}) - v'_{ext}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3r \\ E'_0 < E_0 + \int [v'_{ext}(\mathbf{r}) - v_{ext}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d^3r \end{cases},$$

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

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (\text{A.4})$$

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 2º 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

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.5})$$

reorganizando os termos,

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.6})$$

ou ainda,

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

onde $H_e[\rho]$ 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.7 da seguinte forma

$$E[\rho_0] = H_e[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle. \quad (\text{A.8})$$

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 ψ

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (\text{A.9})$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.10})$$

$$H_e[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < H_e[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (\text{A.11})$$

e, finalmente:

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (\text{A.12})$$

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