



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Ciências Exatas e da Natureza

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Física

COMPOSTOS DIAMONDOL TIPO B-C-N: ESTABILIDADE E
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Allan Kleyton Muniz Pinto

Tese de Doutorado

João Pessoa- PB

27 de fevereiro de 2023

Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Física

Allan Kleyton Muniz Pinto

**COMPOSTOS DIAMONDOL TIPO B-C-N: ESTABILIDADE E
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS**

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

Área de concentração: Física da Matéria Conden-
sada

Linha de pesquisa: Materiais nanoestruturados

Orientador: Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
Co-orientador: Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos

João Pessoa - PB
27 de fevereiro de 2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P659c Pinto, Allan Kleyton Muniz.

Compostos diamondol tipo B-C-N: estabilidade e propriedades eletrônicas / Allan Kleyton Muniz Pinto. - João Pessoa, 2023.
79 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.

Coorientação: Matheus Josué de Souza Matos.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Física da matéria condensada. 2. Estrutura eletrônica. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Diamondol. 5. Bonitrol. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Matos, Matheus Josué de Souza. III. Título.

UFPB/BC

CDU 538.9(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de tese de
Doutorado do aluno Allan Kleyton Muniz Pinto,
candidato ao Título de Doutor em Física na Área de
Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos vinte e sete dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e três, às 10:00, nas dependências do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar a tese de Doutorado, na área de Física da Matéria Condensada, de **Allan Kleyton Muniz Pinto**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Sérgio André Fontes Azevedo (PPGF/UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Matheus Josué de Souza Matos (UFOP), coorientador, Jesús Pavón López (PPGF/UFPB), Alexandre da Silva Rosas (PPGF/UFPB), Lídia Carvalho Gomes (UFPE) e Ana Paula M. Barboza (UFOP). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para o candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição da pesquisa de tese intitulada “*Compostos diamondol tipo BCN: Estabilidade e propriedades eletrônicas*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o parecer “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, Danilo Wilson Lemos Menezes, Técnico em Assuntos Educacionais, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **27 de fevereiro de 2023**.

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
Orientador – PPGF/UFPB

Prof. Dr. Matheus Josué de Souza Matos

Coorientador - UFOP

Prof. Dr. Jesús Pavón López
PPGF/UFPB

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas
PPGF/UFPB

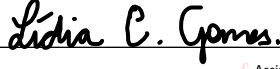
Profª. Dra. Lídia Carvalho Gomes
UFPE

Profª. Dra. Ana Paula M. Barboza
UFOP

Documento assinado digitalmente
 SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO
Data: 28/02/2023 08:50:01-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Documento assinado digitalmente
 MATHEUS JOSUE DE SOUZA MATOS
Data: 27/02/2023 20:54:05-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>


Documento assinado digitalmente
 ALEXANDRE DA SILVA ROSAS
Data: 27/02/2023 19:55:41-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>


Assinado de forma digital por ANA
PAULA MOREIRA
BARBOZA:05523339644
Dados: 2023.02.27 17:10:20 -03'00'

*À minha família, em especial ao meu filho,
Átila Hendrik.*

Agradecimentos

Agradeço antes de tudo a minha família. Minha mãe Maria de Lourdes, meus irmãos Rubstein Muniz e Rayssa Muniz e ao meu pai Rubstein Muniz “in memorian”. Agradeço especialmente a minha esposa Amanda Dayane, por toda paciência, incentivo e colaboração nessa fase impar da minha vida.

Aos meus colegas e amigos do doutorado, em especial a Jessé Medeiro, Jair Andrade, Marcus Lima, Matheus Paganelly, João Carlos e Juliana Gonçalves, pelas colaborações, companheirismo e momentos de descontração, fundamentais para processo de enriquecimento do meu conhecimento científico. Agradeço aos meus colegas, Djardiel Gomes, Edson, Guilherme Angelo, Igor Oliveira, José Carlos, Jessé Medeiros, Juliana Gonçalves, Marcus Lima, Mirleide Dantas, Suzane Medeiros e aos demais membros Grupo de Estrutura Eletrônica (GEE), da Universidade Federal da Paraíba, por nossas reuniões semanais, onde constantemente compartilhamos conhecimentos importantíssimos. Gratidão também ao *Nanoscale Physics Group*, da universidade Federal de Ouro Preto.

Ao meu orientador Dr. Sérgio Azevedo por todo direcionamento ao longo do doutorado. Agradeço especialmente ao meu co-orientador Dr. Matheus Matos pela atenção, paciência e todos os ensinamentos que concretizaram esse trabalho. Ao professor Dr. Mario Mazzoni, da Universidade Federal de Minas Gerais, pela disponibilidade e colaboração. A todos os meus professores do doutorado, especialmente aos que tive oportunidade de cursar disciplinas, Sérgio Azevedo, Jorge Gabriel e Eugênio Bezerra.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF). Ao apoio computacional do LCC-CENAPAD-UFMG, ao Centro Nacional de Supercomputação (CESUP) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao laboratório do GEE, da Universidade Federal da

Paraíba, que possibilitou o processamento dos cálculos que culminou nos resultados deste trabalho. Ao INCT-Nano-Carbono, Brasil, pela oportunidade de participar dos eventos e *networking*.

Aos que não foram citados aqui, mas que contribuíram de alguma forma para minha vida e formação acadêmica e aos demais funcionários da Universidade Federal da Paraíba, pelos serviços prestados que possibilitaram o funcionamento da instituição para minha formação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

“We can say that we are still in the infancy of a broad field and diverting ourselves with graphene, a material that looks more interesting than ordinary, whilst a great field of 2D crystals lays undiscovered before us.” (K. Novoselov; C. Neto, 2012).

Resumo

O grafeno é um alótropo do carbono, com propriedades de grande interesse físico, sendo ele o primeiro material bidimensional isolado, motivou a investigação de novos materiais de baixa dimensão. Aplicando alta pressão sob a bicamada de grafeno, foi evidenciado um rearranjando atômico numa estrutura semelhante ao diamante. No entanto, o sistema — chamado de diamondol — é bidimensional (2D), com os átomos de carbono de uma das monocamadas fazendo ligação com uma hidroxila. O diamondol pode comporta-se como semicondutor ou isolante — dependendo da componente de *spin* — e ferromagnético com momento magnético de $1 \mu_B$ por célula unitária. Analogamente, temos o bonitrol, — só que ao invés de carbono, a rede é formada de boro e nitrogênio — que possui caráter metálico e ferromagnético. Uma questão surge naturalmente sobre a possibilidade de misturar os compostos B–C–N semelhantes ao diamondol, na tentativa modificar o comportamento eletrônico. Neste sentido, realizamos cálculos de primeiros princípios, das propriedades estruturais, vibracionais, magnéticas e estrutura eletrônica, de compostos semelhantes ao diamondol, substituindo átomos de boro e nitrogênio, por átomos de carbono. Em nossos resultados, observamos que a energia de formação aumenta com o número de átomos de carbono, sendo o bonitrol a menor energia ($-0,52$ eV/átomo) e o diamondol a maior ($0,18$ eV/átomo). Além do bonitrol, encontramos outros onze casos com energia de formação negativa, que indica um processo exotérmico. Verificamos a estabilidade mecânica via dispersão de fônons, dos casos com energia de formação negativa, conforme a concentração de carbono. A caracterização magnética e eletrônica mostram uma rica fenomenologia, incluindo comportamentos magnéticos, não magnéticos, semicondutores, metálicos, semi-metálicos.

Palavras-chave: Teoria do Funcional da Densidade; Bonitrol; Diamondol; Estrutura eletrônica.

Abstract

Graphene is an allotrope of carbon with properties of great physical interest; it was the first two-dimensional material to be isolated, which motivated the investigation of new low-dimensional materials. Applying high pressure under the graphene bilayer revealed atomic rearrangement in a diamond-like structure. This system, called diamondol, is two-dimensional material (2D) with the carbon atoms of one of the monolayers bonding with a hydroxyl. Diamondol can behave as a semiconductor or an insulator — depending on the spin component — and is ferromagnetic with a magnetic moment of $1 \mu_B$ per unit cell. Analogously, bonitrol, which is made up of boron and nitrogen instead of carbon, has a metallic and ferromagnetic character. This raises the question of the possibility of mixing B–C–N compounds similar to diamondol in an attempt to modify the electronic behavior. To this end, we performed first-principle calculations of the structural, vibrational, magnetic and electronic structure properties of diamondol-like compounds, replacing boron and nitrogen atoms with carbon atoms. Our results showed that the formation energy increases with the number of carbon atoms, with bonitrol having the lowest energy (-0.52 eV/atom) and diamondol having the highest (0.18 eV/atom). In addition to bonitrol, we found eleven other cases with negative formation energy, indicating an exothermic process. We verified the mechanical stability via phonon dispersion of the cases with negative formation energy, according to the carbon concentration. In all these cases, we observe only positive frequencies, demonstrating that our systems are mechanically stable. The magnetic and electronic characterization showed a rich phenomenology, including magnetic moments and electronic behavior ranging from semiconductor to metallic and half-metallic.

Keywords: Density Functional Theory (DFT); Bonitrol; Diamondol; Electronic structure.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica e Metodologia	5
2.1	A Mecânica Quântica	5
2.2	O Problema de Muitos Corpos	6
2.2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	10
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	10
2.3.2	Aproximação de Kohn-Sham	15
2.3.3	Equações de Kohn-Sham	17
2.3.4	Funcional de Troca e Correlação	21
2.4	O Código SIESTA	23
2.4.1	Pseudopotenciais	24
2.4.2	Fônons	26
3	Compostos Diamondol Tipo B-C-N: Estabilidade e Propriedades Eletrônicas	30
3.1	O Estado da Arte	30
3.2	Compostos do Tipo Diamondol e suas Propriedades	32
3.3	Metodologia	35
3.3.1	Geometria das Supercélulas	35
3.3.2	Detalhes Computacionais	36
3.4	Resultados e Discussões	38

3.4.1	Propriedades Estruturais e Energéticas dos Compostos Diamondol Tipo BCN	38
3.4.2	Propriedades Eletrônicas dos Compostos Diamondol Tipo BCN . . .	44
4	Considerações Finais e Perspectivas	50
	Referências Bibliográficas	63
A	Apêndice A	64
A.1	Produção Científica Durante o Doutorado	64

Lista de Figuras

2.1	Esquema para as n-ésimas interações no ciclo auto-consistente. Fonte: elaborado pelo autor.	20
2.2	Exemplo de arquivo de entrada para a inicialização do cálculo com o SIESTA.	24
3.1	Supercélula $2\times 1\times 1$ do (a) bonitrol (b) diamondol. Os átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio são representados pelas cores, branco, verde, cinza, azul e vermelho, respectivamente.	32
3.2	Estrutura de bandas e densidade de estados do (a) bonitrol e (b) diamondol. As linhas preta e vermelha correspondem aos dois componentes de spin. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha horizontal pontilhada cinza. As linhas verticais pontilhadas na cor cinza representa os caminhos que conectam pontos de alta simetria na zona de Brillouin. A legenda na parte inferior interna de cada gráfico das bandas identifica a estequiometria da estrutura correspondente, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu correspondente na figura 3.5 (sobrescrito).	33
3.3	Geometrias com supercélulas $2\times 2\times 1$ otimizadas (a) bonitrol (B_4N_4) e (b) diamondol (C_8), em configurações alinhadas (à esquerda) e não alinhadas (à direita) utilizadas nos cálculos de fônons. Os átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio são representados pelas cores, branco, verde, cinza, azul e vermelho, respectivamente.	34
3.4	Dispersão de fônon para (a) bonitrol e (b) diamondol.	34
3.5	Estruturas semelhantes ao diamondol de BCN, sendo mostradas na ordem crescente do número de dopagem de carbono na rede. Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.	36

3.6	Estruturas que não apresentam boa formação após o relaxamento da geometria. Em cada item, a geometria inicial é mostrada à esquerda e a estrutura final à direita. Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.	37
3.7	Energia de formação em função da concentração de carbono para ambientes ricos em B e ricos em N. A legenda abaixo de cada ponto faz referência as estruturas mostradas na figura 3.5. Já a linha azul conecta as estruturas mais estáveis de cada família definida pelo seu teor de carbono.	39
3.8	Supercélulas das estruturas de BCN tipo diamante (a) B_3CN_4 , (b) $B_3C_2N_3$, (c) $B_2C_3N_3$, (d) $B_2C_4N_2$, (e) B_2C_6 e (f) C_7 utilizadas nos cálculos de fônons. Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.	43
3.9	Dispersão por fônons dos compostos diamondol tipo B-C-N (a) B_3CN_4 , (b) $B_3C_2N_3$, (c) $B_2C_3N_3$, (d) $B_2C_4N_2$, (e) B_2C_6 e (f) BC_7 . Em cada item identificamos a estrutura correspondente, indicando sua composição atômica, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item na figura. 3.5 (sobrescrito).	44
3.10	Estrutura de bandas e densidade de estados de compostos diamondol tipo BCN selecionados. As linhas preta e vermelha correspondem aos dois componentes de spin. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha pontilhada cinza. As linhas verticais pontilhadas na cor cinza representam os caminhos que conectam pontos de alta simetria na zona de Brillouin. A legenda na parte inferior de cada gráfico de banda identifica a estrutura correspondente, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item correspondente na figura 3.5 (sobrescrito).	45

3.11	Gráfico de isosuperfície da densidade eletrônica associada a estados na faixa de energia de 1,0 eV acima do nível de Fermi, para os compostos (a) $B_2C_3N_3$ (b) $B_2C_4N_2$ e (c) BC_7 . Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.	47
3.12	Estruturas de bandas (gráfico à esquerda) e densidade de estados (gráfico à direita) dos compostos diamondol de BCN. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha pontilhada cinza. Mostramos apenas aqueles com caráter metálico nesta figura. A legenda na parte inferior interna de cada gráfico das bandas identificam as estruturas correspondentes, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item correspondente na figura 3.5 (sobrescrito). As linhas pretas e vermelhas referem-se aos dois componentes de spin.	48
3.13	Estruturas de bandas (gráfico à esquerda) e densidade de estados (gráfico à direita) dos compostos diamondol de BCN. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha pontilhada cinza. Em todos os casos mostrados, o DOS foi considerado zero no nível de Fermi (comportamento semicondutor ou semimetálico). A legenda na parte inferior interna de cada gráfico das bandas identificam as estruturas correspondentes, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item correspondente na figura 3.5 (sobrescrito). As linhas pretas e vermelhas referem-se aos dois componentes de spin.	49
4.1	supercélula 2×1 replicada, os contorno rosa e amarelo indicam as direções <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> , respectivamente. Os círculos branco, verde, cinza, azul e vermelho representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.	52

Lista de Tabelas

3.1	E_f energias de formação (eV/átomo) em ambientes ricos em boro e nitrogênio para os vinte e três compostos mostrados na figura 3.5.	41
-----	---	----

INTRODUÇÃO

A compreensão do comportamento da luz serviu de combustível para o desenvolvimento da física ondulatória como a conhecemos hoje. Desde antes de Cristo, Pitágoras já buscava uma explicação para tal, no decorrer dos anos muito conhecimento a respeito da luz foi desenvolvido, mas sempre apoiados pela física clássica, no entanto, em meados de 1900, os modelos conhecidos já não eram suficientes para explicar os fenômenos microscópicos, sendo necessária uma nova física. Foi então que, a física quântica veio proporcionar o desenvolvimento de novos modelos, que se estendem até os dias atuais, utilizando-se uma matemática robusta, muitas vezes, sendo necessário o auxílio de computadores para o processamento de alguns cálculos.

No intuito de descrever matematicamente o mundo físico, as simulações computacionais se tornam uma importante ferramenta, sendo aplicada em diversas áreas do conhecimento. Na física da matéria condensada, esse recurso é um forte aliado em simulações de átomos, sólidos e moléculas, geralmente esses programas implementam a Teoria do Funcional da Densidade (DFT — do inglês *Density Functional Theory*). Um exemplo desse tipo de programa foi desenvolvido pela Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos (SIESTA — do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) [1]. O SIESTA é uma ótima alternativa, pois é um programa gratuito para comunidade acadêmica e com diversos materiais de apoio disponíveis [2–4], além de possuir um custo computacional menor.

Elementos químicos leves, ou seja, com poucos elétrons, tais como, hidrogênio (H), boro (B), carbono (C) e nitrogênio (N) possuem uma riqueza fenomenologia. O carbono, por exemplo, é o sexto elemento da tabela periódica e se destaca devido aos vários arranjos nos quais são encontrados na Natureza. As formas de hibridização de seus orbitais atômicos, permitem a construção de novas estruturas da forma sp , sp^2 e sp^3 , os chamados alótropos,

termo dado a um conjunto de átomos de mesmo tipo que conseguem se arranjar em mais de uma forma.

A grafite é um dos alótropos do carbono, mesmo sendo um sistema tridimensional (3D), deste podemos obter o grafeno, uma estrutura bidimensional (2D), com os átomos de carbono dispostos em anéis hexagonais, semelhante a um favo de mel. O grafeno é estudado teoricamente desde 1947, quando P.R. Wallace iniciou sua investigação sobre a grafite, usando cristalografia de raios-X [5]. Foi obtido experimentalmente em 2004 pelos Cientistas Russos Andre Geim e Konstantin S. Novoselov, no Centro de Nanotecnologia da Universidade de Manchester, onde ao esfoliar a grafite com uma fita adesiva, observaram os fragmentos presos na fita através de microscopia eletrônica. A técnica ficou conhecida como clivagem micromecânica ou simplesmente esfoliação mecânica da grafite [6]. O grafeno se destaca por possuir propriedades de grande interesse físico, como alta condutividade térmica e elétrica e alta resistência mecânica [7–9].

Outro alótropo do carbono é o diamante 3D, que possui um alto valor comercial agregado. Possui hibridização sp^3 , devido ao seu arranjo atômico, é um material extremamente rígido e eletronicamente, é considerado um isolante. Novos materiais 2D surgiram nos últimos anos com base em estruturas de diamante. Neste novo campo de pesquisa de diamantes 2D, diferentes estruturas foram propostas teórica e experimentalmente, podendo ser obtidos experimentalmente a partir da compressão de duas ou mais camadas de grafeno, ou materiais similares, a partir de deposição química de vapor ou processos de hidrogenação promovidos por filamentos quentes [10–17]. Os que possuem as superfícies superior e inferior funcionalizadas são conhecidos como diamane, quando possuem duas camadas, ou diamanoídes para casos mais espessos [10, 11, 16].

Estudos teóricos e experimentais de outros materiais 2D são frequentemente relatados na literatura. Shenghai et al. [18], demonstram exemplos da formação induzida por alta pressão de novos materiais de baixa dimensão, baseados em grafeno, dicalcogenetos de metais de transição (TMDs — do inglês *transition metal dichalcogenides*), fósforo preto e nitreto de boro hexagonal (hBN — do inglês *hexagonal boron nitride*), sendo alguns deles criados de modo irreversível, ou seja, mesmo retirando a pressão o material permanece. O hBN tem estrutura semelhante ao grafeno (grafeno possui comportamento de semimetal de *gap*

zero) sendo caracterizado como um isolante, amplamente utilizado como substrato [19]. Os TMDs oferecem uma ampla família de materiais 2D, muitos deles comportando-se como semicondutores e podem ser usados como transistores de baixa potência [20, 21].

Nossa motivação vem de dois desses novos materiais, o bonitrol (composto por átomos de boro e nitrogênio) e o diamondol (composto por átomos de carbono). O bonitrol pode ser obtido pela compressão de duas ou mais camadas hexagonais de nitreto de boro com o topo da superfície funcionalizado com grupos hidroxila [14]. Seguindo esse mesmo raciocínio, o diamondol é funcionalizado no topo, ou seja, em um dos átomos de carbono da camada superior [12, 13, 17]. Nesses casos, diferentes grupos químicos ou átomos podem ser utilizados para a funcionalização, como hidroxila [12], hidrogênio [10, 13, 16] ou flúor [22]. Mas por que usar os materiais funcionalizados com hidroxilas? No trabalho teórico e experimental [17] os autores conseguiram evidências das propriedades do diamante 3D, como hibridização, transparência e dureza, comprimindo o grafeno de duas e cinco camadas, no experimento foi aferido que a água contribui para diminuição da pressão crítica para ocorrer a transição de fase grafeno/diamondol.

No que concerne as propriedades eletrônicas, o bonitrol possui comportamento metálico, enquanto, o diamondol se comporta como um semicondutor. A versatilidade das propriedades desses materiais são de grande interesse físico. Além dessas temos também, as heteroestruturas grafeno/hBN de diamantes 2D [15]. Ademais, a possibilidade de controlar as propriedades desses diamante 2D combinando diferentes materiais, como grafeno e nitreto de boro hexagonal, também podem trazer motivação para o estudo de compostos do tipo diamondol de BCN, com modificações nos sítios com carbono, boro e nitrogênio. Os materiais 2D e suas propriedades podem ser o caminho para revolucionar as aplicações em eletrônica, opto-eletrônica e tecnologia, bem como aplicações em outras áreas [20].

No presente trabalho, investigamos via cálculos de primeiros princípios, a estabilidade energética, vibracional e a estrutura eletrônica de compostos, tipo diamondol de BCN. Consideramos uma supercélula de bonitrol com doze átomos e construímos novas composições, substituímos átomos de boro e nitrogênio por átomos de carbono a rede de diferentes formas. Em nossos resultados foram verificados quais conformações são energeticamente favoráveis, além disso, observamos modificações no comportamento eletrônico e magnético da

rede, ocorrendo comportamentos semicondutores, semi-metálicos e metálicos, como também o valor do momento magnético, que variou de 0 a $1.99 \mu_B$, conforme o arranjo na célula unitária.

A tese está organizada da seguinte forma: no **capítulo 2: Fundamentação Teórica e Metodologia** — discutiremos brevemente a base teórica que constitui a Teoria do Funcional da Densidade, uma das principais teorias para cálculos de materiais em seu estado fundamental. Ademais, discutimos sobre a metodologia empregada no código SIESTA.

Logo após, no **capítulo 3: Compostos Diamondol Tipo B-C-N: Estabilidade e Propriedades Eletrônicas**, descreveremos os compostos utilizamos em nosso trabalho, detalhando a metodologia e as parametrizações empregadas. Como também, os resultados obtidos em nossos cálculos tais como Energia de formação, dispersão de fônons, estrutura de bandas e densidade de estados de eletrônicos.

Por fim, no **capítulo 4: Considerações Finais e Perspectivas**, apresentamos as principais conclusões a respeito do trabalho desenvolvido e as perspectivas de trabalhos futuros envolvendo materiais bidimensionais.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E METODOLOGIA

Neste capítulo abordaremos a metodologia empregada na realização dos cálculos computacionais neste trabalho. Trataremos dos problemas de muitos corpos quântico e as principais aproximações para tornar sua solução possível. A teoria principal que descreveremos, contudo, será a Teoria do Funcional da densidade. Esta é uma teoria Quântica para sistemas de muitos corpos no qual o seu desenvolvedor, Walter Kohn, reescreve a mecânica quântica para férmions e torna a solução deste problema computacionalmente viável. Este feito revolucionou o modo como se faz pesquisa em física da matéria condensada, principalmente no tratamento de átomos, moléculas e sólidos em geral. Dessa forma, este método se mostra adequado para descrição das propriedades do material que estamos interessados em estudar.

2.1 A Mecânica Quântica

O físico austríaco Schroedinger publicou, em 1926, o trabalho intitulado de "*Quantisierung als Eigenwertproblem*" onde apresentou sua famosa equação conhecida como Equação de Onda de Schroedinger [23]. A proposta de Schroedinger era de escrever uma equação diferencial parcial capaz de expressar o caráter ondulatório de uma partícula não-relativística, tal equação foi expressa como,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r},t) + V(\vec{r})\psi(\vec{r},t) = i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. E sendo h , m , ∇^2 , $V(\vec{r})$ e ψ a constante de Planck, massa da partícula, o operador Laplaciano, energia potencial e a função de onda associada à partícula, respectiva-

mente.

Para obter a solução da equação 2.1, devemos realizar considerações para separar-lá em duas equações diferenciais ordinárias, nas quais igualamos a parte espacial e a temporal a uma constante, podemos realizar isso pelo método de separação de variáveis [24]. Com isso escrevemos a equação da seguinte forma,

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.2)$$

sendo

$$\hat{H} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right]$$

o operador hamiltoniano, e E a energia. A expressão 2.2 é um problema de autovalor, denominada de "equação de Schroedinger independente do tempo". Ainda podemos reescrever $\hat{H}$, como

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.3)$$

onde $\hat{T}$, $\hat{V}$, são operadores associados a energia cinética e potencial do sistema, respectivamente. A escrita do hamiltoniano pode variar conforme o sistema investigado, por exemplo, quando temos sistemas multieletrônicos, como trataremos na próxima seção.

2.2 O Problema de Muitos Corpos

Quando estudamos sistemas microscópicos, com inúmeras partículas interagentes, todas as interações entre as partículas devem ser consideradas. Podemos generalizar a equação vista na seção anterior, só que, agora, temos um sistema com n elétrons e N núcleos com as interações entre elétrons e núcleos ocorrendo via lei de Coulomb. Devemos reescrever o hamiltoniano (equação 2.2) considerando todas as possíveis interações das partículas do sistema. Nesse novo hamiltoniano, vamos considerar as interações elétron-elétron, elétron-

núcleo e núcleo-núcleo, ou seja,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}, \quad (2.4)$$

onde

$$\begin{aligned} \hat{T}_n &= - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2, \\ \hat{T}_e &= - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2, \\ \hat{V}_{nn} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}, \\ \hat{V}_{ne} &= - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}, \\ \hat{V}_{ee} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.5)$$

sendo $\vec{r} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ às coordenadas dos elétrons e $\vec{R} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$ às coordenadas dos núcleos, M_i e m_e representa a massa do núcleo e do elétron, respectivamente.

Com relação aos operadores de energias do sistema, temos que, $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ são às energias cinéticas de todos os núcleos e elétrons, respectivamente. E as energias potenciais são as de repulsão núcleo-núcleo ($\hat{V}_{nn}$), atração elétron-núcleo ($\hat{V}_{ne}$) e repulsão elétron-elétron ($\hat{V}_{ee}$). Com isso, a equação 2.2 pode ser escrita como

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.6)$$

Substituindo a equação 2.4 na equação 2.6, obtemos,

$$\begin{aligned}
H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = & \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\vec{R}_i}^2 - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right. \\
& \left. - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.7)
\end{aligned}$$

ou de forma mais compacta

$$E\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \left[\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \right] \psi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (2.8)$$

Observe que a equação 2.8 possui diversos termos complicados de serem determinados analiticamente, por exemplo, o acoplamento do movimento dos elétrons com os núcleos e a interação elétron-elétron. Esse problema ficou conhecido como “problema de multicorpos”. Para contornar tal problema podemos usar aproximações que tornam a solução factível. Uma das principais aproximações neste contexto é a aproximação de Born e Oppenheimer. Nesta aproximação, simplificamos o problema separando o movimento do núcleo dos elétrons. Na próxima seção abordaremos melhor essa aproximação.

2.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Como foi discutido, a equação 2.8 não possui solução analítica exata, devido a complicada descrição do movimento dos elétrons com os núcleos. No entanto, Max Born, alemão, com o estadunidense Robert Oppenheimer, no ano de 1927, propuseram uma forma de simplificar o problema de muitos corpos, tal simplificação ficou conhecida como, aproximação Born-Oppenheimer [25].

A aproximação parte do fato que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, eles se movem mais lentamente. Portanto, com uma boa aproximação, pode-se considerar que os elétrons em uma molécula se movem no campo de núcleos fixos, assim, com relação aos elétrons, a posição $\vec{R}$ dos núcleos torna-se apenas um parâmetro. Senso assim, os elétrons se deslocam com velocidade muito maior que os núcleos. Como consequência, o termo de energia cinética do núcleo pode ser considerado nulo, ou seja, $\hat{T}_n = 0$, e considerando os núcleos fixos mutualmente, o termo de repulsão núcleo-núcleo ($\hat{V}_{nn}$) se torna uma constante,

E_{nn} . Por fim, podemos reescrever o potencial atrativo elétron-núcleo como um potencial externo. Com essas considerações temos o seguinte Hamiltoniano,

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j^N \sum_i^n \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{nn}. \quad (2.9)$$

Note que a eq. 2.9 é essencialmente eletrônico. Mais detalhes da forma quantitativa da aproximação pode ser vista nas referências [24, 26]. Mas em síntese, para demonstrar devemos escrever a autofunção $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ como um produto de duas funções, uma sendo essencialmente eletrônica, outra que tenha dependência apenas com as coordenadas nucleares. Quando escrevemos a função eletrônica, significa que as coordenadas nucleares são apenas parâmetros das coordenadas eletrônicas ($\vec{R}$ como um parâmetro de $\vec{r}$).

Mesmo simplificando o problema usando a aproximação de Bohr-Oppenheimer, não conseguimos resolvê-lo analiticamente, pois, descrever os potenciais de atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron é uma tarefa complicada. Desta forma, uma segunda aproximação é válida, só que agora, é interessante transformar o problema de muitos corpos, em um sistema de um único corpo. Este procedimento pode ser feito pelo método de Hartree-Fock ou pela Teoria do Funcional da Densidade. Onde inicialmente a possibilidade de uma aproximação foi publicado em 1927, por Douglas Hartree [27]. No entanto, independentemente, John Slater e Vladimir Fock, mostraram em 1930, que a teoria de Hartree não respeitava o princípio da função de onda para partículas idênticas. Sendo necessária uma reformulação, feita em 1935, ficando conhecido como método de Hartree-Fock [28, 29].

Por outro lado, temos a DFT [30, 31] que usa novas aproximações — além do que é proposto por Hartree-Fock — para descrever o sistema no estado fundamental de forma mais completa, pois considera efeitos de troca e correlação do sistema. Apresentaremos esses conceitos em detalhes na próxima seção.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A equação de onda não relativística de Schroedinger traz resultados físicos significativos, só que, como vimos, para sistemas multieletrônicos, resolver de forma exata tal equação é impraticável. Thomas e Fermi desenvolveram algumas teorias em meados dos anos 20 envolvendo o uso de densidades de elétrons para representar sistemas de muitos elétrons [32, 33].

Com objetivo de trazer um novo modelo, o físico Walter Kohn, em 1964, procurou outra explicação para descrever sistemas de muitos elétrons, elaborando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT — do inglês *Density Functional Theory*). Nesta abordagem, ele propôs uma densidade eletrônica em vez de orbitais ao lidar com sistemas de muitos elétrons, desta forma, a dependência é reduzida para três graus de liberdade espaciais [30, 31].

Cálculos DFT são classificados como cálculos de primeiros princípios ou *ab-initio*, pois os elementos que compõem o hamiltoniano do sistema não são posicionados por parametrização ou bases empíricas. O desenvolvimento da DFT levou ao Prêmio Nobel de Química de 1998, concedido a Walter Kohn e John Pople, este último por métodos computacionais alternativos em química quântica. A DFT é frequentemente usada em simulações de sistemas físicos em química quântica e na física do estado sólido, baseada em dois teoremas propostos por Pierre Hohenberg e Walter Kohn [31]. Os teoremas forneceram a base para a construção matemática da descrição de um sistema físico, usando uma função escrita em termos da densidade eletrônica do sistema, da qual, informações físicas podem ser extraídas. São esses teoremas que veremos na seção seguinte.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Em 1964, Pierre Hohenberg e Walter Kohn, publicaram um trabalho, que trazia dois teoremas, que aprimoram a interpretação de sistemas multieletrônicos. A forma proposta no trabalho de Thomas-Fermi possui limitações, pois a energia cinética é tratada de forma simplificada e os efeitos de troca e correlação de elétrons são negligenciados [32, 34], tais limitações são superadas por este modelo.

Podemos aplicar o método DFT para um sistema multieletrônico submetido a um

potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, por exemplo, vamos aplicar os teoremas de Hohenberg-Kohn, a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ gerado por um conjunto de núcleos estáticos com os elétrons submetidos a esse potencial, podemos escrever o hamiltoniano do sistema da seguinte forma,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (2.10)$$

Os teoremas de Hohenberg-Kohn, afirmam que a energia do estado fundamental e outras propriedades físicas de sistemas multieletrônicos podem ser descritos por uma densidade eletrônica, os dois teoremas são enunciados a seguir.

Teorema 1: *O potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$.*

Prova:

Vamos provar o teorema via *reductio ad absurdum*. Para isso, vamos supor que tenhamos dois potenciais distintos $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$ e $V_{ext}^{(2)}(\vec{r})$ que diferem por uma constante. Temos também que esses dois potenciais nos trazem a mesma densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, mas com hamiltonianos distintos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, originando funções de onda diferentes $\psi_0^{(1)}$ e $\psi_0^{(2)}$ para o estado fundamental. Mesmo assim, geram por hipótese, no estado fundamental, a mesma densidade. Como $\psi_0^{(2)}$ não é um autoestado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, temos que

$$E^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle. \quad (2.11)$$

Supõe-se que o estado fundamental discutido aqui não seja degenerado, uma vez que a inequação 2.11 é válida somente para o estado fundamental não degenerado. Podemos reescrever o último termo da inequação 2.11, como sendo

$$\langle \psi_0^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(2)} \rangle = \langle \psi_0^{(2)} | (\hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)}) | \psi_0^{(2)} \rangle$$

ou

$$\left\langle \psi_0^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle = \left\langle \psi_0^{(2)} \left| \hat{H}^{(2)} \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle + \left\langle \psi_0^{(2)} \left| (\hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)}) \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle. \quad (2.12)$$

A diferença entre os hamiltonianos são os potenciais externos, assim

$$\left\langle \psi_0^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle = E^{(2)} + \left\langle \psi_0^{(2)} \left| (V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r})) \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle, \quad (2.13)$$

$$\left\langle \psi_0^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle = E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \psi_0^{*(2)} \psi_0^{(2)}. \quad (2.14)$$

Como sabemos, $\rho_0(\vec{r}) \equiv \psi_0^{*(2)} \psi_0^{(2)}$, assim

$$\left\langle \psi_0^{(2)} \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_0^{(2)} \right\rangle = E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (2.15)$$

Substituindo a equação 2.15 na equação 2.11 segue-se que

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (2.16)$$

Analogamente, é possível encontrar uma expressão semelhante à 2.16, considerando $E^{(2)}$ no lugar de $E^{(1)}$ (basta trocar os índices $1 \rightarrow 2$ vice-versa), ou seja

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r \left[V_{ext}^{(2)}(\vec{r}) - V_{ext}^{(1)}(\vec{r}) \right] \rho_0(\vec{r}). \quad (2.17)$$

Somando a equação 2.17 com a equação 2.16, obtemos que

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (2.18)$$

A desigualdade 2.18 é absurda, como pretendíamos, pois não podemos ter potenciais externos diferentes que resultem em uma mesma densidade de carga do estado fundamental. O teorema diz que a densidade eletrônica descreve exclusivamente o potencial externo, de modo que as propriedades do sistema no estado fundamental podem ser expressas pela densidade de carga do sistema. E se o potencial é único para cada estado, isso significa que o hamiltoniano da função de onda do sistema também é único, assim como as propriedades fornecidas pelo hamiltoniano. Portanto, se a densidade eletrônica for de fato a do estado fundamental do sistema, esta é suficiente para obtermos as propriedades do sistema. ■

Deste teorema, temos que a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica e dela podemos obter os observáveis do sistema, assim como, a função de onda é também um funcional único da densidade do sistema. O potencial externo determina a densidade do sistema. Além disso, o valor esperado dos observáveis é um funcional único da densidade eletrônica e que para cada potencial externo temos uma única densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: *O valor mínimo do funcional da energia é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

Prova:

Como já foi citado, o funcional é escrito em termos da densidade eletrônica, e é partindo disto que vamos provar o teorema. Nas ideias de Hohenberg-Kohn a demonstração fica restrita à densidade do estado fundamental e com o hamiltoniano sujeito ao mesmo potencial externo. Ao definir a densidade $\rho(\vec{r})$, podemos aferir as informações das propriedades do sistema, como, energia interna e cinética, por exemplo. Então essas propriedades podem ser interpretadas como um funcional da densidade, que nos permite escrever energia total do sistema em termos de um funcional como

$$E_{HK}(\rho) \equiv F_{HK}(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}), \quad (2.19)$$

onde

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + E_{int}(\rho). \quad (2.20)$$

Esta expressão inclui todas as informações sobre a energia potencial, energia cinética e energia interna do sistema com o qual os elétrons interagem. Como não temos dependência do potencial externo utilizado, logo a equação 2.20 deve ser universal.

Agora analisemos a densidade $\rho_0^{(1)}(\vec{r})$ correspondente ao potencial $V_{ext}^{(1)}(\vec{r})$. Conforme o que vimos, o funcional de Hohenberg-Kohn (E_{HK}) é igual ao valor esperado do hamiltoniano do estado fundamental $\psi_0^{(1)}$, ou seja

$$E^{(1)} = E_{HK}(\rho^{(1)}) = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle. \quad (2.21)$$

Consideremos uma densidade $\rho^{(2)}(\vec{r})$, que analogamente, corresponde a uma função de onda $\psi^{(2)}$. Então temos a energia $E^{(2)}$ deste estado que é maior que a energia $E^{(1)}$. Assim,

$$E^{(1)} = \langle \psi_0^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_0^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle = E^{(2)}. \quad (2.22)$$

Note que na equação 2.19, onde a energia é escrita como o funcional de Hohenberg-Kohn, avaliada pela correta densidade do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$ teremos um valor menor que qualquer outro obtido de uma densidade qualquer $\rho(\vec{r})$. Isso significa que se o funcional da energia, quando está em seu valor mínimo, existe, então ele corresponde ao estado fundamental do sistema, portanto, a densidade eletrônica desse estado de energia também é a densidade do estado fundamental da partícula. ■

Os dois teoremas produzem importantes embasamentos, que serviram de alicerce na construção da DFT, assim como, para a formulação do conjunto de equações fundamentais para a DFT, desenvolvidas por Kohn e seu aluno de pós-doutorado Lu-Jeu Sham, conhecidas como equações de Kohn-Sham, que trataremos no tópico seguinte.

2.3.2 Aproximação de Kohn-Sham

Na abordagem de Kohn e Sham, desenvolvida em 1965, foi proposto o formalismo matemático para caracterizar as ideias dos teoremas de Hohenberg-Kohn, que consistia em calcular a densidade do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ e, em seguida, calcular a energia do sistema uma vez que tal densidade é obtida, e assim, obter as propriedades físicas do sistema a partir da densidade eletrônica [30].

O caminho desenvolvido por Kohn e Sham, tinha como objetivo contornar as dificuldades atreladas a interação eletrônica. Para isso, eles simularam um sistema muitos corpos interagentes, a partir de um sistema de partículas não interagentes, utilizando um sistema de referência fictício para cada partícula, desta forma poderiam construir um sistema com N_e elétrons independentes. Esse método ficou conhecido como, "A tentativa de Kohn e Sham" ou "*Ansatz de Kohn-Sham*". Neste sistema, consideraram também que as partículas estavam submetidas a um mesmo potencial $V_s(\vec{r}_i)$, e esse potencial é escrito de tal forma que deveria gerar a mesma densidade $\rho_0^e(\vec{r}_i)$ para os dois sistemas (fictício e real), ou seja, $\rho_0^e(\vec{r}_i) = \rho_s^e(\vec{r}_i)$ [30]. Como tratemos na próxima seção.

Sistema de Partículas Não Interagentes

A base da DFT, deve-se aos teoremas propostos por Hohenberg-Kohn [31]. No entanto, a descrição analítica de uma função para densidade eletrônica de um sistema físico, era de difícil execução. Uma solução para esse problema, foi empregar o formalismo desenvolvido por Hartree e Fock, baseado em um sistema de partículas não interagentes [29]. Para fazer isso, precisamos construir um determinante de Slater (Φ_{SD}) que represente o sistema fictício com N elétrons não interagentes, com seu movimento descrito pelo potencial efetivo de Hartree-Fock (V_{HF}), representado individualmente por uma nova função de onda [29]. Usemos as equações em unidades atômicas a simplificar a escrita.

A energia cinética para a função de onda pode ser escrita como

$$T_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle, \quad (2.23)$$

onde χ_i são os orbitais de Hartree-Fock. E devem ser escolhidos de forma que o valor esperado da energia de Hartree-Fock (E_{HF}) seja mínimo [35], isto é

$$E_{HK} = \min_{\Phi_{SD} \rightarrow N} \left\langle \Phi_{SD} \left| (\hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \right| \Phi_{SD} \right\rangle. \quad (2.24)$$

Desta forma definiremos o referencial do sistema não interagente pelo hamiltoniano que terá um potencial efetivo local ($V_s(\vec{r}_i)$),

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla^2 + \sum_i^N V_s(\vec{r}_i). \quad (2.25)$$

O hamiltoniano não possui o termo de repulsão elétron-elétron, e deixa evidente o potencial efetivo $V_s(\vec{r}_i)$. Sendo assim, podemos expressar a função de onda no estado fundamental da por

$$\Theta_s = -\frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (2.26)$$

Devemos destacar que as variáveis em nosso sistema não estão relacionadas com o modelo de Hartree-Fock, então reescrevemos Φ_{SD} e χ_i como Θ_s e φ , respectivamente. Os orbitais de Kohn-Sham (φ_i) são determinados por

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon \varphi_i, \quad (2.27)$$

sendo ε um autovalor de Kohn-Sham e $\hat{f}^{KS}$, um operador de um elétron de Kohn-Sham, com

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s(\vec{r}). \quad (2.28)$$

A conhecida equação de Kohn-Sham, é expressa pela relação 2.27, onde $V_s(\vec{r})$ é o principal fator para a equivalência entre o sistema real e fictício. Desta forma, a resultante da densidade da soma dos módulos quadrados das funções φ_i , do sistema real de elétrons interagentes, deve ser igual a densidade eletrônica do estado fundamental, isto é

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}). \quad (2.29)$$

2.3.3 Equações de Kohn-Sham

Para descrever a energia cinética da equação de Kohn-Sham, já que não tínhamos uma descrição conhecida em todos os seus aspectos, impossibilitando sua escrita em um funcional explícito. Tomamos, então, a energia cinética (T_s) exata para um sistema de referência não interagente, o qual a densidade é equivalente a do sistema real, e pode ser escrita como

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (2.30)$$

Vale ressaltar que a equação anterior é semelhante à equação 2.23 para a aproximação proposta por Kohn-Sham. Além disto, a aproximação da energia cinética para o sistema interagente e não-interagente serão sempre distintas, isto é, $T(\rho) \neq T_s(\rho)$, mesmo que o sistema possua a mesma densidade eletrônica. Visto isso, Kohn e Sham propuseram a separação do funcional $F(\rho)$ como sendo

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.31)$$

com

$$J[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.32)$$

sendo a energia de interação coulombiana clássica e E_{xc} a energia de troca e correlação, definida por

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]), \quad (2.33)$$

ou

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (2.34)$$

Incluimos o termo residual da energia cinética real em T_c , que até então, não tinha sido considerado em T_s . Além disso, para englobar as contribuições eletrostáticas não clássicas, adicionamos o termo de energia E_{ncl} . Desta forma, temos que a equação 2.34 possui todas as informações ainda desconhecidas. Note que o funcional T_s , embora seja um funcional de densidade, não depende diretamente da densidade, mas dos orbitais de Kohn-Sham na eq. 2.27.

Para determinar os orbitais de maneira única para o sistema de partículas não interagentes. Definiremos o potencial efetivo V_s que caracterizará a densidade eletrônica do sistema real por meio do determinante de Slater. Para isso, vamos usar o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, daí temos a seguinte equação

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})]. \quad (2.35)$$

Substituindo o termo $F[\rho(\vec{r})]$ da equação 2.31, temos que

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Empregando as equações 2.29, 2.30 e 2.32, conseguimos explicitar os termos conhecidos, tal que

$$\begin{aligned}
E[\rho(\vec{r})] = & -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \\
& + E_{xc}[\rho(\vec{r})] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1. \quad (2.37)
\end{aligned}$$

Conseguimos determinar a energia total do estado fundamental por meio da minimização da energia. Pelo princípio variacional, podemos obter os orbitais φ_i de menor energia. Nessa abordagem, partimos do pre suposto que pequenas mudanças na densidade $\rho(\vec{r})$ produzem uma variação nula no funcional da energia total, $E[\rho(\vec{r})]$, ou seja,

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = 0.$$

Além disso, devemos considerar a ortogonalidade dos estados de um sistema de partículas não interagentes $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$, daí obtemos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xc}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \right] \varphi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \varphi_i = \varepsilon \varphi_i. \quad (2.38)$$

Este resultado se assemelha a eq. 2.27, ou seja,

$$V_s \equiv V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 - \sum_A^Z \frac{Z_A}{r_{1A}} + V_{xc}(\vec{r}_1) \quad (2.39)$$

ou

$$V_s = V_{eff}(\vec{r}) = V_{Hartree}(\vec{r}_2) + V_{xc}(\vec{r}_1) - V_{ext}(\vec{r}_1), \quad (2.40)$$

devido ao campo médio percebido pelos elétrons, temos o funcional $V_{Hartree}$. Ainda temos o V_{ext} e V_{xc} que representam o potencial de atração núcleo-elétron e o termo de troca e correlação, respectivamente. Este último, surge devido à energia de troca e correlação, definido como a derivada do funcional E_{xc} , isto é

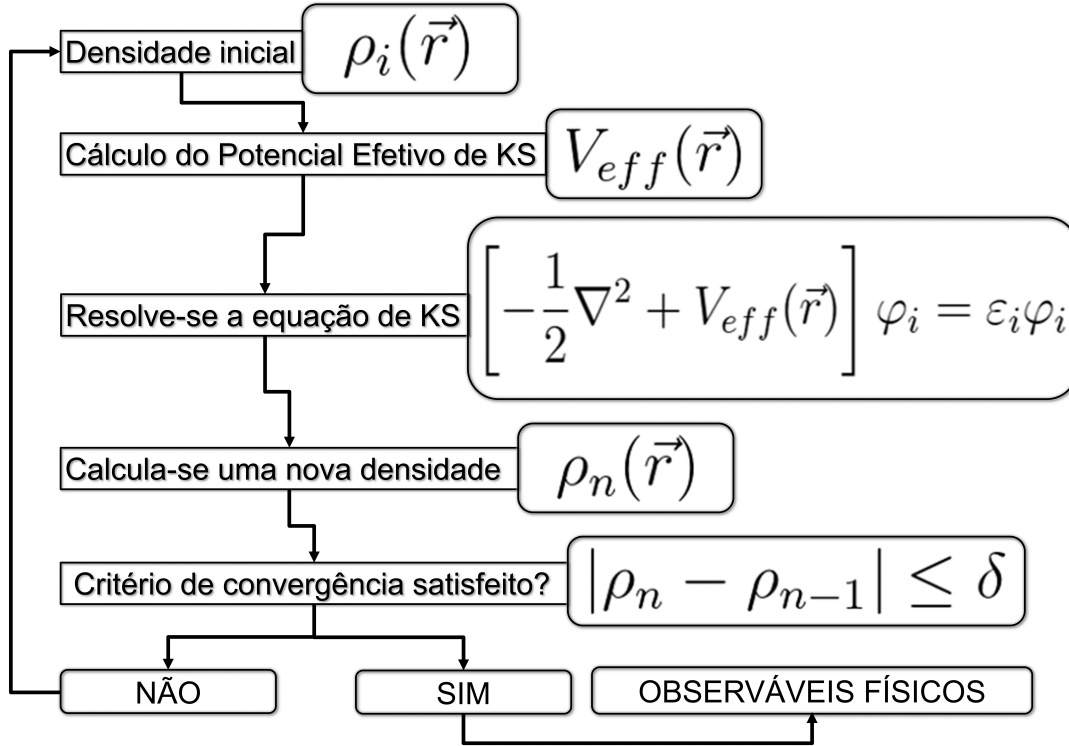


Figura 2.1: Esquema para as n -ésimas interações no ciclo auto-consistente. Fonte: elaborado pelo autor.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.41)$$

Se soubéssemos com exatidão os termos V_{xc} e E_{xc} (que não é o caso), poderíamos obter a energia e densidade exatas do estado fundamental. O método Kohn-Sham foi apresentado com precisão até agora, mas necessitamos de aproximações para escrever explicitamente o termo E_{xc} e seu respectivo potencial V_{xc} . Para solucionar a eq. 2.40, precisamos usar o método de “campo auto-consistente” (SCF — do inglês *Self-Consistent Field*), e assim conseguir chegar na densidade do estado fundamental ρ_0 do sistema. O passo a passo do SCF é ilustrado pela figura 2.1.

Para iniciar do processo auto-consistente vamos sugerir um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para densidade do estado fundamental. Na sequência, o potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$ é escrito. Daí resolve-se a equação 2.38 determinando os orbitais de Kohn-Sham $\varphi_i(\vec{r})$. Nesta etapa, com os orbitais $\varphi_i(\vec{r})$, uma nova densidade ρ_n é determinada. O fator determinante para obter a

densidade eletrônica do estado fundamental é a comparação entre última densidade obtida (ρ_n) com a penúltima (ρ_{n-1}), daí se obtermos que $\rho_n \approx \rho_{n-1}$, então ρ_n é a densidade eletrônica do estado fundamental. Portanto, temos as informações a respeito das propriedades do sistema. Caso contrário, o ciclo recomeça usando uma nova densidade eletrônica inicial, até que a convergência seja alcançada. Para alcançar resultados mais satisfatórios, algumas parametrizações do funcional de troca e correlação foram propostos como será discutido na próxima seção [36–38].

2.3.4 Funcional de Troca e Correlação

Os resultados obtidos das equações da DFT nos fornece importantes observáveis físicos. Um dos fatores para termos bons resultados é na escolha da energia de troca e correlação adequada, uma vez que, todos os termos desconhecidos são embutidos no termo de troca e correlação $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Comumente E_{xc} pode ser decomposto em dois termos, isto é

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho], \quad (2.42)$$

onde temos, o termo de troca $E_x[\rho]$ e de correlação $E_c[\rho]$, o primeiro surge devido ao princípio de exclusão de Pauli e o segundo em razão da correlação eletrônica do sistema. Ademais, E_x pode ser escrito em termos dos orbitais atômicos, usando o método de Hartree-Fock. Contudo, E_c não possui uma forma conhecida.

Temos que escrever E_{xc} acuradamente, para termos resultados fidedignos à natureza. Uma forma de contornar tal situação é realizar, novamente, aproximações. A primeira delas foi a Aproximação da Densidade Local (LDA — do inglês *Local Density Approximation*). Nesta abordagem a densidade eletrônica é tida como constante em todo o espaço, assim podemos interpretar o sistema como sendo um gás de elétrons interagentes uniformemente distribuídos. A LDA fornece resultados acurados quando à densidade $\rho(\vec{r})$ varia suavemente com a posição ($\vec{r}$), mas em sistemas reais, tais como, átomos, moléculas e cristais, não temos essa homogeneidade. Ou seja, ainda precisamos de uma parametrização para ter uma descrição mais acurada do sistema, como foi proposto por Ceperley e Adler [39], baseadas em

cálculos de Monte Carlo Quântico. Além da LDA temos a Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA — do inglês *Local Spin-Density Approximation*), que considera a polarização de spins α e β . No entanto, os sistemas reais não são homogêneos, e seus elétrons variam rapidamente com a posição. Sendo necessário, métodos que descrevam melhor os efeitos da natureza do material. Desta forma, temos a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA — do inglês *Generalized Gradient Approximation*), que será melhor discutida no próximo tópico.

Aproximação do Gradiente Generalizado

O funcional LDA depende de informações da densidade local, é conveniente um método para escrever o funcional da densidade de sistemas que a densidade varie com a posição. Para isso foi proposta a GGA, onde um gradiente de densidade de elétrons é agora introduzido na expressão do funcional da energia. O funcional de energia semilocal é, portanto,

$$E_{xc}^{GGA}(\rho^\alpha, \rho^\beta) = \int f_{xc}(\rho^\alpha(\vec{r}), \rho^\beta(\vec{r}), \nabla\rho^\alpha(\vec{r}), \nabla\rho^\beta(\vec{r})) d^3r, \quad (2.43)$$

onde temos a função da densidade de spin e seus gradientes f_{xc} .

Assim como na LDA, a energia de troca e correlação, é a soma de dois termos separados, isto é,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA}, \quad (2.44)$$

onde E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são as energias de troca e correlação, respectivamente. Alguns autores como Perdew e Wang [40, 41], Becke [42, 43], Lee, Yang e Parr (LYP) [44], Perdew, Burke e Ernzerhof [38] apresentam sugestões importantes para correções do funcional de troca e correlação. Em destaque ao trabalho, publicado por Perdew, Burke e Ernzerhof, em 1996, intitulado de "*Generalized gradient approximation made simple*" no qual trazem uma nova correção para o funcional de troca e correlação, denominado GGA-PBE [38]. Neste trabalho usamos as correções propostas por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE).

A escolha adequada das aproximações nos cálculos DFT implica diretamente no custo computacional, assim como uma metodologia que possua um bom custo benefício, por exemplo, código SIESTA é baseado em DFT, emprega pseudopotenciais, visto que os efeitos das ligações dependem mais dos elétrons de valência. Como será abordado na próxima seção.

2.4 O Código SIESTA

Desenvolvido pela Iniciativa Espanhola para Simulações Eletrônicas com Milhares de Átomos, o SIESTA (SIESTA — do inglês *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*), é um programa de simulação computacional que realiza cálculos por primeiros princípios da estrutura eletrônica e dinâmica molecular de sólidos e moléculas [1, 3]. O SIESTA possui código aberto, escrito em linguagem Fortran, precisando ser executado e compilado mediante um sistema operacional UNIX (LINUX) ou macOS. O *download* do programa está disponível na página oficial do SIESTA [3] podendo ser compilado em série ou em paralelo; para instalação, gravei um tutorial, que pode ser visto na ref. [45]. Sua utilização é gratuita para a comunidade acadêmica, além disso, os desenvolvedores disponibilizam o manual do programa e diversos tutoriais [2].

Os programas que realizam cálculos por primeiros princípios, possuem um gargalo em comum, o custo computacional. A metodologia do código SIESTA é baseado na DFT e o custo computacional cresce linearmente com o tamanho do sistema. No entanto, sua precisão e custo podem ser ajustados de várias formas: de cálculos exploratórios rápidos a simulações altamente precisas. Um dos fatores para essa eficiência deriva do uso de um conjunto de base para os orbitais atômicos estritamente localizados [1].

Além da precisão, outro motivo relevante para o uso desse pacote de programas é a quantidade de propriedades que podemos calcular. Com o SIESTA, podemos estudar as seguintes propriedades: relaxamento da geometria (com célula fixa ou variável), amostragem de pontos k da zona de Brillouin, energias totais e parciais, forças atômicas, tensor de *stress* e *strain*, fônons, constantes elásticas, cálculos de spin polarizado (colinear ou não), densidade de estados local e projetada por orbital e Estrutura da banda, por exemplo.

Para iniciar os cálculos precisamos criar um arquivo de entrada, com o formato de

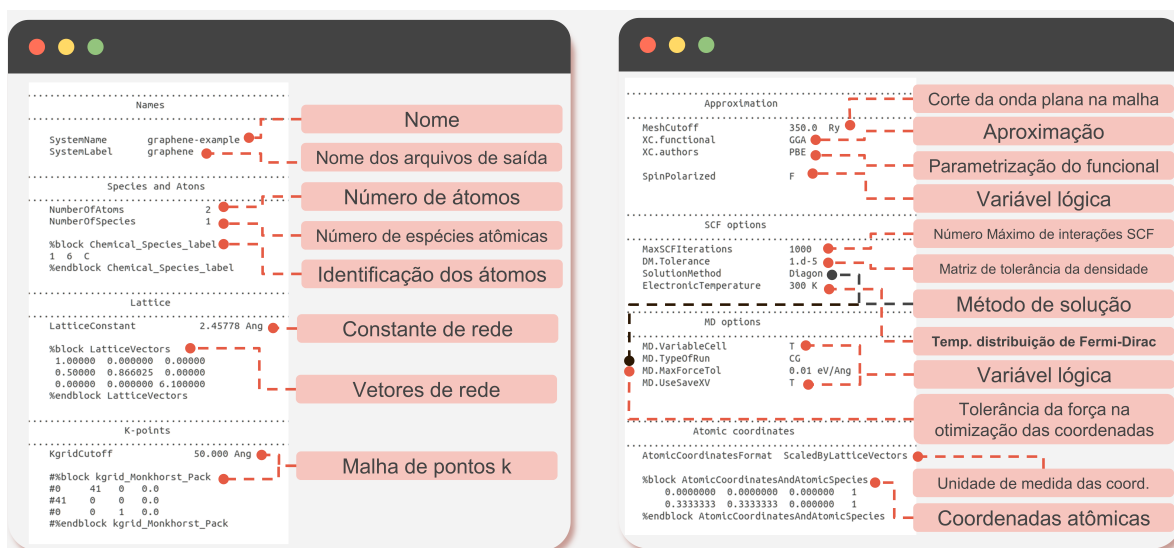


Figura 2.2: Exemplo de arquivo de entrada para a inicialização do cálculo com o SIESTA.

dados flexíveis, com extensão ".fdf" (fdf — do inglês *flexible data format*) que deve possuir informações básicas a respeito do material em estudo. E os arquivos, no formato "Froyen", com extensão ".psf", que carregam as informações do pseudopotencial de cada espécie atômica. Na figura 2.2 temos um exemplo de algumas informações que devem ser colocadas no arquivo de entrada, caso falte alguma informação o SIESTA usa a variável padrão definida no manual.

Para calcular as propriedades do sistema, precisamos defini-las no arquivo de entrada e posteriormente, utilizar compiladores embutidos no código SIESTA, e assim, extrair as informações geradas. Vale ressaltar que empregar um pseudopotencial adequado é fundamental para obter bons resultados e reduzir o custo computacional, como será discutido na próxima seção.

2.4.1 Pseudopotenciais

Os cálculos com DFT trazem bons resultados, mas demandam um alto custo computacional. Nesta perspectiva, pensando nos elementos centrais dos átomos aos quais são — relativamente — pouco afetados pelo ambiente químico no qual estão inseridos, surgem os pseudopotenciais. Partindo desta ideia, os físicos James Phillips e Leonard Kleinman propuseram mais uma aproximação [46, 47].

A contribuição da região central não afeta de maneira significativa a energia de ligação total dos átomos (no caso de átomos isolados, envolvidos na formação de moléculas e cristais). Pois os efeitos das ligações dependem dos elétrons mais externos. Podemos subdividir os estados quânticos em duas partes:

Região I: região de caroço (com elétrons fortemente ligados ao núcleo);

Região II: região de valência (região onde ocorrem as ligações químicas).

Levando isso em consideração, podemos reduzir o tempo necessário para calcular a estrutura eletrônica, porque o forte potencial de Coulomb e as funções de onda do elétron da região nuclear são difíceis de representar computacionalmente.

O pseudopotencial visa otimizar o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais. Substituindo o potencial de Coulomb e os elétrons de caroço, por um pseudopotencial efetivo (mais suave), e as funções de onda dos elétrons de valência, por pseudofunções de onda de valência, que devem variar suavemente na região de caroço [46, 47]. Para dividir na prática essas regiões, temos que conhecer o raio de corte, r_c , que delimita a região de caroço de cada átomo.

O SIESTA, emprega os pseudopotenciais de norma-conservada (*norm-conserving*) propostos em 1979, por Hamann, Schlüter e Chiang [48], cuja parametrização é a de Troullier-Martins [49]. Os pseudopotenciais podem ser gerados via métodos empíricos ou por primeiros princípios com auxílio dos códigos ATOM e oncvpsp [50, 51]. Ou ainda, pode ser baixados de banco de dados [52, 53]. Vale lembrar que todos os pseudopotenciais devem ser testados antes de serem usados [54].

Algumas propriedades devem ser obedecidas para que os pseudopotenciais de norma conservada funcionem da forma correta [49]: primeira, do cálculo de todos os elétrons, o valor obtido para o pseudoautovalor deve coincidir com o autovalor de valência real, para uma da configuração atômica de referência; segunda, as funções de onda pseudo e real devem concordar a partir do raio de corte r_{cl} ; terceira, para cada estado de valência as integrais da densidade de carga real e pseudodensidade de carga devem concordar entre si para $r < r_{cl}$, resultando na próxima propriedade; as derivadas primeiras em relação à energia da derivada logarítmica da pseudofunção de onda e da função real devem concordar para $r > r_{cl}$ [48, 49].

2.4.2 Fônons

Além da estrutura eletrônica, um cálculo DFT fornece a energia e tensão do sistema, bem como a força em cada átomo. Na matéria condensada, a partir dessas informações podemos analisar a estabilidade dinâmica dos materiais via fônons. O SIESTA emprega o método das constantes de força com objetivo de escrever a matriz dinâmica das forças.

Detalhes quantitativos do método que o SIESTA utiliza na ref. [55]. Mas em síntese, nesse formalismo, escreve-se a matriz dinâmica das forças, utilizando condições de contorno periódicas, considerando que os elementos oscilam em torno das posições de equilíbrio para escrever a energia total do sistema. Como os deslocamentos iônicos são pequenos em comparação com o espaçamento interatômico, utiliza-se a aproximação harmônica, para desprezar os termos quadráticos na expressão da energia.

As segundas derivadas da energia, são definidas como as constantes de força interatômica no espaço real, que devem satisfazer uma série de condições que surgem da isotropia do espaço, simetria de grupo pontual e invariância translacional. Na sequência, a partir da definição clássica de força, escreve-se a equação clássica de movimento para os íons, porém acopladas no espaço e no tempo. Para desacoplar as equações usa-se dois *ansatzs*: primeiro: dependência temporal e segundo, dependência espacial, que possibilitam a manipulação algébrica da equação clássica de movimento para os íons. Em seguida usa-se a transformada de Fourier para escrever as constantes de forças interatômicas [55].

A matriz de constante de força no espaço real pode ser calculada pelo método de deslocamento finito (FDM — inglês *Finite Displacement Method*) e alternativamente — no espaço recíproco — pela Teoria da Perturbação Funcional da Densidade (DFPT — inglês *Density Functional Perturbation Theory*) [55]. A matriz da dinâmica de força para um dado vetor de onda $\vec{q}$ no espaço real, $(\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\vec{q}))$, é expressa por

$$\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_b^\infty C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0, b) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_b} \quad (2.45)$$

onde, κ, κ' , referem-se aos átomos em células unitárias distintas, que inclusive pode estar muito afastadas, α e β , são índices cartesianos. As massas dos átomos κ, κ' são representadas

por M_κ , $M_{\kappa'}$. E $\vec{R}_b$ é o vetor posição na célula unitária b .

Uma vez conhecida a constante de força no espaço real ($C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0, b)$), podemos calcular a matriz dinâmica para cada ponto $\vec{q}$. Deslocando átomo a átomo da célula unitária nas três direções cartesianas, devemos observar a força em um átomo qualquer, que pode estar em uma célula unitária muito distante. Uma vez que os valores da matriz de constante de força no espaço real decaem com a distância entre os átomos, temos que

$$\frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0, b) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_b} \approx \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_b^{b_{cut}} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0, b) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_b}. \quad (2.46)$$

Calculada a matriz da constante de força interatômica, uma transformada de Fourier é realizada em diferentes pontos k para calcular a matriz dinâmica,

$$\tilde{D}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\vec{q}) \approx \frac{1}{\sqrt{M_\kappa M_{\kappa'}}} \sum_b^{b_{cut}} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0, b) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_b}. \quad (2.47)$$

Ao diagonalizar a eq. 2.47 obtemos o espectro de fônons. Vale lembrar que os pontos k são definidos da mesma forma que para calcular a estrutura de banda eletrônica

Na prática, para calcular fônons com o SIESTA precisamos preparar um arquivo de entrada (.fdf) — que precisa conter as informações básicas do sistema —, na sequência e usamos uma sub-rotina do SIESTA (fcbuild), para gerar um arquivo, chamado FC.fdf, que contém os dados estruturais da supercélula, os átomos que serão deslocados para calcular as constantes de força interatômica no espaço real e a quantidade de deslocamentos atômicos. Em seguida, inicializamos o cálculo com o SIESTA. E por fim, do arquivo de saída podemos extrair a frequências de fônons [55]. Devido ao número de deslocamentos atômicos nas supercélulas geradas, o custo computacional é elevado. No entanto, uma vez que os deslocamentos de diferentes átomos são completamente independentes, podemos paralelizar os cálculos, espalhando-os em diversas máquinas.

Uma ferramenta útil para auxiliar na geração desses deslocamentos é o PHONOPY, um pacote de código aberto, para cálculos de fônons em níveis harmônicos e quase-harmônicos [56]. Nessa abordagem, o número necessário de deslocamentos atômicos para

resolver as equações simultâneas pode ser reduzido usando simetrias de sítio. Ou seja, utilizando a simetria do cristal melhora-se a precisão numérica das constantes de força e reduz o custo computacional. Como comentaremos no próximo tópico.

PHONOPY

Quando relaxamos a geometria de um sistema, os átomos que compõe a rede estão em suas posições de equilíbrio, e as forças nesses átomos são zero, de modo que ao deslocar um desses átomos, as forças aumentam. Ao promover um conjunto sistemático de deslocamentos, as forças associadas a esses deslocamentos fornecem a frequência de fônons.

Para promover tais deslocamentos usa-se o pré-suposto que nos cristais os átomos oscilam em torno dos seus respectivos pontos de equilíbrio. Logo, a energia potencial cristalina pode ser expandida em função dos deslocamentos atômicos, nessa expansão os termos de segunda ordem são resolvidos através da aproximação harmônica [56]. E derivando a força em relação aos deslocamentos, obtemos as constantes de força. O grande diferencial do PHONOPY é usar a simetria do cristal para melhorar a precisão numérica das constantes de força e reduzir o custo computacional, isso é feito pelo método Parlinski-Li-Kawazoe, baseado na abordagem da supercélula com o método do deslocamento finito [57]. No PHONOPY a simetria do cristal é analisada automaticamente a partir do arquivo de entrada, onde contém a estrutura da célula unitária. Na aproximação harmônica, a propriedade dinâmica dos átomos é obtida resolvendo o problema de autovalor da matriz dinâmica [56, 58] e sendo essa matriz hermitiana, seus autovalores são reais.

Considerando o estado de equilíbrio do cristal, podemos considerá-lo dinamicamente (mecanicamente) estável se sua energia potencial sempre aumenta para quaisquer combinações de seus deslocamentos atômicos. Na aproximação harmônica, isso equivale à condição de que todos os fônons tenham frequências reais e positivas [59]. No entanto, podem surgir frequências negativas na matriz dinâmica, indicando instabilidade dinâmica do sistema. Nesses casos devemos investigar sistematicamente a origem dessas frequências, para confirmar tal resultado. Alguns caminhos podem ser seguidos, como melhorar a precisão ao relaxar a rede e aumentar a amostragem de átomos, que neste caso gerará supercélulas maiores.

Em suma, a execução dos cálculos de fônons com o SIESTA e PHONOPY, consistem em quatro etapas: primeiro precisamos fornecer os dados básicos da estrutura relaxada (vetores de rede e coordenadas e espécies atômicas) [60], com esses dados o PHONOPY gerará uma série de arquivos com as supercélulas que contém um conjunto simétrico reduzido de deslocamentos atômicos. A terceira etapa é a mais custosa, nesse momento o SIESTA converge as forças atômicas. Por fim, voltamos ao PHONOPY para obter as propriedades desejadas. Nesta tese, calculamos a bandas de dispersão e densidade de estados projetados de fônons.

COMPOSTOS DIAMONDOL TIPO B-C-N:

ESTABILIDADE E PROPRIEDADES

ELETRÔNICAS

Neste capítulo, inspirado nas geometrias do bonitrol e diamondol, abordamos de maneira sistemática composições de B–C–N e investigamos a estabilidade dinâmica e propriedades estruturais, vibracionais, energéticas e eletrônicas desses compostos.

3.1 O Estado da Arte

O carbono (C) é um dos elementos mais versáteis da natureza, pertencente a família 6A, possui a distribuição eletrônica, $1s^2 2s^2 2p^2$, permitindo a ele realizar até quatro ligações covalentes. Além disto, as formas de hibridização de seus orbitais atômicos são do tipo sp , sp^2 e sp^3 , resultando em diversos arranjos atômicos que geram estruturas diferentes. A capacidade de um átomo se organizar em mais de uma forma é chamada de alotropia, por exemplo, o carvão, diamante e grafite, são constituídos por átomos de carbono, no entanto, possuem características e propriedades físicas distintas.

O desenvolvimento da nanociência sempre esteve ligado à pesquisa de materiais de carbono. A investigação de fulerenos [61], monocamada de grafeno (MLG - do inglês Monolayer Graphene) [6], bicamada de grafeno (BLG - do inglês Bilayer Graphene) [62], nanotubos [63] e materiais bidimensionais (2D) com um átomo de espessura [64] teve inicialmente o carbono como único protagonista, depois se estendeu a outros elementos. Seus vizinhos na tabela periódica, boro e nitrogênio, são candidatos naturais para formar estruturas análogas, seja como nitreto de boro puro ou como compostos mistos de B-C-N. De fato, em termos de valência química, as ligações B-N e C-C são equivalentes; além disso, o boro e o nitrogênio

atuam respectivamente como aceitadores e doadores dopantes em uma rede de carbono. Isso tem motivado extensas investigações em compostos B-C-N [65–70], com foco na estabilidade estrutural e modulação de propriedades eletrônicas [69, 71–73].

Nesse contexto, vale a pena considerar os chamados *diamane* e diamondol, versões 2D do diamante, que têm sido cada vez mais investigados desde seus primeiros relatos [74]. Previsões teóricas de estruturas sp^3 fluoradas ou hidrogenadas de dupla face foram relatadas [10, 75] nos anos 2000 - em particular, Chernozatonskii et. al. [10] denominou o *diamane* para os dois - estruturas semelhante a um diamante com espessura de uma camada. Pouco tempo depois, Barboza et. al. [12] realizaram experimentos de microscopia de varredura por sonda (SPM - do inglês *Scanning Probe Microscopy*) onde o grafeno de duas, três e quatro camadas foi submetido a pressão enquanto suas estruturas eletrônicas eram sondadas medindo a eficiência da injeção de carga em função da força aplicada - os resultados indicaram uma transição para estados semicondutores. O modelo proposto, apoiado em cálculos da teoria do funcional da densidade (DFT), assumiu um processo de rehibridização envolvendo as duas camadas superiores e grupos químicos fornecidos pelas moléculas adsorvidas.

O resultado foi a estrutura do diamondol: uma estrutura tipo diamante semifuncionalizada (seja com -OH ou -H), com duas camadas de espessura, com ligações sp^3 na camada inferior que lhe conferem um caráter semicondutor/isolante ferromagnético. Um análogo de nitreto de boro do diamondol - chamada bonitrol - também foi detectada em medições SPM e caracterizada por cálculos DFT [14]. Ele apresenta uma camada superior de sítios de boro funcionalizados com OH e uma matriz de ligações oscilantes de nitrogênio em seu sítio inferior, resultando em uma estrutura bidimensional estável, condutiva e magnética, tal estrutura é mostrada na figura 3.1 (a). Recentemente, *diamane* e diamondol também foram caracterizados por espectroscopia Raman [13, 16, 17, 22], e possíveis efeitos de dopagem foram considerados em estudos teóricos [76–79]. Já são conhecidas na literatura diferentes formas de sintetizar camadas de grafeno com átomos substitucionais como boro e nitrogênio. Diferentes estequiometrias podem apresentar comportamentos eletrônicos únicos com *gaps* de energia modulados ou aparecimento de estados localizados. A partir desses métodos de síntese pode ser possível obter estruturas de diamante B-C-N ou pelo menos *diamane* dopado com boro e/ou nitrogênio [16]. Já existem estudos teóricos relatando *diamane* dopado

com átomos de boro, nitrogênio, lítio e fósforo. Além disso, estudos com a análise de vários centros dopantes substitucionais no diamante foram realizados [80]. Ademais, diferentes concentrações de boro podem ser usadas para aumentar a estabilidade do *diamane* e alterar sua estrutura eletrônica (metal ou semicondutores). Na próxima seção discutiremos sobre as propriedades e características do bonitrol e diamondol.

3.2 Compostos do Tipo Diamondol e suas Propriedades

A célula unitária do diamondol é constituído por 4 átomos de carbono e uma hidroxila (-OH) [12]. O carbono da parte superior se liga ao oxigênio, com comprimento de ligação de 1.43 Å, já as ligações $C - C$ da camada superior (inferior) possui comprimento de 1.56 Å (1.53 Å) figura 3.1(b). A conexão entre os carbonos da camada superior e inferior ocorre pela ligação $C - C$, cujo comprimento é 1.63 Å. Na figura 3.1 (b) temos a supercélula $2 \times 1 \times 1$ da estrutura do diamondol, com os átomos de hidrogênio, carbono e oxigênio representados pelas cores, branco, cinza e vermelho, respectivamente.

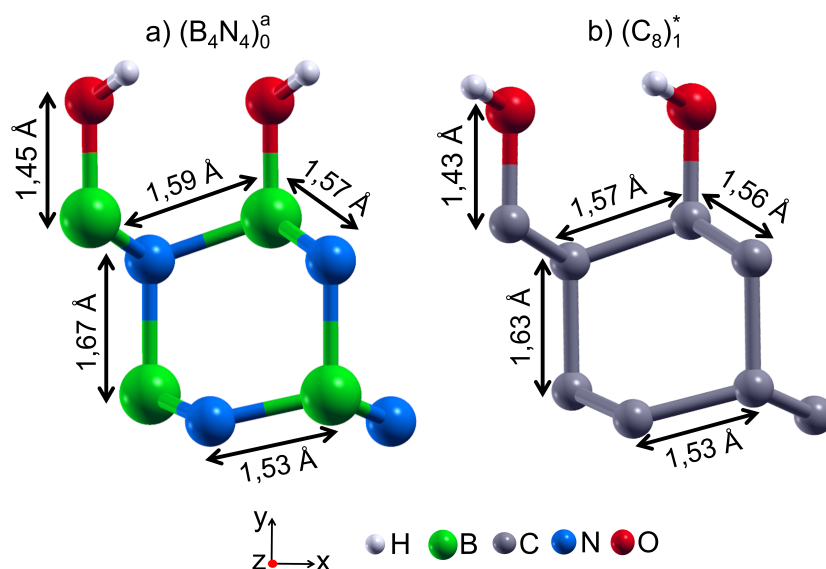


Figura 3.1: Supercélula $2 \times 1 \times 1$ do (a) bonitrol (b) diamondol. Os átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio são representados pelas cores, branco, verde, cinza, azul e vermelho, respectivamente.

Caracterizado como isolante ferromagnético, as ligações pendentes no diamondol são responsáveis pelo comportamento magnético e pelas bandas de energia polarizadas, cujo

momento magnético é de $1 \mu_B$ por célula unitária e entre os spins majoritários temos um *gap* indireto da ordem de 4,6 eV, o que concorda com [12]. Na figura 3.2(b), temos a estrutura de bandas e densidade de estados, onde transladamos o nível de energia de Fermi para zero.

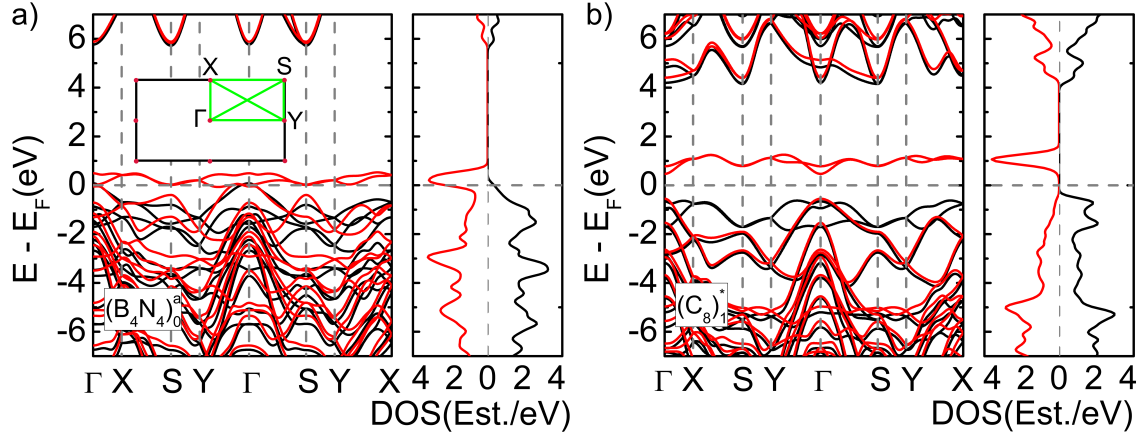


Figura 3.2: Estrutura de bandas e densidade de estados do (a) bonitrol e (b) diamondol. As linhas preta e vermelha correspondem aos dois componentes de spin. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha horizontal pontilhada cinza. As linhas verticais pontilhadas na cor cinza representa os caminhos que conectam pontos de alta simetria na zona de Brillouin. A legenda na parte inferior interna de cada gráfico das bandas identifica a estequiometria da estrutura correspondente, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu correspondente na figura 3.5 (sobrescrito).

Conforme a literatura [14], o bonitrol, no que lhe concerne, possui comportamento metálico, como mostra a figura 3.2 (a). Com relação à organização dos átomos, os comprimentos de ligação boro-nitrogênio da camada superior é 1,57 Å, já a ligação entre os átomos que interligam as camadas é 1,67 Å, por fim, entre os átomos de boro e nitrogênio da camada inferior o comprimento de ligação é 1,53 Å.

Investigamos a dinâmica da rede e as vibrações atômicas das estruturas, por relações de espalhamento de fônons (PDRs — do inglês *phonon scattering relations*) [81]. Para bonitrol e diamondol, usamos supercélulas $2 \times 2 \times 1$, figura 3.3. Além disso, usamos os pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma$ no cálculo da relação de dispersão de fônons, como mostra a figura 3.4.

As figuras 3.4 (a) e (b) mostram a dispersão de fônons e a densidade de estados de projetada (PDOS - do inglês *Projected Density of States*) dos fônons para nossas duas estruturas de referência, bonitrol e diamondol, respectivamente. A estabilidade dinâmica é

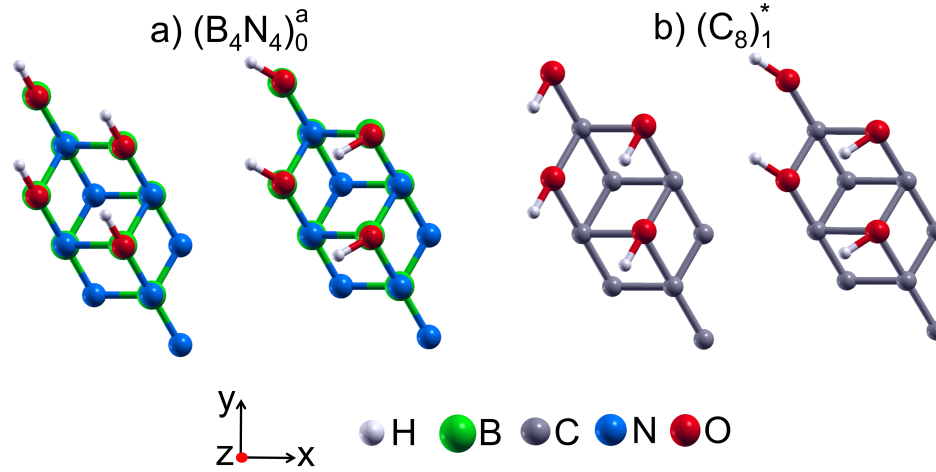


Figura 3.3: Geometrias com supercélulas $2 \times 2 \times 1$ otimizadas (a) bonitrol (B_4N_4) e (b) diamondol (C_8), em configurações alinhadas (à esquerda) e não alinhadas (à direita) utilizadas nos cálculos de fônons. Os átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio são representados pelas cores, branco, verde, cinza, azul e vermelho, respectivamente.

claramente verificada pela ausência de frequências negativas [59]. Os gráficos PDOS mostram haver contribuição importante de átomos de hidrogênio para modos com números de onda de $2760\text{-}3005$ e $2910\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ [35, 36]. No ponto Γ , essas frequências correspondem ao alongamento das ligações O-H. Além disso, os modos de oscilação aparecem na faixa de $1286\text{-}1326$ e $1500\text{-}1524\text{ cm}^{-1}$ em bonitrol e diamondol, respectivamente.

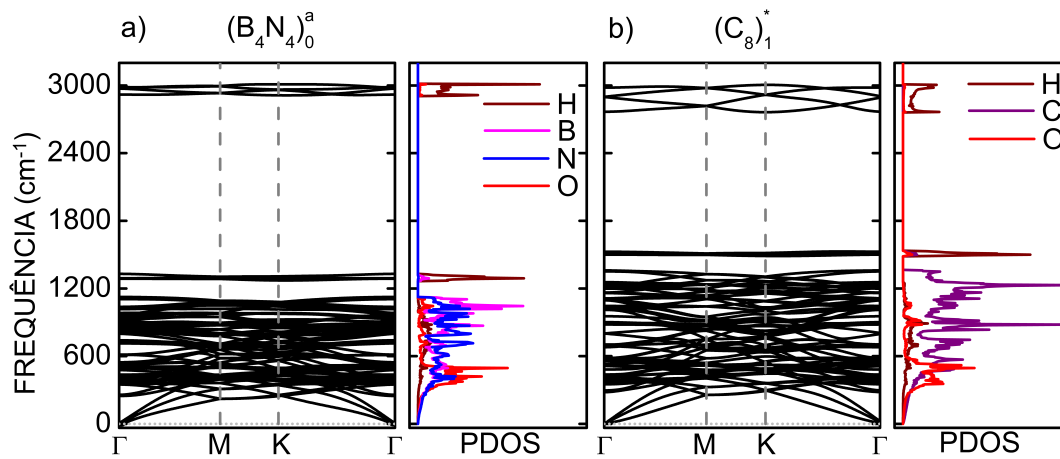


Figura 3.4: Dispersão de fônon para (a) bonitrol e (b) diamondol.

Os parâmetros usados foram cuidadosamente testados, conforme mostrado na figura

3.4, observamos modos acústicos ($\Gamma \rightarrow \Gamma$) que no grafeno são os principais portadores de calor [82]. A densidade de estado projetada de fônons (PDOS) das estruturas bonitrol (figura do lado direito 3.4(a)) e diamondol (figura do lado direito 3.4(b)). Temos no eixo vertical as frequências de vibração, para os átomos hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio. Observe que os átomos de boro, carbono, nitrogênio e oxigênio vibram na região de 0 a 800 cm^{-1} , enquanto o hidrogênio tem alta frequência. Os picos mais pronunciados do PDOS estão claramente relacionados ao espectro de fônons à sua esquerda.

Na seção seguinte, mostraremos as geometrias dos compostos de boro, carbono e nitrogênio semelhantes ao diamondol investigados neste trabalho, nela detalhamos os parâmetros empregados em nossos cálculos.

3.3 Metodologia

3.3.1 Geometria das Supercélulas

Para construir nossos modelos, usamos como referência a estrutura do bonitrol, que possui uma célula unitária hexagonal, como o grafeno, mas com parâmetro de rede um pouco maior, 2.59 Å [14]. Sua célula primitiva compreende seis átomos - 2 pares de BN e um grupo hidroxila ligado ao átomo de boro superior. No presente trabalho, empregamos uma supercélula $2 \times 1 \times 1$ com doze átomos, conforme mostrado na figura 3.5(a).

Para comparar estequiometrias e configurações distintas, procedemos substituindo átomos de boro e nitrogênio, por átomos de carbono, e com isso, encontrando vinte e três estruturas estáveis, mostradas na figura 3.5(b-x). O bonitrol foi tomado como referência para relação de composição. Os dois limites segregados são o bonitrol (B_4N_4) e o diamondol (C_8), com razão de composição 0 e 100%, respectivamente.

Os parâmetros computacionais empregados em nossos cálculos são mostrados na próxima seção.

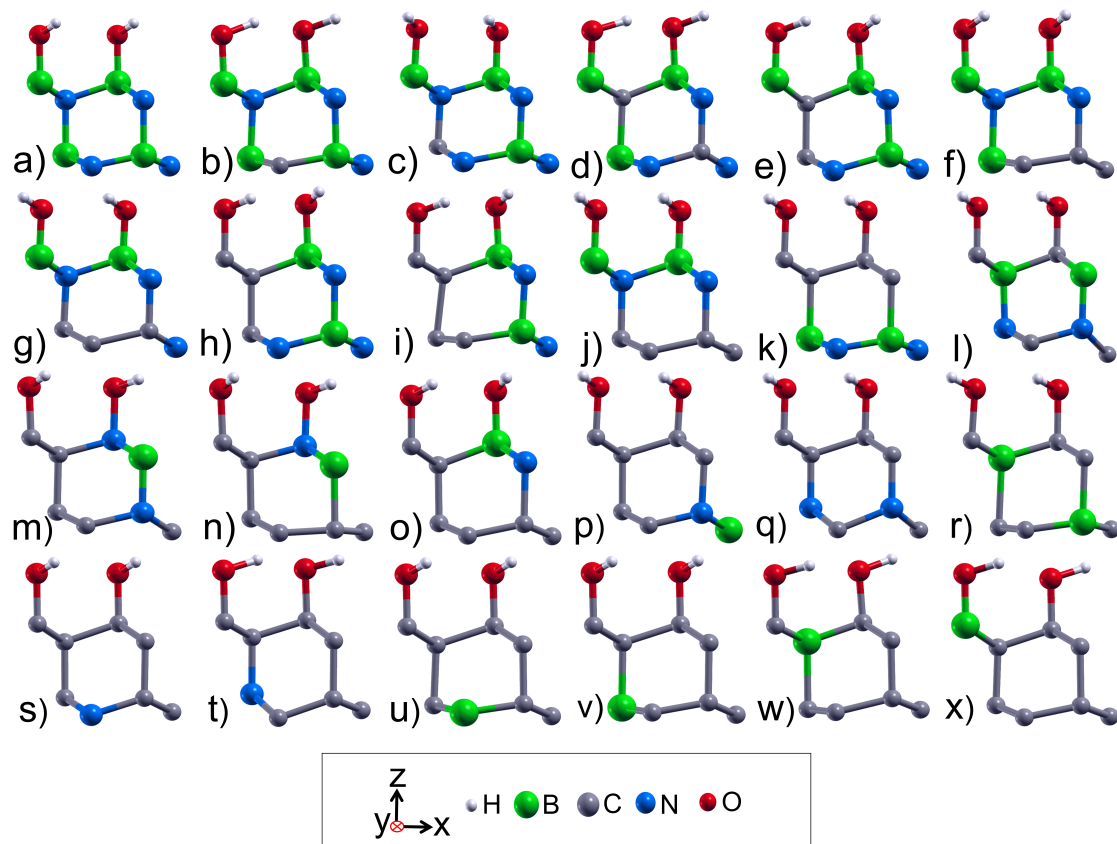


Figura 3.5: Estruturas semelhantes ao diamondol de BCN, sendo mostradas na ordem crescente do número de dopagem de carbono na rede. Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

3.3.2 Detalhes Computacionais

Nossos cálculos são baseados na teoria do funcional de densidade [83, 84] conforme implementado no código SIESTA [1]. Utilizamos o conhecido funcional de troca e correlação de Perdew, Burke e Ernzerhof (GGA/PBE) [38]. A polarização de spin está incluída em todos os cálculos. Usamos os pseudopotenciais de norma conservada [85, 86] na forma fatorada de Kleinman–Bylander [87] com um conjunto de base duplo- ζ composto por pseudofunções atômicas numéricas de alcance finito reforçada com orbitais de polarização. Uma grade do espaço real é usada com um *meshcutoff* de 350 Ryd e a zona de Brillouin foi amostrada usando um corte do *k-grid* de 20 Å, com os pontos de alta simetria da zona de Brillouin da supercélula ortorrômbica seguindo o caminho $\Gamma - X - S - Y - \Gamma - S - Y - X$ [88, 89]. Todas

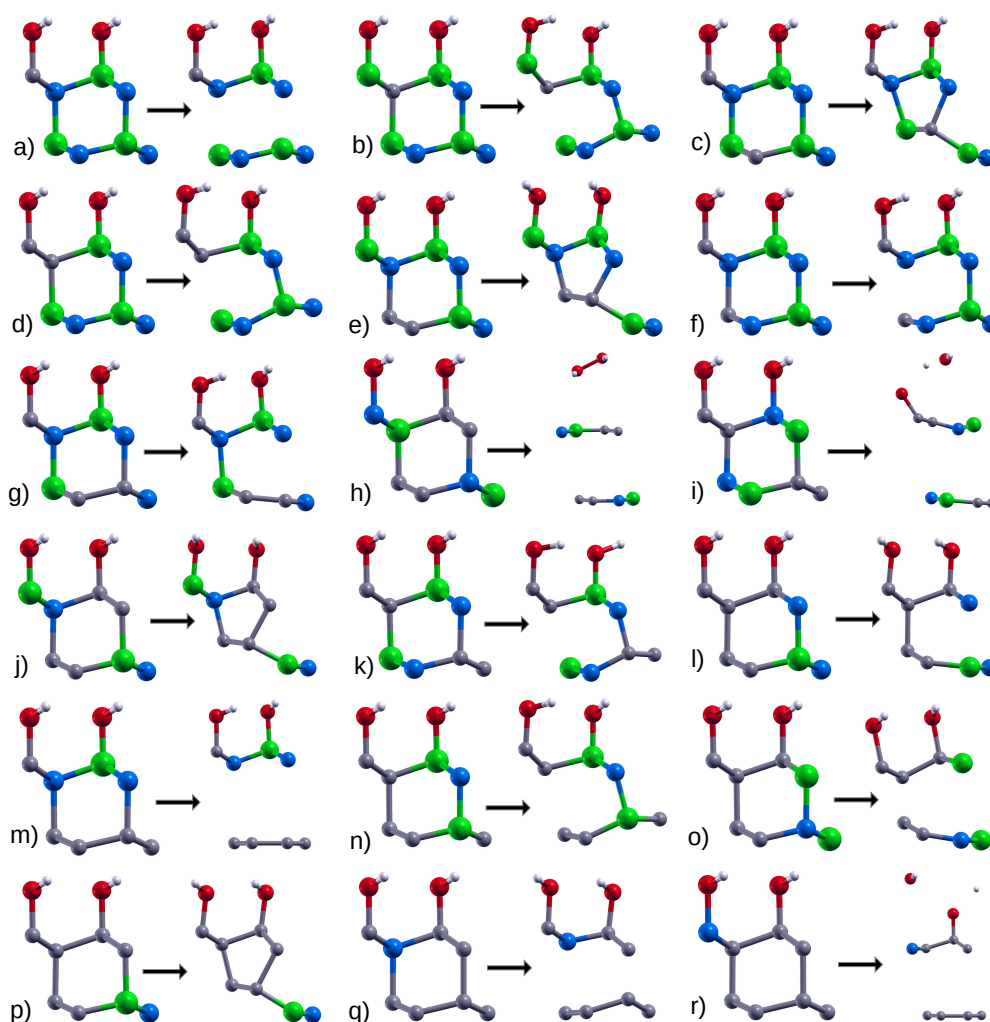


Figura 3.6: Estruturas que não apresentam boa formação após o relaxamento da geometria. Em cada item, a geometria inicial é mostrada à esquerda e a estrutura final à direita. Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

as geometrias foram otimizadas para que a força máxima em qualquer átomo seja menor que $10 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Para evitar a interação entre as imagens periódicas, foi incluído um vácuo de $22,8 \text{ \AA}$ na direção vertical (eixo z).

Empregamos a abordagem da supercélula com o método de deslocamento finito dentro do SIESTA combinado com o pacote PHONOPY [56] para determinar as constantes de força, as dispersões por fônons e a densidade de estados dos fônons. Nesse caso, usamos um *meshcutoff* de 450 Ryd e as geometrias foram otimizadas para que o componente de força máxima em qualquer átomo fosse menor que $1 \text{ meV} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Esses resultados serão mostrados a próxima seção.

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Propriedades Estruturais e Energéticas dos Compostos Diamondol Tipo BCN

Para comparar a estabilidade energética de estruturas com composições distintas, avaliamos as energias de formação. Esse método se baseia na energia final do sistema, nos potenciais químico e no número de átomos [90], daí temos a seguinte relação

$$E_f = E_{tot} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} \mu_{\alpha}, \quad (3.1)$$

em que E_{tot} é a energia total do sistema relaxado, (n_{α}) e (μ_{α}) são o número de átomos e o potencial químico da espécie α , respectivamente.

Escolhemos a monocamada de grafeno como referência de energia para o carbono ($\mu_C = -162,34 \text{ eV}$), e assumimos que as estruturas de boro e nitrogênio estavam em equilíbrio com a monocamada de hBN, de modo que a restrição termodinâmica ($\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N = -348,34 \text{ eV}$) sempre foi imposta. Para descrever as condições ricas em boro e nitrogênio, consideramos que o excesso de boro e nitrogênio precipita, na fase alfa do boro ($\mu_B = -76,48 \text{ eV}$) e na molécula N_2 ($\mu_N = -269,92 \text{ eV}$), respectivamente. Para hidrogênio e oxigênio, usamos moléculas de H_2 e O_2 em seus estados fundamentais como reservatórios ($\mu_H = -15,66 \text{ eV}$ e

$\mu_O = -445,03$ eV), além disso, para o oxigênio consideramos a polarização de spin.

Começamos considerando as substituições de carbono na estrutura do bonitrol, usando a concentração de carbono, definida como $R_C = n_C / (n_B + n_N + n_C)$, para classificar os compostos em famílias. Os dois casos limites - carbono puro (diamondol) e BN (bonitrol) - correspondem a $n_B = n_N = 0$ ($R_C = 1$) e $n_C = 0$ ($R_C = 0$), respectivamente.

A figura 3.7 mostra como se comporta a energia de formação em função de R_C , com a linha azul conectando as estruturas mais estáveis de cada família com o mesmo teor de carbono. Dois aspectos são claramente identificados na figura: primeiro, em geral, a energia de formação aumenta com a concentração de carbono, sendo que a menor energia de formação pertence ao bonitrol ($R_C = 0$); e, segundo, para cada concentração de carbono, a estabilidade é dependente do sítio, incluindo, em alguns casos, mudanças de sinal - lembrando que a referência de energia é dada pelas camadas de hBN e grafeno. As energias de formação para todas as estruturas apresentadas na figura 3.5 são mostradas na Tabela 3.1.

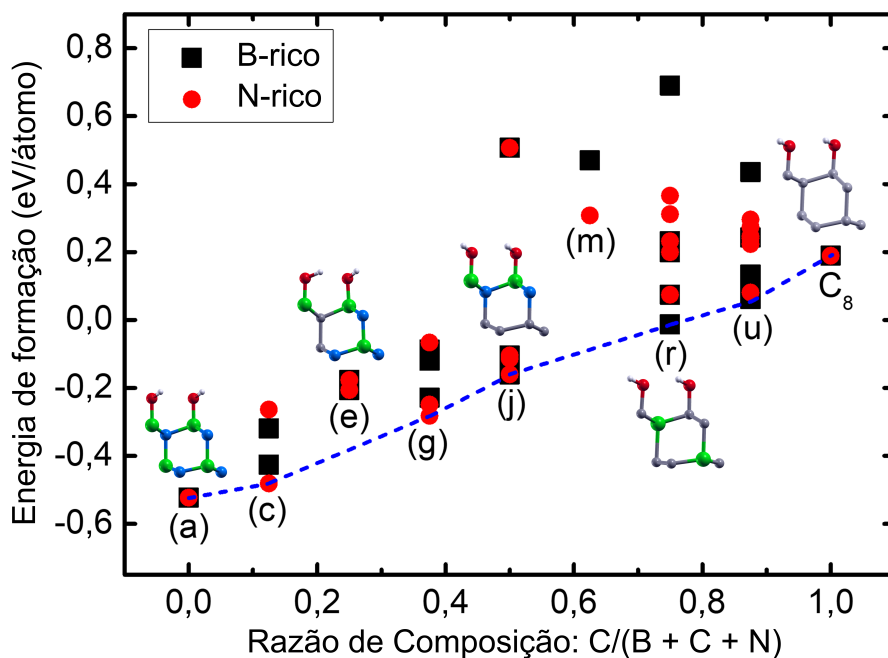


Figura 3.7: Energia de formação em função da concentração de carbono para ambientes ricos em B e ricos em N. A legenda abaixo de cada ponto faz referência as estruturas mostradas na figura 3.5. Já a linha azul conecta as estruturas mais estáveis de cada família definida pelo seu teor de carbono.

Quais são as tendências mais importantes observadas nos compostos mistos de BCN?

Depois do bonitrol, os próximos casos mais estáveis são construídos com substituições de um único carbono ($R_C=0,125$) - mais especificamente - quando a substituição de boro ou nitrogênio é feita na camada inferior. As estruturas resultantes podem ser vistas nas figuras 3.5 (c) e (b). Em particular, encontramos uma energia de formação de $-0,48$ eV/átomo em um ambiente rico em nitrogênio para o primeiro, apenas $0,04$ eV/átomo acima do bonitrol; o último, em um ambiente rico em boro, tem uma energia de formação de $-0,42$ eV/átomo. Energia de formação negativa indica um processo exotérmico, desta forma podemos estimar a quantidade e a posição dos átomos, mais favoráveis para a formação destes compostos.

Além das estruturas apresentadas na figura 3.5, outras dezoito configurações foram investigadas. Encontramos instabilidades nesses casos, que levam a rupturas de vínculo durante o processo de relaxamento. As estruturas são mostradas na figura 3.6: em cada caso, as geometrias esquerda e direita representam as estruturas inicial e final, respectivamente. Observamos que para substituições simples feitas na camada superior às estruturas resultantes são instáveis, com deformações ou separações entre as camadas, como pode ser visto nas Figs. 3.6 (a) e (b).

A $R_C=0,25$ significa incorporação de dois átomos de carbono na estrutura, e também leva a estruturas particularmente estáveis, como mostrado nas Figs. 3.5 (d) e (e), com o caso mais estável (rótulo (e)) apresentando uma ligação carbono-carbono vertical. Para famílias construídas com três e quatro substituições de carbono na estrutura do bonitrol ($R_C=0,375$ e $0,5$, respectivamente), as energias de formação sugerem uma tendência definida: a estabilidade energética está diretamente relacionada à segregação de carbono, fenômeno já relatado em outros compostos de BCN [15]. De fato, para ambas as famílias, a estrutura mais estável possui todos os átomos de carbono na camada inferior, e os grupos hidroxila estão ligados aos átomos de boro, conforme mostrado nas Figs. 3.5 (g) e (j). No primeiro, com três substituições (um par de BN e um átomo de boro), um átomo de nitrogênio é deixado na camada inferior, resultando em uma energia de formação de $-0,28$ eV/átomo em um ambiente rico em nitrogênio. Este último é particularmente interessante, pois a família de quatro carbonos representa uma situação limite entre os compostos de diamondol e bonitrol. A segregação, neste caso, leva a uma estrutura que corresponde à heteroestrutura hBN-grafeno funcionalizada e ligada covalentemente perfeitamente alinhada [15]. Sua energia de

Tabela 3.1: E_f energias de formação (eV/átomo) em ambientes ricos em boro e nitrogênio para os vinte e três compostos mostrados na figura 3.5.

Estequiometria		E_f (eV/átomo)	
		Rico em B	Rico em N
Bonitrol (B_4N_4)	(a)	-0,52	-0,52
B_4CN_3	(b)	-0,42	-0,26
B_3CN_4	(c)	-0,32	-0,48
$B_3C_2N_3$	(d)	-0,18	-0,18
$B_3C_2N_3$	(e)	-0,21	-0,21
$B_3C_3N_2$	(f)	-0,23	-0,07
$B_2C_3N_3$	(g)	-0,12	-0,28
$B_2C_3N_3$	(h)	-0,09	-0,25
$B_2C_4N_2$	(i)	-0,11	-0,11
$B_2C_4N_2$	(j)	-0,16	-0,16
$B_2C_4N_2$	(k)	-0,10	-0,10
$B_2C_4N_2$	(l)	0,51	0,51
BC_5N_2	(m)	0,47	0,31
BC_6N	(n)	0,23	0,23
BC_6N	(o)	0,07	0,07
BC_6N	(p)	0,20	0,20
C_6N_2	(q)	0,69	0,36
B_2C_6	(r)	-0,01	0,31
C_7N	(s)	0,24	0,08
C_7N	(t)	0,43	0,27
BC_7	(u)	0,06	0,22
BC_7	(v)	0,13	0,29
BC_7	(w)	0,08	0,25
BC_7	(x)	0,08	0,24
Diamondol (C_8)	*	0,18	0,18

formação é $-0,16$ eV/átomo.

Com três substituições de carbono, uma segregação vertical de carbono também leva a uma estrutura de baixa energia. A figura. 3.5 (h) ilustra este caso, caracterizado por substituições verticais conectando as camadas e uma ligação carbono-hidroxila. Possui uma energia de formação apenas 0,03 eV/átomo maior que a da estrutura rotulada (g), da mesma família, também em ambiente rico em nitrogênio. Configurações não segregadas, como as mostradas nas figuras 3.5 (l) e 3.6 (g)-(k), levam a valores altos de energia de formação ou estruturas não estáveis, com custo adicional de energia se a hidroxila estiver ligada ao nitrogênio ao invés do átomo de boro.

Aumentando mais a concentração de carbono, nos voltamos para o diamondol dopado com boro e/ou nitrogênio, representado na figura 3.5 de n a x . Exceto para a estrutura

rotulada (r), com $R_C=0,75$, que neste caso, temos dois átomos de boro em cada uma das camadas (estequiometria $B_2C_6(OH)_2$) e energia de formação de $-0,01$ eV/átomo em um rico em B ambiente, todos os outros nesta sequência têm energias de formação positivas.

No entanto, se na equação 3.1 o diamondol for tomado como referência, observa-se um ganho de energia na maioria. Por exemplo, a substituição geralmente de um único carbono por boro ou nitrogênio no local de ligação pendente na camada inferior (estruturas marcadas (s) e (u) para casos N e B, respectivamente) pode diminuir a energia de formação em $0,10$ eV/átomo e $0,12$ eV/átomo, em ambientes ricos em boro e nitrogênio, respectivamente.

Para analisar a estabilidade dinâmica dos casos mais estáveis de cada família de compostos, calculamos as curvas de dispersão de fônons para estruturas com energias de formação negativas, conforme mostrado nas figuras 3.9. A orientação relativa dos grupos hidroxilas podem introduzir frequências negativas (imaginárias) no espectro de fônons, dependendo do tamanho da supercélula. Para considerar adequadamente esses graus de liberdade adicionais, usamos células primitivas maiores, com pelo menos 4 grupos hidroxila, em configurações inicialmente não alinhadas.

Para os compostos (c), (e), (g), (j), (r) e (u), os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin da supercélula ortorrômbica segue o caminho $\Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$. De fato, descobrimos que, em supercélulas $2 \times 2 \times 1$, as estruturas com padrões de orientação distintos, mostrados na direita de cada rótulo da figura 3.8, podem ser ligeiramente mais favoráveis do que as alinhadas (a esquerda): para bonitrol e diamondol, a diminuição da energia é de $30,2$ e $139,5$ meV, respectivamente; para estruturas B-C-N semelhantes ao diamondol (c), (e), (g), (j), (r) e (u), é nesta mesma ordem de grandeza ($39,4$, $118,6$, $33,1$, $20,3$, $184,9$ e $100,1$ meV, respectivamente). Apesar dessas pequenas diferenças (da ordem de 10 - 100 meV), as tendências de estabilidade apresentadas previamente na figura 3.1 são todas preservadas. Portanto, para cálculos de fônons, usamos supercélulas compostas por 384 átomos, com constantes de força calculadas com 144 deslocamentos realizados em 24 átomos (uma célula primitiva com 4 grupos hidroxila).

A figura 3.9 mostra a dispersão de fônons para outras estruturas particularmente estáveis, identificadas pelas letras (c), (e), (g), (j), (r) e (u). Em todos os casos, observamos apenas frequências positivas, garantindo que nossos sistemas sejam mecanicamente

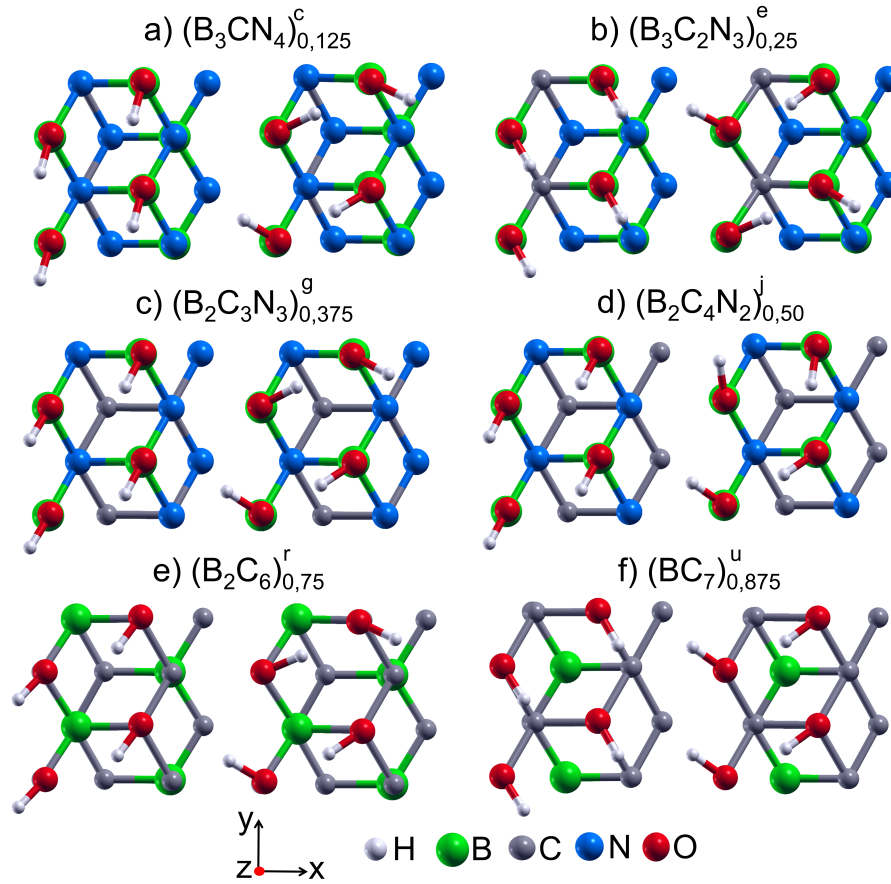


Figura 3.8: Supercélulas das estruturas de BCN tipo diamante (a) B_3CN_4 , (b) $B_3C_2N_3$, (c) $B_2C_3N_3$, (d) $B_2C_4N_2$, (e) B_2C_6 e (f) C_7 utilizadas nos cálculos de fônons. Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

estáveis em $T = 0 \text{ K}$ [59]. Novamente, os gráficos indicam suas estabilidades dinâmicas, com características muito semelhantes às descritas para o bonitrol e o diamondol. Cálculos de fônons para a família de diamantes 2D já foram relatados na literatura e nossos resultados seguem as tendências relatadas para diamano [91], diamanóide/grafeno híbridos [92] e diamano funcionalizado com diferentes grupos [93].

Na próxima seção apresentaremos as propriedades eletrônicas, através dos cálculos de estrutura de bandas, densidade de estados projetados e localizados, de cada estrutura diamondol tipo BCN após passarem pelo processo de relaxamento.

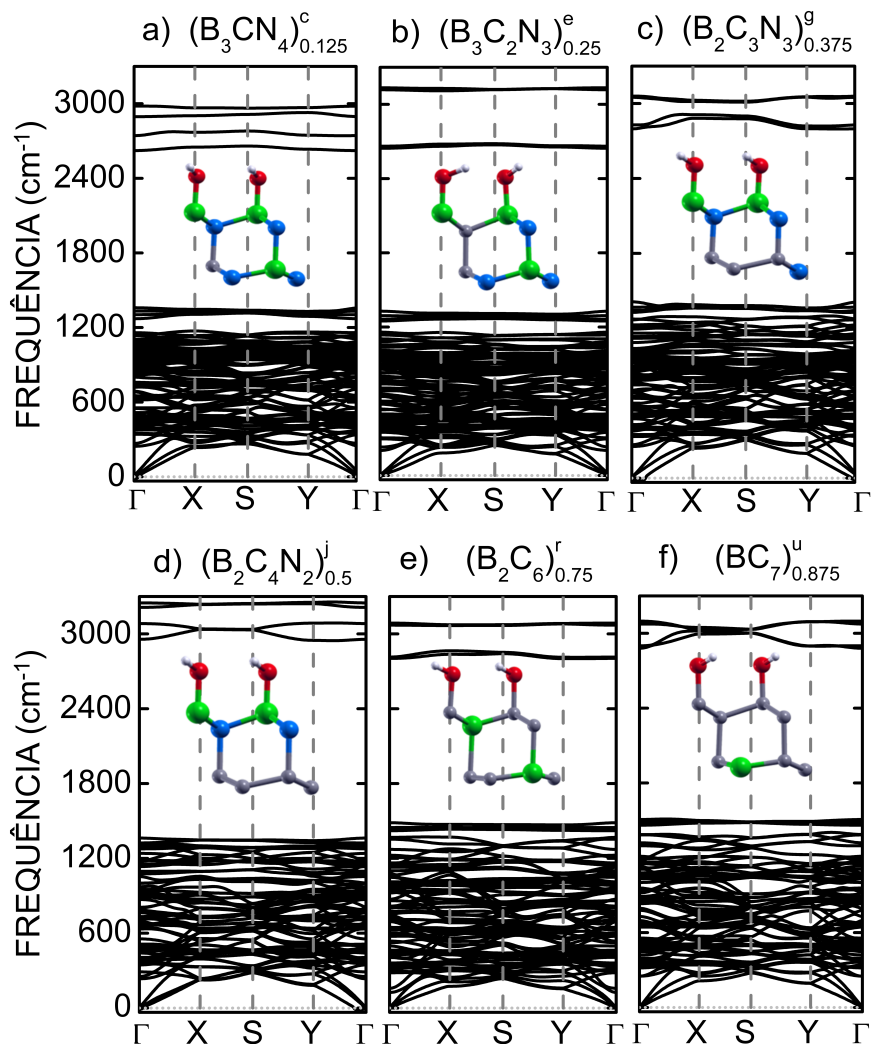


Figura 3.9: Dispersão por fônons dos compostos diamondol tipo B-C-N (a) B_3CN_4 , (b) $\text{B}_3\text{C}_2\text{N}_3$, (c) $\text{B}_2\text{C}_3\text{N}_3$, (d) $\text{B}_2\text{C}_4\text{N}_2$, (e) B_2C_6 e (f) BC_7 . Em cada item identificamos a estrutura correspondente, indicando sua composição atômica, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item na figura. 3.5 (sobrescrito).

3.4.2 Propriedades Eletrônicas dos Compostos Diamondol Tipo BCN

Agora nos voltamos para os aspectos eletrônicos das estruturas 2D semelhantes ao diamondol de B-C-N, abordando a questão de como as propriedades do bonitrol e do diamondol são afetadas pelos dopings substitucionais descritos na seção anterior. Mostraremos que a resposta envolve uma rica fenomenologia, com comportamentos metálicos, semicondutores e semimetálicos.

Para recapitular, Barboza *et.al.* [14] relatou as propriedades eletrônicas do bonitrol, caracterizando - o como um material condutor - uma banda dispersiva cruzando o nível de Fermi foi atribuída a estados relacionados ao arranjo de ligações pendentes nos átomos de nitrogênio da camada inferior, que também conferiu um momento magnético líquido ao material ($1\mu_B$ por célula primitiva).

Selecionamos os casos mais estáveis de cada família dos compostos (definidos pelo teor de carbono), onde a figura 3.10, mostra como propriedades eletrônicas mudam com as substituições de boro e/ou nitrogênio por átomos de carbono por meio da estrutura de bandas - que descreve os níveis de energia prováveis que os elétrons podem ocupar - e a correspondente densidade de estados (DOS - do inglês *density of states*), que nos dá o "empacotamento" dos níveis de energia em um sistema quântico [94].

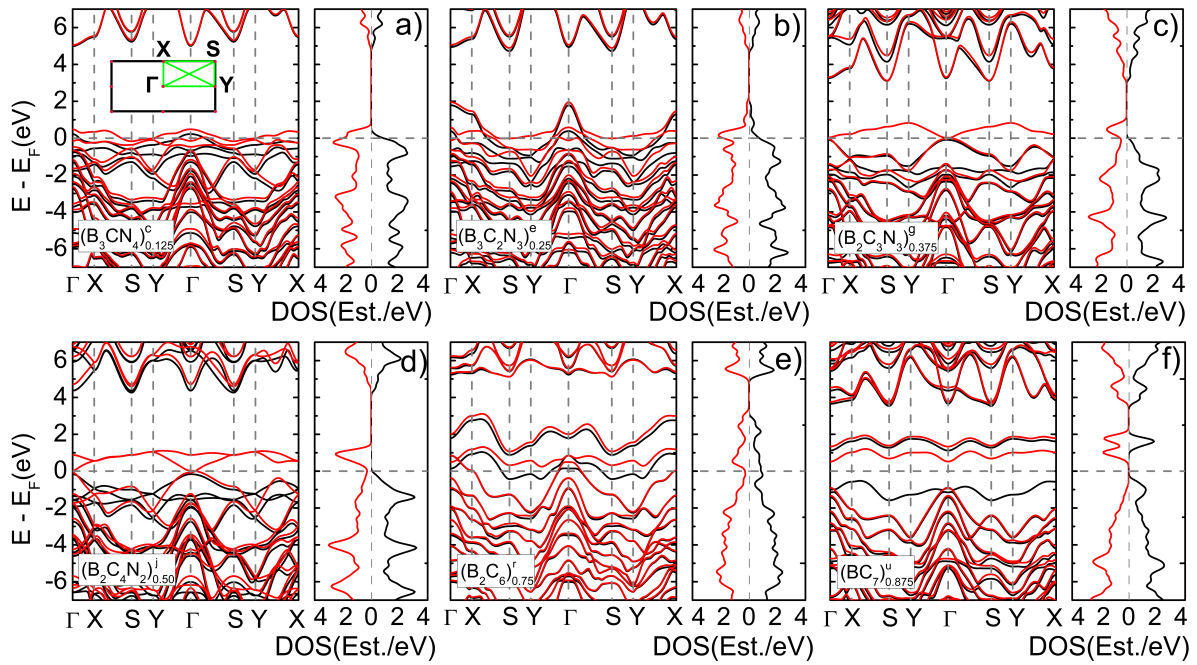


Figura 3.10: Estrutura de bandas e densidade de estados de compostos diamondol tipo BCN selecionados. As linhas preta e vermelha correspondem aos dois componentes de spin. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha pontilhada cinza. As linhas verticais pontilhadas na cor cinza representam os caminhos que conectam pontos de alta simetria na zona de Brillouin. A legenda na parte inferior de cada gráfico de banda identifica a estrutura correspondente, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item correspondente na figura 3.5 (sobrescrito).

As figuras 3.10 (a) e (b) mostram que, com um e dois átomos de carbono, os compos-

tos retêm o comportamento de condução do bonitrol. No entanto, além da banda polarizada de spin característica do arranjo de ligações pendentes, bandas adicionais, para ambos os componentes de spin, são encontradas cruzando o nível de Fermi. Isso pode ser interpretado em termos de bandas defeituosas introduzidas por dopagem, que se tornam dispersivas devido à proximidade dos átomos de carbono substitucionais. A magnetização não é significativamente afetada: permanece $1 \mu_B$ em (a) e diminui ligeiramente para $0,8 \mu_B$ em (b).

Um comportamento distinto é observado para dopagem de carbono segregado com três átomos de carbono como na estrutura mostrada na figura 3.5 (g). A densidade de estados, mostrada na figura 3.10 (c), tende a zero no nível de Fermi; no entanto, um dos componentes do spin está associado a um grande *gap* indireto (3,0 eV), enquanto o *gap* é zero para o outro componente do spin. Um gráfico de isosuperfície da densidade eletrônica associada a estados vazios próximos ao nível de Fermi (faixa de energia de 1,0 eV) é apresentado na figura 3.11 (a) e indica o papel proeminente desempenhado pelos orbitais do carbono na construção dos estados nesta faixa de energia.

As camadas de carbono segregadas, que correspondem a um teor de carbono de quatro átomos, podem apresentar comportamento semimetálico ou metálico, dependendo da posição da camada de carbono. Se estiver na parte inferior da estrutura, o *gap* de energia é um pouco maior que 4,0 eV para uma componente de spin e zero para a outra, como mostrado na figura 3.10 (d). Os estados vazios encontrados perto do nível de Fermi são predominantemente localizados nos átomos de carbono que possuem ligações pendentes, como mostra claramente o gráfico de isosuperfície da figura 3.11 (b). Se a camada de carbono é a camada superior funcionalizada, como no caso mais estável para este teor de carbono, figura 3.12 (d) indica um comportamento metálico para ambos os componentes de spin. Para ambas as estruturas, o momento magnético é de $1,0 \mu_B$ devido as *dangling bonds*, como no bonitrol e do diamondol.

Como é a estrutura eletrônica do diamondol dopado? Estruturas com alto teor de carbono e com energias de formação relativamente baixas podem dar a resposta: ambos os comportamentos semicondutores e metálicos podem ser encontrados neste limite. Por exemplo, as estequiometrias $B_2C_6(OH)_2$ e $BC_7(OH)_2$, com estruturas mostradas nas figuras 3.5

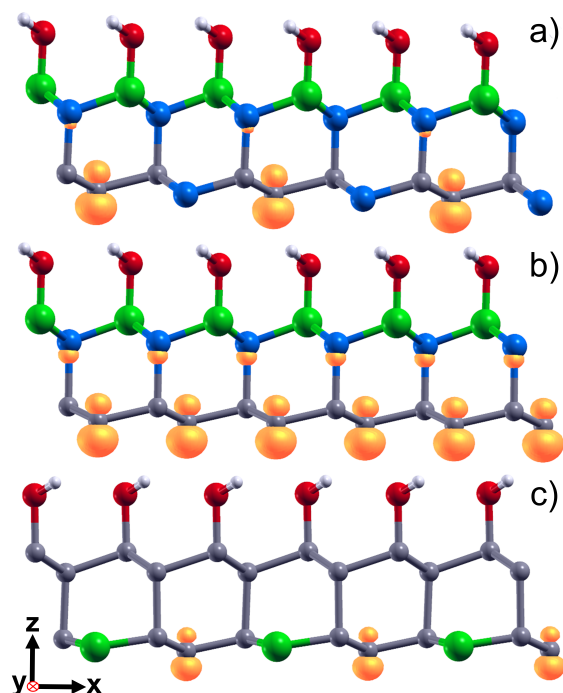


Figura 3.11: Gráfico de isosuperfície da densidade eletrônica associada a estados na faixa de energia de 1,0 eV acima do nível de Fermi, para os compostos (a) $B_2C_3N_3$ (b) $B_2C_4N_2$ e (c) BC_7 . Os círculos brancos, verdes, cinzas, azuis e vermelhos representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

(r) e (u), correspondem a diamondol dopado com dois e um átomos substitucionais de boro, e apresentam comportamento metálico e semiconductor, conforme mostrado na figura 3.10 (e) e (f), respectivamente. O *gap* semiconductor depende do spin: para um componente, é 1,4 eV, direto no ponto Γ , enquanto para o outro componente do spin é 1,6 eV e indireto.

Os casos onde o diamondol é dopado com um ou dois átomos de nitrogênio levam a comportamentos semicondutores - mostramos isso nas figuras 3.13(d), (f) e (h). Também, nas Figs. 3.13 e 3.12 apresentamos as estruturas de bandas para as demais estequiometrias da Tabela 3.1.

3.10 (c), tends to zero at the Fermi level; however, one of the spin components is associated with a large indirect gap (3.0 eV), while the gap is zero for the other spin component. An isosurface plot of the electronic density associated with empty states close to Fermi level (energy range of 1.0 eV) is presented in figura 3.11 (a), and indicates the prominent role played by carbon orbitals in building up the states in this energy range.

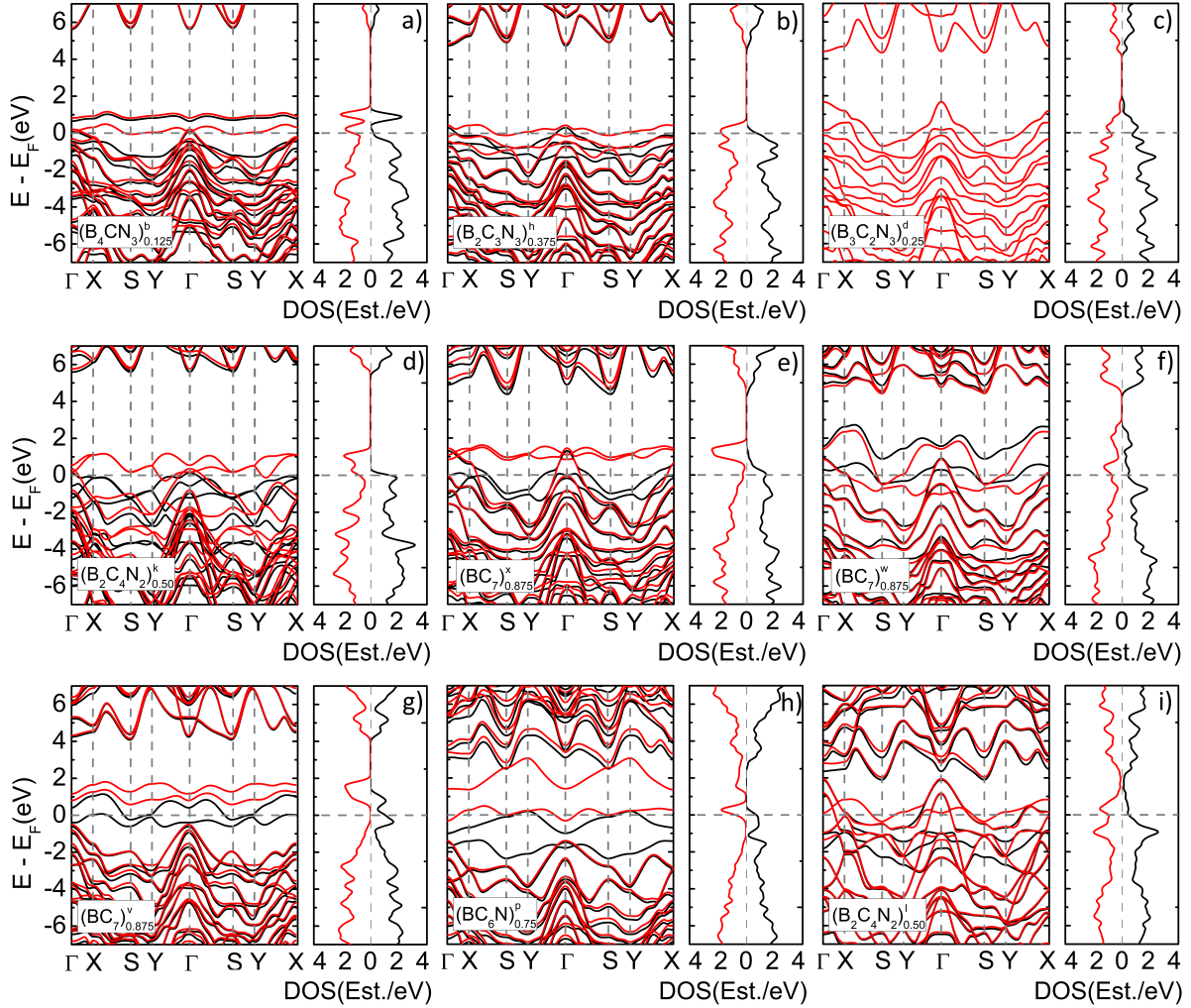


Figura 3.12: Estruturas de bandas (gráfico à esquerda) e densidade de estados (gráfico à direita) dos compostos diamondol de BCN. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha pontilhada cinza. Mostramos apenas aqueles com caráter metálico nesta figura. A legenda na parte inferior interna de cada gráfico das bandas identificam as estruturas correspondentes, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item correspondente na figura 3.5 (sobrescrito). As linhas pretas e vermelhas referem-se aos dois componentes de spin.

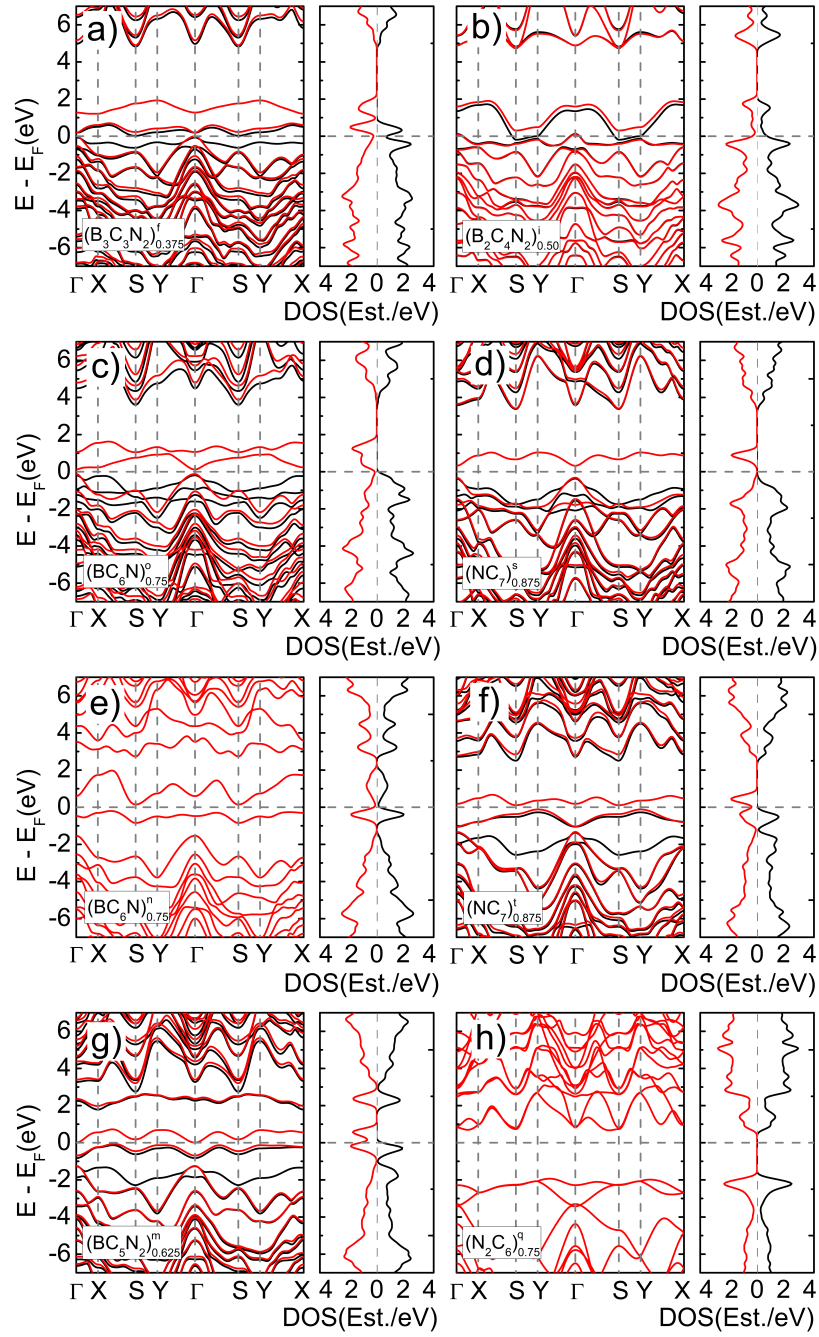


Figura 3.13: Estruturas de bandas (gráfico à esquerda) e densidade de estados (gráfico à direita) dos compostos diamondol de BCN. O nível de Fermi é definido como zero, sendo indicado por uma linha pontilhada cinza. Em todos os casos mostrados, o DOS foi considerado zero no nível de Fermi (comportamento semiconductor ou semimetálico). A legenda na parte inferior interna de cada gráfico das bandas identificam as estruturas correspondentes, indicando sua composição, a concentração de carbono (R_C como subscrito) e seu item correspondente na figura 3.5 (sobrescrito). As linhas pretas e vermelhas referem-se aos dois componentes de spin.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese, estudamos os compostos semelhantes ao diamondol formado por átomos de boro, carbono e nitrogênio. Para nosso estudo, utilizamos dois casos limite, no qual, partindo da composição do bonitrol (R_0), substituímos os átomos de boro e nitrogênio por átomos de carbono de diversas formas, até chegar ao caso do diamondol (R_1). E investigamos as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas destes compostos, com objetivo de identificar, quais composições são mais favoráveis e como a quantidade de carbono pode influenciar na estrutura eletrônica.

Em nossos resultados, observamos que vinte e três estruturas de B-C-N se demonstraram estáveis durante o processo de relaxamento da geometria, e as outras dezoito, romperam. Destas verificamos a estabilidade energética, via energia de formação, notamos que a energia de formação aumenta com a concentração de carbono, sendo que a menor energia de formação pertence ao bonitrol e para cada concentração de carbono, a estabilidade é dependente do sítio. Além disso, observamos onze casos com energia de formação negativa, que indica um processo exotérmico. Para os casos mais estáveis de cada família de compostos — e com energias de formação negativas —, calculamos as curvas de dispersão de fônons, com objetivo de verificar a estabilidade dinâmica. Em nossos resultados, observamos apenas frequências de vibração positivas, ademais, percebemos que a orientação das hidroxilas influenciam na estabilidade dinâmica de nossos compostos.

Com relação às propriedades eletrônicas, calculamos a estrutura de bandas, densidade de estados (DOS) e densidade de estados localizados (LDOS), considerando a polarização de spin do sistema. Observamos uma variedade de características eletrônicas, incluindo comportamentos metálicos, semicondutores e semimetálicos. Com tais características, a substituição de átomos de boro e nitrogênio por carbono induz mudanças na estrutura eletrônica, dependendo principalmente de dois fatores, primeiro: a quantidade de carbono e

segundo, o sítio. Além disso, o comportamento eletrônico pode mudar quando analisamos as componentes de spin separadamente, fator que enriquece ainda mais as transições de fase eletrônica, levando a aplicações promissoras no campo da spintrônica. Ademais, os estados vazios encontrados perto do nível de Fermi são predominantemente localizados nos átomos de carbono da camada inferior (que não é ligado a hidroxila), que possuem ligações pendentes. Com relação às propriedades magnéticas, encontramos na maioria das configurações bandas eletrônicas spin polarizadas, à vista disso pode surgir aplicações promissoras no campo da spintrônica [95, 96], como, por exemplo, o desenvolvimento de filtros *spin* [97].

Não é difícil imaginar que podemos pegar todos esses compostos para criar um grande portfólio de novos compostos semelhantes ao diamondol formado por átomos de boro, carbono e nitrogênio, com diferentes funcionalidades. Dessa forma, poderíamos desenvolver novas composições com propriedades precisamente adaptadas para aplicações em novas tecnológicas. Uma vez que já existe desenvolvimento de dispositivos eletrônicos à base de carbono, como transistores com espessura atômica e sensores de deformação [98, 99]. Podemos imaginar também o desenvolvimento de mais dispositivos com essa nova gama de materiais bidimensionais.

Perspectivas

Tendo em vista a variedade fenomenológica dos compostos aqui estudados, investigaremos como os compostos mais estáveis reagem à aplicação de tensão e deformação, e como esses fatores influenciam nas propriedades eletrônicas. Diante disso, utilizando o código SIESTA, estamos realizando o estudo da supercélula 2×1 dos sistemas que apresentaram energia de formação negativa. Nessa abordagem a aplicamos paralelamente, tensão e deformação em duas direções — *zigzag* e *armchair* —, até atingir o valor de $\pm 4\%$ do parâmetro de rede de cada direção, a figura 4.1 ilustra as duas direções da supercélula replicada.

Em nossos resultados observaremos como os sistemas se comportaram ao serem submetidos a tensão e a deformação, calculando a energia de formação, constantes elásticas e as propriedades eletrônicas. Resultados preliminares indicam mudanças na estrutura eletrônica de alguns dos sistemas aqui testados, dentro destas a abertura de *gap*. Nessa perspectiva, prosseguiremos com os cálculos a fim de caracterizar corretamente esses materiais quando sujeitos as condições impostas. Ademais, para os sistemas que apresentaram energia de

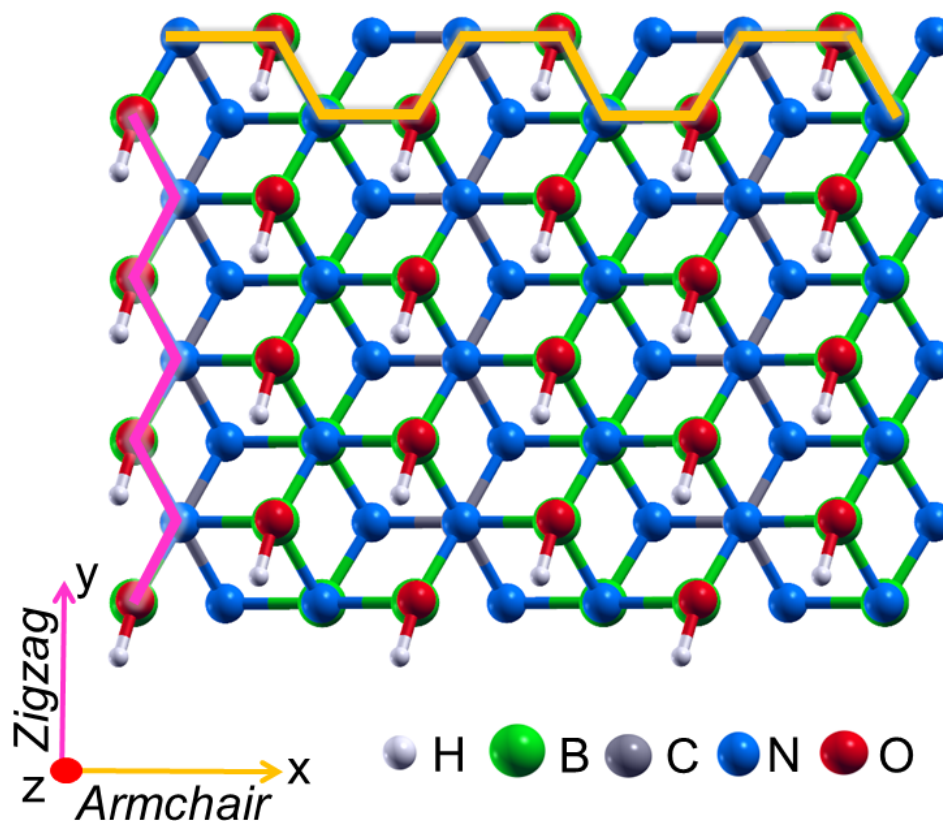


Figura 4.1: supercélula 2×1 replicada, os contorno rosa e amarelo indicam as direções *zigzag* e *armchair*, respectivamente. Os círculos branco, verde, cinza, azul e vermelho representam átomos de hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e oxigênio, respectivamente.

formação negativa, estudaremos propriedades de transporte. Para isso, utilizaremos dois eletrodos de ouro (Au), em equilíbrio eletrostático com a amostra, submetidos a uma diferença de potencial em períodos de interesse. Nesse estudo, submeteremos o amostras do sistema nos caso livre, com tensão e deformação.

Referências Bibliográficas

- [1] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002.
- [2] Tutoriais do siesta. Disponível em: https://siesta-project.org/siesta/events/SIESTA_School-2021/Lectures.html. Acesso em: 03 janeiro 2023, 2023.
- [3] Página oficial do siesta. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>. Acesso em: 04 janeiro 2023, 2023.
- [4] Tutorial: cálculo da estrutura eletrônica do grafeno. Disponível em: <https://drive.google.com/file/d/1lF6RYekbg-LGxaDyo9z64W-MLI2deZli/view?usp=sharing>. Acesso em: 03 janeiro 2023, 2023.
- [5] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [6] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, DA Jiang, Y_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [7] Alexander A Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8):569–581, 2011.
- [8] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, SVb Morozov, Da Jiang, MIc Katsnelson, IVa Grigorieva, SVb Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197, 2005.
- [9] Zhisheng Zhao, Bo Xu, and Yongjun Tian. Recent advances in superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 46:383–406, 2016.

- [10] Leonid Alexandrovich Chernozatonskii, Pavel Borisovich Sorokin, Aleksandr Gennad'evich Kvashnin, and Dmitrii Gennad'evich Kvashnin. Diamond-like c_{2h} nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties. *JETP letters*, 90(2):134–138, 2009.
- [11] Leonid A Chernozatonskii, Pavel B Sorokin, Alexander A Kuzubov, Boris P Sorokin, Alexander G Kvashnin, Dmitry G Kvashnin, Pavel V Avramov, and Boris I Yakobson. Influence of size effect on the electronic and elastic properties of diamond films with nanometer thickness. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(1):132–136, 2011.
- [12] Ana P. M. Barboza, Marcos H. D. Guimaraes, Daniel V. P. Massote, Leonardo C. Campos, Newton M. Barbosa Neto, Luiz G. Cancado, Rodrigo G. Lacerda, Helio Chacham, Mario S.C. Mazzoni, and Bernardo R.A. Neves. Room-temperature compression-induced diamondization of few-layer graphene. *Advanced Materials*, 23(27):3014–3017, 2011.
- [13] Luiz G. P. Martins, Matheus J. S. Matos, Alexandre R. Paschoal, Paulo T. C. Freire, Nadia F. Andrade, Acrísio L. Aguiar, Jing Kong, Bernardo R. A. Neves, Alan B. de Oliveira, Mario S. C. Mazzoni, A. G. Souza Filho, and L. G. Cançado. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. *Nat. Commun.*, 8(1):1–9, 2017.
- [14] Ana P. M. Barboza, Matheus J. S. Matos, Helio Chacham, Ronaldo J. C. Batista, Alan B. de Oliveira, Mario S. C. Mazzoni, and Bernardo R. A. Neves. Compression-induced modification of boron nitride layers: A conductive two-dimensional bn compound. *ACS Nano*, 12(6):5866–5872, 2018.
- [15] Ana P. M. Barboza, Alan C. R. Souza, Matheus J. S. Matos, Juliana C. Brant, Tiago C. Barbosa, Helio Chacham, Mario S. C. Mazzoni, and Bernardo R. A. Neves. Graphene/h-bn heterostructures under pressure: From van der waals to covalent. *Carbon*, 155:108–113, 2019.
- [16] Fabrice Piazza, Kelvin Cruz, Marc Monthieux, Pascal Puech, and Iann Gerber. Raman evidence for the successful synthesis of diamane. *Carbon*, 169:129–133, 2020.
- [17] Luiz G. Pimenta Martins, Diego L. Silva, Jesse S. Smith, Ang-Yu Lu, Cong Su, Marek

- Hempel, Connor Occhialini, Xiang Ji, Ricardo Pablo, Rafael S. Alencar, Alan C.R. Souza, Alysson A. Pinto, Alan B. de Oliveira, Ronaldo J.C. Batista, Tomás Palacios, Mario S. C. Mazzoni, Matheus J. S. Matos, Riccardo Comin, Jing Kong, and Luiz G. Cançado. Hard, transparent, sp³-containing 2d phase formed from few-layer graphene under compression. *Carbon*, 173:744–757, 2021.
- [18] Shenghai Pei, Zenghui Wang, and Juan Xia. High pressure studies of 2d materials and heterostructures: A review. *Materials & Design*, page 110363, 2021.
- [19] Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, and Hisao Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, 3(6):404–409, 2004.
- [20] Qing Hua Wang, Kourosh Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012.
- [21] Sajede Manzeli, Dmitry Ovchinnikov, Diego Pasquier, Oleg V. Yazyev, and Andras Kis. 2d transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.*, 2(8), jun 2017.
- [22] Pavel V. Bakharev, Ming Huang, Manav Saxena, Suk Woo Lee, Se Hun Joo, Sung O Park, Jichen Dong, Dulce C. Camacho-Mojica, Sunghwan Jin, Youngwoo Kwon, Mandakini Biswal, Feng Ding, Sang Kyu Kwak, Zonghoon Lee, and Rodney S. Ruoff. Chemically induced transformation of chemical vapour deposition grown bilayer graphene into fluorinated single-layer diamond. *Nat. Nanotechnol.*, 15(1):59–66, dec 2019.
- [23] Erwin Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13):437–490, 1926.
- [24] David J Griffiths and Darrell F Schroeter. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 2018.
- [25] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.

- [26] BT Sutcliffe. Fundamentals of computational quantum chemistry. In *Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics*, pages 1–105. Springer, 1975.
- [27] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [28] Douglas Rayner Hartree and W Hartree. Results of calculations of atomic wave functions iii—results for be, ca and hg. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 149(867):210–231, 1935.
- [29] Douglas Rayner Hartree. *The calculation of atomic structures*. J. Wiley, 1957.
- [30] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [31] P Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864, 1964.
- [32] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [33] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2):73–79, 1928.
- [34] Enrico Fermi. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607):32, 1927.
- [35] John Clarke Slater. *Quantum theory of molecules and solids*, volume 1. McGraw-Hill New York, 1963.
- [36] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58(8):1200–1211, 1980.

- [37] JP Perdew and A Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23:5048, 1981.
- [38] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [39] David M Ceperley and BJ Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7):566, 1980.
- [40] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 33(12):8800, 1986.
- [41] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244, 1992.
- [42] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6):3098, 1988.
- [43] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [44] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37(2):785, 1988.
- [45] Tutorial de instalação do siesta. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=PsWiP3-9oP4>. Acesso em: 02 janeiro 2023, 2023.
- [46] James C Phillips. Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential. *Physical Review*, 112(3):685, 1958.
- [47] James C Phillips and Leonard Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 116(2):287, 1959.
- [48] DR Hamann, M Schlüter, and C Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494, 1979.

- [49] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [50] Código atom hospedado no site do projeto siesta. Disponível em: <https://departments.icmab.es/leem/siesta/Pseudopotentials/index.html>. Acesso em: 10 janeiro 2023, 2023.
- [51] DR Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, 88(8):085117, 2013.
- [52] Michiel J van Setten, Matteo Giantomassi, Eric Bousquet, Matthieu J Verstraete, Don R Hamann, Xavier Gonze, and G-M Rignanese. The pseudodojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, 226:39–54, 2018.
- [53] Banco de dados dojo mantida pelo projeto siesta. Disponível em: <http://www.pseudo-dojo.org/>. Acesso em: 10 janeiro 2023, 2023.
- [54] Gerar pseudopotenciais: Ape - atomic pseudopotentials engine. Disponível em: <https://tddft.org/programs/APE/>. Acesso em: 10 janeiro 2023, 2023.
- [55] Cálculos de fônons com o siesta. Disponível em: https://departments.icmab.es/leem/SIESTA_MATERIAL/Docs/Tutorials/zcam14/Talks/LatticeDynamics.pdf. Acesso em: 10 janeiro 2023, 2023.
- [56] Atsushi Togo and Isao Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108:1–5, 2015.
- [57] K Parlinski, ZQ Li, and Y Kawazoe. First-principles determination of the soft mode in cubic zro 2. *Physical Review Letters*, 78(21):4063, 1997.
- [58] John M Ziman. *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids*. Oxford university press, 2001.
- [59] Duane C Wallace. Thermodynamics of crystals. *American Journal of Physics*, 40(11):1718–1719, 1972.

- [60] Siesta & phonopy calculation. Disponível em: <https://phonopy.github.io/phonopy/siesta.html?highlight=siesta>. Acesso em: 20 janeiro 2023, 2023.
- [61] J Burroughs, D Bradley, A Brown, RN Marks, K Mackey, RH Friend, PL Burns, and AB Holmes. Solid c60: a new form of carbon. *Nature*, 347:539, 1990.
- [62] Taisuke Ohta, Aaron Bostwick, Thomas Seyller, Karsten Horn, and Eli Rotenberg. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313(5789):951–954, 2006.
- [63] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [64] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [65] Yongji Gong, Gang Shi, Zhuhua Zhang, Wu Zhou, Jeil Jung, Weilu Gao, Lulu Ma, Yang Yang, Shubin Yang, Ge You, et al. Direct chemical conversion of graphene to boron-and nitrogen-and carbon-containing atomic layers. *Nat. Commun.*, 5(1):1–8, 2014.
- [66] Sumit Beniwal, James Hooper, Daniel P Miller, Paulo S Costa, Gang Chen, Shih-Yuan Liu, Peter A Dowben, E Charles H Sykes, Eva Zurek, and Axel Enders. Graphene-like boron–carbon–nitrogen monolayers. *ACS Nano*, 11(3):2486–2493, 2017.
- [67] Hui Shan Wang, Lingxiu Chen, Kenan Elibol, Li He, Haomin Wang, Chen Chen, Chengxin Jiang, Chen Li, Tianru Wu, Chun Xiao Cong, Timothy J. Pennycook, Giacomo Argentero, Daoli Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Wenya Wei, Qinghong Yuan, Jannik C. Meyer, and Xiaoming Xie. Towards chirality control of graphene nanoribbons embedded in hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.*, 20(2):202–207, sep 2020.
- [68] J. Kouvetakis, T. Sasaki, C. Shen, R. Hagiwara, M. Lerner, K.M. Krishnan, and Neil Bartlett. Novel aspects of graphite intercalation by fluorine and fluorides and new b/c, c/n and b/c/n materials based on the graphite network. *Synthetic Metals*, 34(1):1–7, 1989.

- [69] Mário SC Mazzoni, RW Nunes, Sérgio Azevedo, and H Chacham. Electronic structure and energetics of b x c y n z layered structures. *Phys. Rev. B*, 73(7):073108, 2006.
- [70] M J S Matos, M S C Mazzoni, and H Chacham. Graphene–boron nitride superlattices: the role of point defects at the BN layer. *Nanotechnology*, 25(16):165705, mar 2014.
- [71] Petr Lazar, Radek Zbořil, Martin Pumera, and Michal Otyepka. Chemical nature of boron and nitrogen dopant atoms in graphene strongly influences its electronic properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:14231–14235, 2014.
- [72] S. Mukherjee and T.P. Kaloni. Electronic properties of boron-and nitrogen-doped graphene: a first principles study. *J. of Nanopart. Res.*, 14(8):1059, 2012.
- [73] Jonathan da Rocha Martins and Helio Chacham. Disorder and segregation in b-c-n graphene-type layers and nanotubes: Tuning the band gap. *ACS Nano*, 5(1):385–393, 2011.
- [74] Pavel B. Sorokin and Boris I. Yakobson. Two-dimensional diamond—diamane: Current state and further prospects. *Nano Lett.*, 21(13):5475–5484, 2021.
- [75] Yoshiteru Takagi and Koichi Kusakabe. Transition from direct band gap to indirect band gap in fluorinated carbon. *Phys. Rev. B*, 65:121103, Mar 2002.
- [76] Caoping Niu, Ya Cheng, Kaishuai Yang, Jie Zhang, Hanxing Zhang, Zhi Zeng, and Xianlong Wang. Boron-dopant enhanced stability of diamane with tunable band gap. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 32(13):135503, jan 2020.
- [77] Teerachote Pakornchote, Annop Ektarawong, Udomsilp Pinsook, and Thiti Bovornratnaraks. Modifying electronic and elastic properties of 2-dimensional [110] diamond by nitrogen substitution. *C*, 7(1), 2021.
- [78] Jia Li, Hong Yin, Nan Gao, Miao Zhang, Jiajia Mu, Lili Gao, and Hongdong Li. First-principles calculations for li, p dopants and vacancy defect in ultra-thin hydrogenated diamond nanofilms: Structural, electronic and optical properties. *Diamond and Related Materials*, 99:107526, 2019.

- [79] T. Pakornchote, A. Ektarawong, W. Busayaporn, U. Pinsook, and T. Bovornratanaraks. Roles of nitrogen substitution and surface reconstruction in stabilizing nonpassivated single-layer diamond. *Phys. Rev. B*, 102:075418, Aug 2020.
- [80] Kamil Czelej, Piotr Śpiewak, and Krzysztof J Kurzydłowski. Electronic structure of substitutionally doped diamond: Spin-polarized, hybrid density functional theory analysis. *Diamond and Related Materials*, 75:146–151, 2017.
- [81] Martin T Dove and Martin T Dove. *Introduction to lattice dynamics*. Number 4. Cambridge university press, 1993.
- [82] Bohayra Mortazavi, Ivan S Novikov, Evgeny V Podryabinkin, Stephan Roche, Timon Rabczuk, Alexander V Shapeev, and Xiaoying Zhuang. Exploring phononic properties of two-dimensional materials using machine learning interatomic potentials. *Applied Materials Today*, 20:100685, 2020.
- [83] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [84] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [85] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [86] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494–1497, Nov 1979.
- [87] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48(20):1425–1428, 1982.
- [88] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.

-
- [89] Wahyu Setyawan and Stefano Curtarolo. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, 49(2):299–312, 2010.
- [90] Sérgio Azevedo, Mário SC Mazzoni, Ricardo W Nunes, and H Chacham. Stability of antiphase line defects in nanometer-sized boron nitride cones. *Physical Review B*, 70(20):205412, 2004.
- [91] Liyan Zhu, Wu Li, and Feng Ding. Giant thermal conductivity in diamane and the influence of horizontal reflection symmetry on phonon scattering. *Nanoscale*, 11(10):4248–4257, 2019.
- [92] Fabrice Piazza, Marc Monthieux, Pascal Puech, and Iann C Gerber. Towards a better understanding of the structure of diamanoïds and diamanoïd/graphene hybrids. *Carbon*, 156:234–241, 2020.
- [93] Liangbing Ge, Huan Liu, Jianling Wang, Haoliang Huang, ZhangZhang Cui, Qiuping Huang, Zhengping Fu, and Yalin Lu. Properties of diamane anchored with different groups. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(26):14195–14204, 2021.
- [94] Juan L Manes. Symmetry-based approach to electron-phonon interactions in graphene. *Physical Review B*, 76(4):045430, 2007.
- [95] Nikolaos Tombros, Csaba Jozsa, Mihaita Popinciuc, Harry T Jonkman, and Bart J Van Wees. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *nature*, 448(7153):571–574, 2007.
- [96] Xiaoling Lü, Yisong Zheng, Huanwen Xin, and Liwei Jiang. Spin polarized electron transport through a graphene nanojunction. *Applied Physics Letters*, 96(13):132108, 2010.
- [97] Patrik Recher, Eugene V Sukhorukov, and Daniel Loss. Quantum dot as spin filter and spin memory. *Physical review letters*, 85(9):1962, 2000.

-
- [98] Giuseppe Iannaccone, Francesco Bonaccorso, Luigi Colombo, and Gianluca Fiori. Quantum engineering of transistors based on 2d materials heterostructures. *Nature nanotechnology*, 13(3):183–191, 2018.
- [99] Linglong Zhang, Yilin Tang, Ahmed Raza Khan, Md Mehedi Hasan, Ping Wang, Han Yan, Tanju Yildirim, Juan Felipe Torres, Guru Prakash Neupane, Yupeng Zhang, et al. 2d materials and heterostructures at extreme pressure. *Advanced Science*, 7(24):2002697, 2020.

APÊNDICE A

A.1 Produção Científica Durante o Doutorado

Artigos relacionados com trabalhos da tese

PINTO, A. K. M. et al. BCN diamondol-like compounds: Stability trends and electronic properties. Computational Materials Science, v. 215, p. 111737, 2022.

Artigos relacionados com trabalhos de colaboração

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.