



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

Efeitos da Deformação nas Propriedades Mecânicas, Ópticas e Eletrônicas de Grafenos- α e γ

Samuel Fabricio de Luna

João Pessoa-PB, Fevereiro de 2025

Samuel Fabricio de Luna

Efeitos da Deformação nas Propriedades Mecânicas, Ópticas e Eletrônicas de Grafenos- α e γ

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPB (área de concentração: Física da Matéria Condensada), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

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

Orientador: Sergio Andre Fontes Azevedo

João Pessoa-PB
Fevereiro de 2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

L961e Luna, Samuel Fabricio de.

Efeitos da deformação nas propriedades mecânicas,
ópticas e eletrônicas de grafinos alfa e gama / Samuel
Fabricio de Luna. - João Pessoa, 2025.
71 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Grafino. 2. Teoria do Funcional da Densidade. 3.
Estruturas bidimensionais. I. Azevedo, Sérgio André
Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 549.21(043)



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

Ata da Sessão Pública da Defesa de dissertação de **Mestrado** do aluno **Samuel Fabrício de Luna**, candidato ao Título de Mestre em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos vinte e um dias do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e cinco, às 09h30, na sala virtual meet.google.com/baf-tftx-oei, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar a dissertação de Mestrado, na área de Física da Matéria Condensada, de **Samuel Fabrício de Luna**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Sérgio André Fontes Azevedo (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Bertúlio de Lima Bernardo (UFPB) e Isaac de Macêdo Félix (UFCG). 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 dissertação intitulada “*Efeitos do Stress nas Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Mecânicas de Grafinos Alfa e Gama*”. 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 Mestre em Física na forma da lei. E para constar, Ana Beatriz Cândido Vieira, Assistente em Administração, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **21 de fevereiro de 2025**.

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO**
Data: 22/02/2025 09:48:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **BERTULIO DE LIMA BERNARDO**
Data: 21/02/2025 18:47:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **ISAAC DE MACEDO FELIX**
Data: 21/02/2025 12:03:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Isaac de Macêdo Félix
UFCG



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

RETIFICAÇÃO DE ATA DE DEFESA

Na Ata da Sessão Pública da Defesa de dissertação de Mestrado do aluno o Samuel Fabrício de Luna, candidato ao Título de Mestre em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada, ocorrida em 21 de fevereiro de 2025:

ONDE SE LÊ:

(...) a exposição da pesquisa de dissertação intitulada “*Efeitos do Stress nas Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Mecânicas de Grafinos Alfa e Gama*” (...).

LEIA-SE:

(...) a exposição da pesquisa de dissertação intitulada “*Efeitos da Deformação nas Propriedades Mecânicas, Ópticas e Eletrônicas de Grafinos Alfa e Gama*” (...).

João Pessoa, 25 de abril de 2025.

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO**
Data: 28/04/2025 11:41:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
Orientador

Documento assinado digitalmente
 **BERTULIO DE LIMA BERNARDO**
Data: 28/04/2025 18:37:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **ISAAC DE MACEDO FELIX**
Data: 28/04/2025 14:25:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Isaac de Macêdo Félix
UFCG

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por ter me dado a oportunidade de contemplar sua obra. Agradeço aos meus pais, Severino Félix de Luna e Maria José Fabrício de Luna, por serem meus exemplos de seres humanos e nunca deixarem faltar o essencial dentro de casa, tenho orgulho de ser filho de vocês. Agradeço aos meus irmãos Saulo e Mariane pelos momentos de fraternidade. Agradeço à minha namorada, Marina, por me acompanhar nesta jornada e estar comigo nos bons e maus momentos.

Agradeço aos amigos internos e externos à instituição que tornaram a experiência do mestrado mais leve durante momentos de descontração, além de tornarem os dias de estudo mais proveitosos, física não é física sem discussão.

Agradeço aos professores que, à sua maneira contribuíram para a minha formação acadêmica e profissional. Agradeço particularmente ao meu professor e orientador Sérgio Azevedo, que me abriu novamente as portas do Grupo de Estrutura Eletrônica e forneceu a todos nós estrutura física para pesquisar nesta área, além das vezes que tomamos café para conversar sobre temas diversos e os sábados de manutenção das máquinas, foram ótimas experiências.

Agradeço ao Grupo de Estrutura Eletrônica em geral, ótimas pessoas que sempre disponibilizaram tempo para ajudar os iniciantes, sempre dispostos a passar os conhecimentos adquiridos, técnicas e formas de contornar problemas. Agradeço em particular a Allan, Jessé e Thiago, que realizaram seminários focados no meu tema para discutir sobre os problemas. Agradeço especialmente a Djardiel, com quem mais tive contato, e foi essencial para me salvar nos momentos difíceis.

Agradeço a mim mesmo por passar o ano de 2024, foram muitos ensinamentos.

Agradeço à Universidade Federal da Paraíba, ao Programa de Pós-Graduação em Física pelo suporte físico e à CAPES pelo suporte financeiro.

No momento que envio esta dissertação corrigida para a biblioteca, BTC em 81.029,23 USD.

*“Tenho-vos dito essas coisas para que em
mim tenhais paz; no mundo tereis aflições,
mas tende bom ânimo, eu venci o mundo”*

Bíblia Sagrada, João 16:33

Resumo

O presente trabalho visou estudar os efeitos da aplicação de stress em nanoestruturas, mais especificamente como as propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas variam conforme aplicamos stress à estrutura. As nanoestruturas estudadas neste trabalho foram Grafinos, que são estruturas bidimensionais compostas como o Grafeno, porém dispostas de maneira diferente. No Grafeno temos carbonos interligados formando uma rede hexagonal, também chamada de "favo de mel", já o Grafino, que também é uma rede formada por carbonos, tem uma formação um pouco mais complicada, com hexágonos interligados como se fossem vértices de um triângulo. Os Grafinos são divididos em vários tipos, a diferir pelas formas como os carbonos são dispostos e o número de ligações triplas que fazem entre si. Neste trabalho, iremos investigar o comportamento dos grafinos alpha e gamma compostos apenas por carbono ou por nitreto de boro. Veremos o que acontece com estas estruturas quando aplicamos stress, fazendo com que esta se deforme. As propriedades estudadas neste trabalho serão as eletrônicas, ópticas e mecânicas, deixando para uma investigação futura outras propriedades. Veremos que, além de outros resultados, podemos manipular de maneira fácil suas propriedades ópticas, modificando a maneira com que o material se comporta quando incidimos luz sobre ele. Mostraremos como fazer isto de maneira computacional com o auxílio do programa SIESTA, que foi fundamental para o estudo.

Palavras-chave: Grafino, Teoria do Funcional da Densidade, Estruturas Bidimensionais

Abstract

The present work aimed to study the effects of applying stress to nanostructures, more specifically how the optical, mechanical and electronic properties change as we apply stress to the structure. The nanostructures studied in this work were Graphynes, which are two-dimensional composite structures Graphene-like, but arranged differently. In Graphene we have carbons interconnected forming a hexagonal network, also called "honeycomb", while Graphyne, which is also a network formed by carbons, has a slightly more complicated formation, with hexagons interconnected as if they were vertices of a triangle. Graphynes are divided into several types, differing in the way the carbons are arranged and the number of triple bonds they make between them. In this work, we will investigate the behavior of alpha and gamma graphynes composed only of carbon or boron nitride. We will see what happens to these structures when we apply stress, causing them to deform. The properties studied in this work will be electronic, optical and mechanical, leaving other properties for future investigation. We will see that, in addition to other results, we can easily manipulate its optical properties, modifying the way the material behaves when we shine light on it. We will show how to do this computationally with the help of the SIESTA program, which was fundamental for the study.

Keywords: Graphyne, Density Functional Theory, 2D Structures.

Lista de ilustrações

Figura 1	– Variados tipos de nanoestruturas separadas por dimensão. A classificação por dimensão destas estruturas é apenas um abuso de linguagem, porém nos ajuda a separar e classificar as estruturas.	2
Figura 2	– Demonstração didática da ideia teórica do Grafino, mais especificamente o Grafino- γ . Nesta figura, fica explícito o que a diferença mais significativa entre o Grafeno e Grafino é a presença da hibridização sp.	6
Figura 3	– Representação esquemática da aplicação de uma força num corpo rígido, a região A denota as forças corporais sendo aplicadas.	8
Figura 4	– O painel esquerdo mostra curvas esquemáticas de tensão-deformação para sólidos frágeis e dúcteis. O regime elástico corresponde à parte do diagrama onde a deformação é proporcional ao estresse. Os modelos <i>ball-and-stick</i> à direita mostram a distribuição da densidade eletrônica de valência em silício (frágil) e tungstênio (dúctil), onde dá para se notar o que causam estas características.	10
Figura 5	– Simulação de aplicação de <i>strain</i> a um nano-filme de sílico. Note que, mesmo que a força sendo aplicada nas bordas, toda a estrutura acompanha a deformação da estrutura, mostrando que a força aplicada na extremidade é "sentida" por todo o cristal.	10
Figura 6	– Vetor de Rede de um Cristal.	11
Figura 7	– Níveis energéticos do átomo de hidrogênio. Os níveis são espaçados por valores bem definidos de energia. Como estamos tratando de apenas um átomo, cada valor de energia é acessível a apenas um elétron e apenas um estado é existente.	13
Figura 8	– Esquematização da estrutura de bandas de um sólido. a) Energia <i>versus</i> vetor de onda $\vec{k}$ de um elétron. b) Energia <i>versus</i> vetor de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante de rede a . O intervalo de energia E_g mostrado está associado à primeira reflexão de Bragg em $k = \pm \frac{\pi}{a}$. Outros <i>gaps</i> são encontrados em maiores energias, em $\pm \frac{n\pi}{a}$, para n inteiro.	13
Figura 9	– Ciclo de Autoconsistência seguido Pelos Cálculos Utilizando a DFT . . .	22
Figura 10	– Exemplo de dados de entrada solicitados pelo SIESTA. Aqui definimos as características da nossa estrutura, como número de átomos, número de elétrons na camada de valência e quantidade de espécimes atômicos, além de definirmos as grandezas que estamos interessados em calcular.	26

Figura 11 – Células unitárias dos Grafinos- α analisados no trabalho. À esquerda temos o grafino- α composto por carbono, à direita temos a composição sendo de nitreto de boro.	27
Figura 12 – Células unitárias dos Grafinos- γ analisados no trabalho. À esquerda temos o grafino- γ composto por carbono, à direita temos a composição sendo de nitreto de boro.	27
Figura 13 – Bloco de Vínculos. No exemplo desta figura estamos mantendo o eixo xx constante, conforme adicionamos ou retiramos números na linha " <i>stress</i> ", podemos manter outros eixos fixos.	28
Figura 14 – Energia de <i>strain</i> das estruturas analisadas. À esquerda temos a energia de <i>strain</i> para o Grafino- α , enquanto que à direita temos para o Grafino- γ . A legenda para as curvas significa o tipo de estrutura, a composição e a direção da deformação, por exemplo, a curva ACX significa a energia de <i>strain</i> para Grafino- α composto por Carbono e esticado na direção X.	32
Figura 15 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- α Composto por Nitreto de Boro.	33
Figura 16 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- α Composto por Carbono.	33
Figura 17 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- γ Composto por Carbono.	34
Figura 18 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- γ Composto por Nitreto de Boro.	34
Figura 19 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção X.	37
Figura 20 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção Y.	37
Figura 21 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Carbono Esticado na Direção X.	38
Figura 22 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Carbono Esticado na Direção Y.	38
Figura 23 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção X.	39
Figura 24 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção Y.	39
Figura 25 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Carbono Esticado na Direção X.	40
Figura 26 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Carbono Esticado na Direção Y.	40

Lista de tabelas

Tabela 1 – Módulo de Young das Estruturas Analisadas.	31
---	----

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Contextualização Histórica e Motivação	1
1.2	Nanomateriais 2D	2
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1	Estrutura e Propriedades dos Grafinos	5
2.2	Cálculo das Propriedades Físicas	8
2.2.1	Propriedades Mecânicas	8
2.2.1.1	Aplicação de Tensão	8
2.2.1.2	Energia de Strain	8
2.2.1.3	Módulo de Young	9
2.2.2	Propriedades Eletrônicas	11
2.2.2.1	Teorema de Bloch	11
2.2.2.2	Estrutura de Bandas	12
2.2.3	Propriedades Ópticas	14
2.2.3.1	Reflectância	14
2.2.3.2	Índice de Refração	15
2.2.3.3	Coeficiente de Absorção	15
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	16
2.3.0.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	17
2.3.0.2	Equações de Kohn-Sham	17
2.3.0.3	Pseudopotenciais	20
2.3.1	Ciclo Autoconsistente	21
2.3.2	Problemas da DFT	23
3	METODOLOGIA	25
3.1	SIESTA	25
3.1.1	Dados de Entrada	25
3.2	Aplicação do Stress às Nanoestruturas	26
3.3	Obtenção das Propriedades Ópticas	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Análise das Propriedades Mecânicas	31
4.2	Análise das Propriedades Ópticas	32
4.3	Análise das Propriedades Eletrônicas	36

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	43
	REFERÊNCIAS	45
	APÊNDICES	49
	APÊNDICE A – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	51

1 Introdução

1.1 Contextualização Histórica e Motivação

A nanotecnologia passou a fazer parte do cotidiano há muito tempo. Em 1959, Richard Feynman ([FEYNMAN, 1959](#)) proferiu, numa de suas aulas, a famosa frase "*There is plenty of room at the bottom*" que, numa interpretação livre, significa "há muito espaço lá em baixo". O que ele quis dizer é que ainda havia muita física para ser descoberta quando se fala em pequenas escalas. Ele previu que poderíamos fazer muitas coisas em escalas nanométricas que, no seu tempo, não eram possíveis devido às limitações tecnológicas.

Naquele mesmo ano, Feynman disse que premiaria com mil dólares americanos quem resolvesse um dos seguintes problemas :

- Desenvolver um motor elétrico dentro de um cubo com aresta de $\approx 0,4\text{mm}$;
- Escrever uma página de um livro qualquer num espaço reduzido linearmente em 25 mil vezes.

No ano seguinte seu primeiro desafio foi concluído por William McLellan, que construiu um motor com massa de $440\text{ }\mu\text{g}$, 2000 rpm e consistia de 13 partes separadas ([MCLELLAN, 1960](#)). Já o segundo desafio foi concluído por Tom Newman, que escreveu uma página do livro *A Tale of Two Cities* na cabeça de um alfinete utilizando um feixe de elétrons ([NEWMAN, 1985](#)). A nanotecnologia estava nascendo e caminhando a passos largos.

O termo "nanotecnologia" foi utilizado pela primeira vez em 1974 pelo professor Norio Taniguchi ([TANIGUCHI, 1974](#)) para descrever todas as novas ferramentas que estavam sendo desenvolvidas em escalas abaixo de 1 nanômetro(nm). Em 1981 temos o primeiro uso prático de nanotecnologia com os pesquisadores Heinrich Rohrer e Gern Binnig ([BINNIG et al., 1982](#)), que desenvolveram um microscópio de varredura de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*). Este permitiu a manipulação e visualização de átomos, além de lhes render o Nobel de Física em 1986.

Em 1985 Harold Kroto, Robert Curl e Richard Smalley ([KROTO et al., 1985](#)) obtiveram em laboratório diversas estruturas similares de carbono, que continham entre 44 e 90 átomos de carbono, onde a maioria continha 60, a essas estruturas foram dadas o nome de "Fulereo", que é utilizado principalmente na área médica, atuando principalmente combatendo vírus e bactérias.

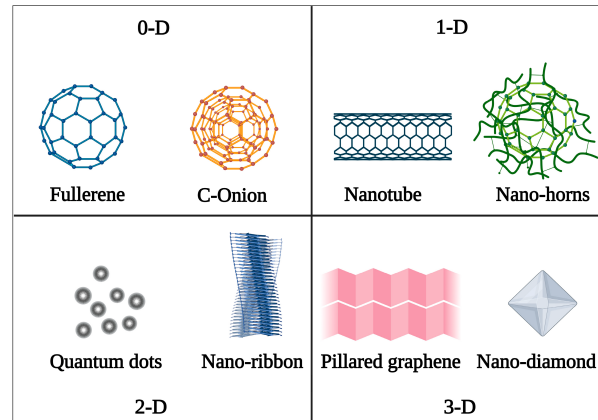


Figura 1 – Variados tipos de nanoestruturas separadas por dimensão. A classificação por dimensão destas estruturas é apenas um abuso de linguagem, porém nos ajuda a separar e classificar as estruturas.

Fonte: (SINGH et al., 2023).

Bastante aclamado como inventor dos nanotubos de carbono, Sumio Iijima (IJIMA, 1991) foi responsável pelo seu famoso artigo em 1991 onde ele mostrou a síntese dos nanotubos de carbono. Este artigo foi responsável por levar a comunidade científica da época a pesquisar muito mais sobre nanomateriais. Os nanotubos de carbono são extremamente utilizados hoje em dia no desenvolvimento de vários nanomateriais, e são extremamente versáteis, podendo ser construídos de diferentes maneiras.

Dado todo este contexto, vemos que a nanotecnologia só têm avançado nos últimos 60 anos e a tendência é que continue, dando cada vez mais progresso à tecnologia e aplicabilidade em diversas e variadas áreas da ciência. Hoje em dia a nanotecnologia está ao alcance de todas as pessoas nos seus celulares, computadores, e computadores portáteis (*laptops*). Além de serem utilizadas nesta área, ainda temos aplicações na áreas da saúde, onde nanomateriais são utilizados diariamente no tratamento e detecção de doenças, e também na construção civil, onde nanopartículas são misturadas em argamassas, por exemplo, para melhorarem sua adesão em outros materiais. De fato, estudar nanomateriais permite potencializar a contribuição com a tecnologia atual em enorme escala, sendo fundamental a compreensão de como estes materiais se comportam e interpretar possíveis aplicações de suas interações com outros componentes. Na próxima seção analisaremos como a pesquisa em nanomateriais 2D tem contribuído com a tecnologia atual.

1.2 Nanomateriais 2D

Nanomateriais 1D, 2D e 3D são amplamente utilizados em nanotecnologia, entretanto nesta seção daremos foco aos nanomateriais 2D, visto que o intuito do trabalho é analisar o efeito que o stress causa em certos materiais 2D.

Após o trabalho dos físicos Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004 (NOVO-

[SELOV et al., 2004](#)) que veio a lhes render o nobel de física em 2010, onde os mesmos demonstraram como obtiveram "filmes finos de carbono", posteriormente chamados de Grafeno, a terminologia "Materiais Bidimensionais" começou a ser amplamente utilizada para descrever monocamadas, materiais que, dada a devida licença poética, são planos.

Então, em suma, nanomateriais 2D são aqueles formados por uma ou poucas camadas atômicas que apresentam características bidimensionais e, devido a esse fato, resultam em propriedades físicas únicas devido à sua geometria. Dentre os nanomateriais 2D estão o grafeno, nitreto de boro hexagonal (h-BN), grafino, entre outros. Por se tratarem de natureza bidimensional, estes materiais possuem uma alta razão superfície/volume, o que os torna de fácil aplicação em sensores, pois possuem uma alta sensibilidade que, atrelada à alta área superficial, torna fácil detectar moléculas ou átomos estranhos ([SCHEDIN et al., 2007](#)).

2 Fundamentação Teórica

2.1 Estrutura e Propriedades dos Grafinos

O grafino é um material bidimensional, análogo ao grafeno, que tem atraído considerável atenção no campo da ciência dos materiais (citar artigo que previu os grafinos). Assim como o grafeno, o grafino é composto por átomos de carbono dispostos em uma rede planar (BAUGHMAN; ECKHARDT; KERTESZ, 1987). No entanto, ao contrário da estrutura puramente hexagonal do grafeno, o grafino apresenta uma estrutura mais complexa, composta por ligações alternadas de átomos de carbono em ligações simples (C-C), duplas (C=C) e triplas (C≡C), formando uma rede com diferentes geometrias (ZHANG; PEI, 2014). Essa peculiaridade estrutural confere ao grafino propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas únicas, que têm um potencial significativo em aplicações tecnológicas como eletrônica, armazenamento de energia e sensores.

Desde a descoberta do grafeno e seu impacto revolucionário, cientistas têm buscado explorar novos alótropos bidimensionais de carbono, e o grafino se destaca como um candidato promissor. Este trabalho explora as propriedades do grafino, incluindo suas características estruturais, eletrônicas, mecânicas e ópticas, e discute suas possíveis aplicações no futuro.

O grafino é formado por uma combinação de ligações sp e sp^2 , enquanto o grafeno possui exclusivamente ligações sp^2 . Existem várias configurações estruturais possíveis para o grafino, dependendo da disposição das ligações triplas em sua rede. Estas variações estruturais resultam em diferenças marcantes nas propriedades físicas e químicas do grafino, tornando-o altamente ajustável para diferentes aplicações (CRANFORD; BUEHLER, 2011).

Entre os tipos mais conhecidos estão o Grafino- α , que possui uma estrutura completamente regular, com hexágonos conectados de forma similar ao grafeno, e o Grafino- γ , que por sua vez possui estrutura com diferentes distribuições de ligações simples e tripla, além de outros tipos de Grafino. A figura 2 mostra de uma forma didática (porém irreal) a ideia por trás da passagem do Grafeno para o Grafino- γ .

A presença de ligações triplas confere maior porosidade ao grafino em comparação com o grafeno. Essa característica facilita o transporte de moléculas pequenas e íons, tornando-o especialmente atrativo para aplicações em membranas filtrantes, catálise e baterias.

Uma das características mais notáveis do grafino é sua banda de energia eletrônica ajustável. Diferentemente do grafeno, que apresenta uma estrutura de bandas com pontos

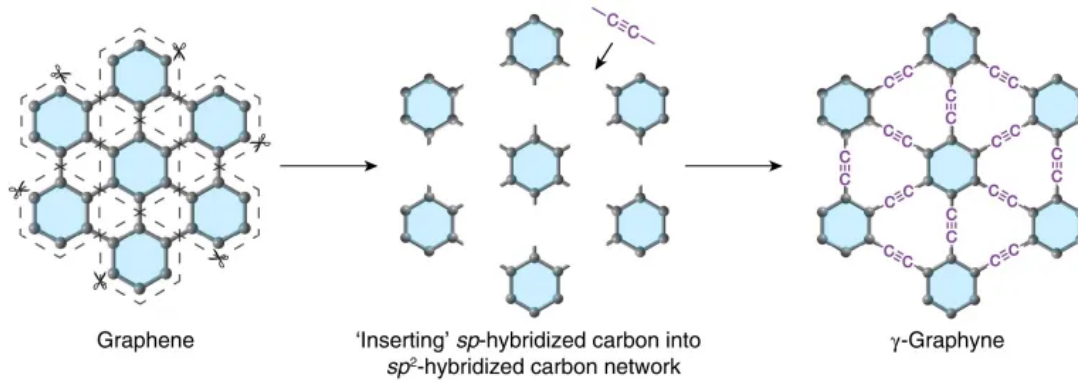


Figura 2 – Demonstração didática da ideia teórica do Grafino, mais especificamente o Grafino- γ . Nesta figura, fica explícito o que a diferença mais significativa entre o Grafeno e Grafino é a presença da hibridização sp .

Fonte: (HU et al., 2022)

de Dirac (propriedade semimetálica), o grafino pode exibir comportamento semicondutor, com um gap de energia que depende de sua configuração estrutural específica. Esse controle sobre o gap eletrônico é altamente desejável para aplicações em dispositivos semicondutores e optoeletrônicos (KANG et al., 2011). Além disso, o grafino apresenta anisotropia eletrônica. Isso significa que suas propriedades de condução eletrônica variam dependendo da direção na rede cristalina. Essa anisotropia pode ser explorada em dispositivos eletrônicos unidimensionais ou em componentes de lógica avançada (MALKO et al., 2012).

Outro aspecto interessante é a mobilidade eletrônica. Embora inferior à do grafeno, a mobilidade eletrônica do grafino ainda é significativamente alta, permitindo o transporte eficiente de cargas em dispositivos eletrônicos. Essa propriedade, combinada com seu gap ajustável, o torna ideal para transistores de efeito de campo (FETs) e sensores de alta sensibilidade (MALKO et al., 2012).

Do ponto de vista das propriedades mecânicas, o grafino é extremamente resistente e flexível, características atribuídas às ligações covalentes fortes de carbono-carbono. No entanto, sua resistência à tração é menor do que a do grafeno devido à presença de ligações triplas e à maior porosidade da estrutura. A elasticidade do grafino também é notável. Estudos computacionais indicam que ele pode suportar deformações significativas sem perda de funcionalidade, tornando-o adequado para aplicações em materiais flexíveis e dispositivos deformáveis. Além disso, a estrutura do grafino responde de forma única ao stress mecânico. Dependendo da direção e intensidade do stress, pode ocorrer um ajuste dinâmico na largura do gap eletrônico. Essa propriedade é conhecida como *strain engineering* (engenharia de deformação) e pode ser explorada para fabricar dispositivos eletrônicos ajustáveis em tempo real (CRANFORD; BUEHLER, 2011).

O grafino exibe propriedades ópticas únicas, principalmente no espectro UV-visível. A presença de ligações triplas influencia a absorção de luz, tornando-o um material alta-

mente sensível à radiação. Essas características ópticas são ajustáveis pela modificação de sua estrutura, tornando o grafino um excelente candidato para aplicações em fotodetectores e dispositivos de comunicação óptica. Essas propriedades ópticas não lineares podem ser exploradas em dispositivos de fotônica e em lasers de alta eficiência.

Embora o grafino apresente propriedades promissoras, sua aplicação prática enfrenta alguns desafios. A síntese do grafino em escala macroscópica, com controle preciso de sua estrutura, ainda é um empecilho. A maioria das abordagens utiliza métodos de química orgânica complexos, como a polimerização em fase gasosa, que têm limitações de custo e reprodutibilidade. Além disso, o grafino é menos estável quimicamente do que o grafeno, especialmente em ambientes extremos. Apesar desses desafios, os avanços contínuos na síntese de materiais bidimensionais e nas técnicas de caracterização sugerem que o grafino terá um papel importante em futuras tecnologias. O grafino é um material fascinante que combina as propriedades únicas do grafeno com características ajustáveis de sua estrutura híbrida de ligações sp e sp^2 . Sua versatilidade o posiciona como um dos candidatos mais promissores para aplicações em eletrônica, energia e optoeletrônica. Porém, superar os desafios relacionados à sua produção e integração será essencial para desbloquear todo o seu potencial (LI et al., 2010).

Apesar de todos estes desafios, um "primo" do Grafino, o *Graphdiyne*, foi sintetizado com sucesso em 2010 utilizando hexaetnilbenzeno (LI et al., 2010), alguns anos depois, entre 2018 e 2022, o Grafino- γ foi sintetizado por diversos métodos (DESYATKIN et al., 2022) (LI et al., 2019) (HU et al., 2022). É notável que os materiais que estudamos neste trabalho não são apenas aventuras teóricas, é demonstrado que sua obtenção em laboratório é possível, e sua compreensão é de suma importância para termos ideia de onde e como aplicá-los em dispositivos de diversas maneiras.

Com o crescente interesse na pesquisa de materiais bidimensionais, o grafino promete abrir novas fronteiras tecnológicas e científicas, tornando-se um material chave na próxima geração de dispositivos avançados.

O presente trabalho visou analisar o comportamento de algumas propriedades dos Grafinos- α e γ quando submetidos a stress nas direções x e y , mas antes de debater estes resultados, vamos discutir toda a física por trás que foi utilizada para obter estes resultados.

2.2 Cálculo das Propriedades Físicas

2.2.1 Propriedades Mecânicas

2.2.1.1 Aplicação de Tensão

Como dito anteriormente, o intuito deste trabalho foi investigar os efeitos das aplicação do stress nas nanoestruturas estudadas. Nesta seção iremos estudar um pouco sobre a aplicação da tensão e de forças em estruturas.

Quando uma estrutura está sob a ação de uma força externa, forças internas são induzidas dentro do corpo, e essas forças são distribuídas ao longo do material como ilustrado na figura 3.

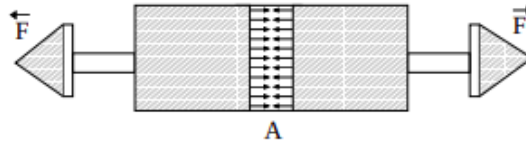


Figura 3 – Representação esquemática da aplicação de uma força num corpo rígido, a região A denota as forças corporais sendo aplicadas.

Fonte: (SANTOS, 2020).

Almejando analisar com mais precisão estas forças, vamos dividi-las em superficiais e corporais. As forças superficiais são aquelas que resultam do contato físico com algum agente externo, já as corporais são proporcionais à quantidade de massa do corpo, derivando da força superficial. Vamos definir a densidade da força de corpo como $f(\vec{r})$, assim teremos a força resultante como sendo a integral dessa densidade de força de corpo:

$$\vec{F}(\vec{r}) = \int f(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.1)$$

Desta maneira, conseguimos definir matematicamente a força externa aplicada num corpo rígido, além de ver que uma força externa aplicada num corpo resulta em pequenas forças aplicadas no interior do corpo, mostrando que a ação de uma força externa não interfere apenas na superfície do corpo, mas também no seu interior. Deste modo, forças externas movimentam inteiramente a estrutura do sólido, modificando as propriedades físicas dele como um todo. Isto será de extrema importância e modificará de maneira significativa todas as suas propriedades.

2.2.1.2 Energia de Strain

A energia de deformação ou energia de *strain* é a energia potencial armazenada em um material devido à sua deformação sob a ação de cargas externas. Quando uma força é aplicada a um corpo, este sofre deformações internas, acumulando energia que pode ser

recuperada se o material retornar à sua forma original, caracterizando um comportamento elástico.

A energia de *strain* é dada pela seguinte equação:

$$E_S = \frac{1}{2} \int_V \sigma \epsilon dV \quad (2.2)$$

onde σ é a tensão, ϵ é a deformação e V o volume total do material.

A compreensão da energia de *strain* auxilia bastante no entendimento acerca da rigidez dos materiais, estudando como eles se comportam quando submetidos a pressões e por quanto tempo podem chegar a suportar aquela carga, tendo diversas aplicações principalmente no campo da engenharia.

2.2.1.3 Módulo de Young

Em se tratando de propriedades mecânicas, sólidos podem ser classificados em 2 categorias, os frágeis e os dúcteis. De acordo com a figura 4, podemos ver que existe uma região onde o *stress* é proporcional ao *strain*, esta região é denominada "regime elástico", que é onde o módulo de Young impera, definindo como que um corpo se estica (se "estressa") conforme uma força é aplicada nele e, neste regime, o módulo de Young é definido como:

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (2.3)$$

onde σ é o *stress* e ϵ , o *strain*.

Ainda é possível obter o módulo de Young através da energia de *strain* através da seguinte equação (GIUSTINO, 2014):

$$Y = \frac{1}{\Omega \epsilon} \frac{\partial U}{\partial \epsilon} \quad (2.4)$$

onde Ω é o volume da célula unitária.

Quando saímos do regime elástico, ultrapassamos um limite crítico de *stress*, as ligações atômicas se rompem e adentramos o regime plástico, onde não se é possível mais prever o comportamento do sólido.

Para se aplicar o *strain* a uma estrutura de maneira a estudar seu módulo de Young, deve-se tomar cuidado a depender do tipo de material com que se está lidando, por isso, devem ser feitas pequenas variações percentuais de acordo com o tamanho do cristal interessado. A figura 5 ilustra o que acontece com uma multi-camada quando exposta a um *strain* e tem sua estrutura deformada.

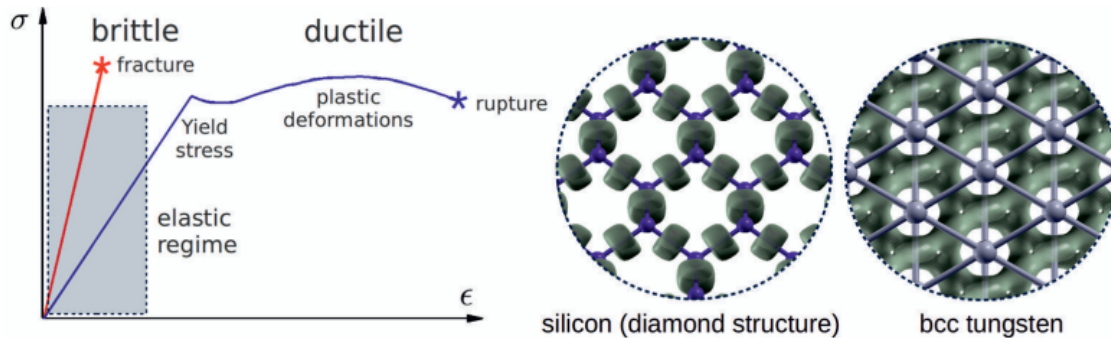


Figura 4 – O painel esquerdo mostra curvas esquemáticas de tensão-deformação para sólidos frágeis e dúcteis. O regime elástico corresponde à parte do diagrama onde a deformação é proporcional ao estresse. Os modelos *ball-and-stick* à direita mostram a distribuição da densidade eletrônica de valência em silício (frágil) e tungstênio (dúctil), onde dá para se notar o que causam estas características.

Fonte: (GIUSTINO, 2014).

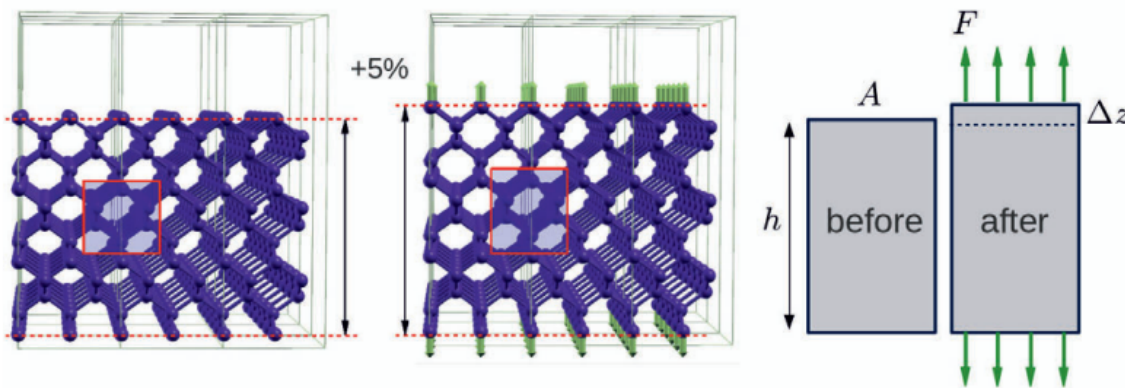


Figura 5 – Simulação de aplicação de *strain* a um nano-filme de sílico. Note que, mesmo que a força sendo aplicada nas bordas, toda a estrutura acompanha a deformação da estrutura, mostrando que a força aplicada na extremidade é "sentida" por todo o cristal.

Fonte: (GIUSTINO, 2014).

Toda e qualquer estrutura terá sua região de regime elástico regido pelo módulo de Young, porém algumas terão um regime maior do que outras, como é o caso do Grafeno e do Nitreto de Boro, por exemplo. Enquanto o Grafeno exibe características bastante elásticas e resistentes, o Nitreto de Boro é duro e comparado até ao diamante neste quesito (BEVILACQUA, 2011).

Para calcular o módulo de Young da estrutura, devemos fazer diversas medidas de *stress* baseado no *strain* aplicado, e assim formar uma reta, identificando consequentemente a região elástica da estrutura em questão. Quando os valores começarem a divergir bastante da reta, não tendo mais qualquer previsibilidade (por exemplo, continuamos aumentando o *strain* porém o *stress* diminui ou aumenta indefinidamente), é sinal de que adentramos a região plástica e qualquer dado aqui não trará informação para os estudos da estrutura.

2.2.2 Propriedades Eletrônicas

O estudo das propriedades eletrônicas de sólidos é fundamental para entender e prever o comportamento de materiais em aplicações tecnológicas. Essas propriedades incluem a densidade de estados eletrônicos, a estrutura de bandas, a mobilidade de elétrons e buracos, entre outras. Para calcular essas propriedades, utilizam-se ferramentas baseadas na teoria do funcional da densidade, a qual dedicaremos uma seção exclusiva para discutir sobre, tendo em conta que a DFT (Teoria do Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory*) possui todo o maquinário necessário para realizarmos os cálculos que nos forneceram os resultados deste trabalho.

Nesta seção discutirei os principais conceitos e métodos utilizados para calcular propriedades eletrônicas de sólidos, como o teorema de Bloch e o uso da aproximação de bandas.

2.2.2.1 Teorema de Bloch

É sabido que os autoestados de um elétron de massa μ que se move sob a ação de um potencial $V(\vec{r})$ são dados através da equação de Schrödinger :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}, t) = E \Psi \quad (2.5)$$

Porém, quando tratamos de uma rede cristalina, é natural pensar que haverá uma periodicidade neste potencial. A figura 6 mostra a esquematização de uma rede cristalina em duas dimensões.

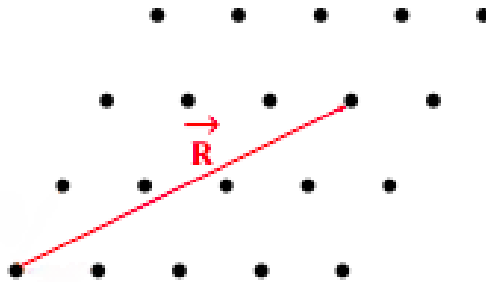


Figura 6 – Vetor de Rede de um Cristal.
Fonte: (GOMES, 2024).

De fato, se $\vec{R}$ é um vetor de rede, como mostra a figura 6, teremos a seguinte periodicidade no potencial U :

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (2.6)$$

Como os pontos de uma rede de Bravais (menor unidade do cristal que, se repetida periodicamente, resultará no próprio cristal) são equivalentes, é natural pensar que, se $\psi_k(\vec{r})$ e $\psi_k(\vec{r} + \vec{R})$ são as funções de onda em $\vec{r}$ e $\vec{r} + \vec{R}$, respectivamente, teremos então que:

$$|\psi_k(\vec{r})|^2 = |\psi_k(\vec{r} + \vec{R})|^2 \quad (2.7)$$

onde $\Psi(\vec{r}) = \sum_k \psi_k(\vec{r})$.

O resultado acima significa que as funções de onda citadas estão diferidas apenas por um fator de fase global e que, então, poderemos escrever uma em função da outra da seguinte forma:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2.8)$$

A expressão supracitada é em substância o teorema de Bloch que, em termos quer dizer que a função de onda de um elétron submetido a um potencial periódico tem sua função de onda modulada por um termo de onda plana, este caracterizado pelo vetor de periodicidade da rede. Ainda da equação acima podemos escrever ψ_k da seguinte forma:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.9)$$

onde u tem a periodicidade da rede:

$$u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}) \quad (2.10)$$

2.2.2.2 Estrutura de Bandas

Quando estamos tratando de um elétron isolado submetido a algum potencial e estudamos seu espectro energético, o resultado que obtemos é algo próximo da figura 7

Para cada nível energético, desconsiderando casos de degenerescência, teremos uma energia associada. Conforme aumentamos o número de átomos do nosso sólido e os elétrons entram em contato, os níveis irão se agrupar, às vezes até se sobrepor, causando degenerescência, e a estes agrupamentos dos níveis damos o nome de 'bandas de energia', conforme a figura 8.

Como estamos diante de um sólido cristalino, um cristal, é natural que sua rede de átomos esteja arranjada de uma forma periódica, fazendo assim com que os elétrons sintam um potencial efetivo periódico. Como eles estão sentindo um potencial periódico, aqui é aplicável o Teorema de Bloch, e suas funções de onda serão moduladas por uma função com periodicidade da rede, fazendo com que seus níveis energéticos sejam periódicos e

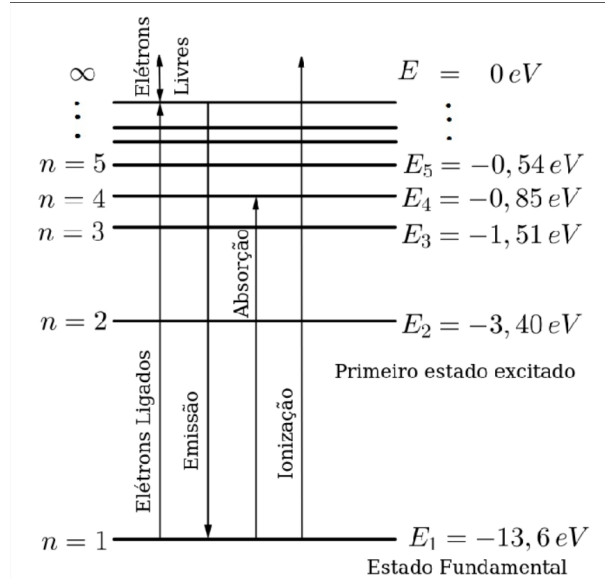


Figura 7 – Níveis energéticos do átomo de hidrogênio. Os níveis são espaçados por valores bem definidos de energia. Como estamos tratando de apenas um átomo, cada valor de energia é acessível a apenas um elétron e apenas um estado é existente. Fonte: (BASEIA; VALVERDE; BAGNATO, 2016).

agrupados. Conforme os elétrons vão se ajustando na estrutura, os níveis energéticos vão sendo preenchidos, até chegar no último agrupamento de níveis, geralmente chamado de banda de valência. Em materiais condutores, o último nível preenchido pode também ser considerado a banda de condução, a depender do nível de Fermi da estrutura.

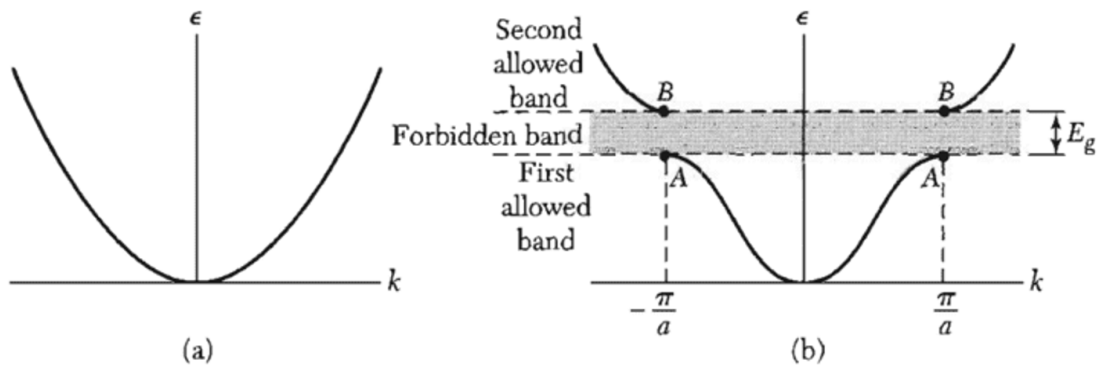


Figura 8 – Esquematização da estrutura de bandas de um sólido. a) Energia *versus* vetor de onda $\vec{k}$ de um elétron. b) Energia *versus* vetor de onda para um elétron em uma rede linear monoatômica de constante de rede a . O intervalo de energia E_g mostrado está associado à primeira reflexão de Bragg em $k = \pm \frac{\pi}{a}$. Outros *gaps* são encontrados em maiores energias, em $\pm \frac{n\pi}{a}$, para n inteiro.

Fonte: (ASHCROFT; MERMIN, 1976).

A distância energética entre a banda de valência e a banda de condução é chamada de *band gap*, ou *gap* energético, e é esta grandeza que define se o material é condutor, semiconductor ou isolante. Valores de referência ditam que um material com *band gap*

superior a 4 eV será isolante, entre 0,3 e 3 eV, semicondutor, e abaixo de 0,3 eV, condutor.

2.2.3 Propriedades Ópticas

Aqui iremos dar um destaque para as propriedades ópticas analisadas neste trabalho, discutindo suas origens e as formas teóricas de cálculo e obtenção, além de sua aplicação prática. O estudo das propriedades ópticas é essencial para a compreensão da interação entre a luz e os materiais, sendo de extrema importância para aplicações tecnológicas e científicas. A análise dessas propriedades permite o desenvolvimento de materiais avançados para aplicações ópticas e eletrônicas, proporcionando inovações em diversas áreas, como dispositivos fotovoltaicos, sistemas de imagem óptica e sensores de alta precisão.

2.2.3.1 Reflectância

A reflectância R é uma propriedade óptica fundamental que mede a fração da luz incidente que é refletida pela superfície de um material. Essa propriedade desempenha um papel crucial em diversas aplicações científicas e tecnológicas, incluindo óptica, engenharia de materiais, fotônica e astronomia. A análise da reflectância permite a caracterização da interação da luz com os materiais, fornecendo informações sobre a composição, estrutura e propriedades superficiais.

Estudar a reflectância possibilita controlar perdas ópticas. Em sistemas ópticos, como lentes e espelhos, a reflectância deve ser minimizada ou maximizada dependendo da aplicação. Também possibilita aumentar a eficiência em dispositivos solares, uma baixa reflectância é desejável em células solares para garantir máxima absorção, além de outras diversas aplicações.

A reflectância é calculada com base nas equações de Fresnel, que descrevem como a luz se reflete e se refrata ao passar de um meio para outro. Para incidência normal, a equação é a seguinte:

$$R = \left| \frac{\eta_1 - \eta_2}{\eta_1 + \eta_2} \right|^2 \quad (2.11)$$

Já para incidência oblíqua, temos duas equações, a depender da polarização da luz incidente:

$$R_{\perp} = \left| \frac{\eta_1 \cos \theta_i - \eta_2 \cos \theta_t}{\eta_1 \cos \theta_i + \eta_2 \cos \theta_t} \right|^2 \quad (2.12)$$

$$R_{\parallel} = \left| \frac{\eta_2 \cos \theta_i - \eta_1 \cos \theta_t}{\eta_1 \cos \theta_i + \eta_2 \cos \theta_t} \right|^2 \quad (2.13)$$

onde θ_i é o ângulo de incidência e θ_t o ângulo de refração.

A equação (2.11) considera a luz polarizada perpendicularmente ao plano de incidência, também chamada de polarização "s". No ângulo de Brewster, que é o ângulo de incidência para o qual a reflexão anula completamente a componente paralela da onda em relação ao plano de incidência, $R_{\perp}$ nunca é zero, diferente de $R_{\parallel}$.

Já a equação (2.13) considera a luz polarizada paralelamente ao plano de incidência, conhecida como polarização "p". Aqui, no ângulo de Brewster, $R_{\parallel}$ pode ser nula.

2.2.3.2 Índice de Refração

O índice de refração η é uma propriedade óptica fundamental que descreve como a luz se propaga em um meio material em comparação com o vácuo. Ele é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material, como na equação a seguir:

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (2.14)$$

Estudar o índice de refração é essencial para diversas aplicações, pois ele influencia diretamente fenômenos como refração, reflexão e dispersão da luz. Óptica de lentes e fibras ópticas dependem diretamente do índice de refração para controlar a propagação da luz. Além disso, é interessante o controle de dispersão cromática, pois em aplicações como telescópios e microscópios, a dispersão causada pelo índice de refração deve ser minimizada. O índice de refração nos diz como a luz se comporta no meio estudado e tem uma vasta aplicação na tecnologia.

2.2.3.3 Coeficiente de Absorção

O coeficiente de absorção α mede a quantidade de luz que é absorvida pelo material à medida que a luz percorre uma determinada distância. Ele é um parâmetro essencial para compreender a interação da radiação eletromagnética com o material, sendo amplamente utilizado em aplicações como células solares, fotodetectores e espectroscopia.

Em materiais fotovoltaicos, uma alta absorção na faixa do espectro solar é desejável para converter luz em eletricidade com maior eficiência. Tratando de sensores ópticos, materiais com alto coeficiente de absorção podem ser utilizados para detecção precisa de substâncias químicas por espectroscopia, dentre outras aplicações.

O coeficiente de absorção está relacionado com o índice de refração complexo k do material e com o comprimento de onda da luz, como mostra a equação:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.15)$$

E o coeficiente de absorção determina a intensidade de luz absorvida através da seguinte equação:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.16)$$

onde I é a intensidade de luz absorvida, I_0 a intensidade da luz incidente e x é a espessura do material.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade diz que as propriedades de um sistema de muitas partículas interagentes podem ser analisadas como um funcional da densidade eletrônica do sistema $\rho_0(\vec{r})$, que é uma função escalar da posição.

Para um sistema com átomos multieletrônicos, temos o seguinte hamiltoniano para um sistema com n elétrons e m núcleos com Z prótons :

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^m \frac{\nabla_i^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{\nabla_j^2}{m_j} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^n \sum_{l>i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \\ & + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{p=1}^m \sum_{q>p}^m \frac{Z_p Z_q e^2}{|\vec{R}_p - \vec{R}_q|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^m \frac{Z_s e^2}{|\vec{r}_r - \vec{R}_s|} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Onde o primeiro termo dita a energia cinética dos núcleos atômicos de massa M , o segundo termo descreve a energia cinética dos elétrons de massa m , o terceiro termo diz respeito à energia de interação elétron-elétron, o quarto diz sobre a interação núcleo-núcleo e, finalmente, o último termo irá descrever a interação elétron-núcleo. Com todos estes termos de interação sendo de natureza coulombiana. A equação acima é impossível de resolver dada a sua complexidade, por isso teremos de recorrer a alguns métodos aproximativos que irão possibilitar sua solução, dando assim um resultado satisfatório para a descrição do problema de muitos átomos. Para iniciar sua solução, temos uma primeira aproximação, chamada de 'Aproximação de Born-Oppenheimer'. Aqui Max Born e Robert Oppenheimer propuseram que seria possível dividir o movimento eletrônico do movimento dos núcleos, sua ideia era de que os núcleos atômicos seriam muito mais pesados do que os elétrons, o que de fato é verdade, e isso faria com que a energia cinética dos núcleos pudesse ser desprezada, pois os elétrons estariam se movimentando muito mais rapidamente. Assim, os núcleos "veriam" os elétrons como se fossem uma nuvem carregada, e deste modo os elétrons enxergariam os núcleos como estáticos, parados. Decorrente disso, a energia cinética dos núcleos tenderá a zero, e a energia de interação entre eles será uma constante. Desta forma, a equação do hamiltoniano fica muito simplificada:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^n \frac{\nabla_j^2}{m_j} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^n \sum_{l>i}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^m \frac{Z_s e^2}{|\vec{r}_r - \vec{R}_s|} + E_m \quad (2.18)$$

Que pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$H = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + E_m \quad (2.19)$$

Assim conseguimos simplificar bastante o hamiltoniano e agora podemos encontrar uma solução partindo da equação de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.20)$$

onde E é a energia do sistema com função de onda Ψ . Para resolver esta equação para o sistema com o Hamiltoniano supracitado, iremos utilizar alguns teoremas e estratégias úteis.

2.3.0.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg e Walter Kohn propuseram dois teoremas para solucionar problemas de partículas interagentes.

- 1º Teorema: Para um sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este será determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$;
- 2º Teorema: Um funcional universal para a Energia $E[\rho]$ em termos da densidade $\rho(\vec{r})$ será válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, e a energia do estado fundamental será dada pelo mínimo global deste funcional, sendo a densidade que minimiza este funcional a do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$.

Com estes dois teoremas, Hohenberg e Kohn dizem que existe um funcional útil para encontrar a energia do estado fundamental do sistema, mas não nos dão um norte de como encontrar tal funcional. Este problema seria resolvido mais adiante por Walter Kohn e Lu Jeu Sham ([HOHENBERG; KOHN, 1964](#)).

2.3.0.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, W. Kohn e Lu J. Sham desenvolveram as equações para encontrar a densidade do estado fundamental do sistema ([KOHN; SHAM, 1965](#)). Estas equações ficaram conhecidas por 'Equações de Kohn-Sham'. Estes dois físicos propuseram resolver a equação de Schrödinger para um sistema fictício parecido com o real, mas considerando as

partículas como não-interagentes e com mesma densidade eletrônica. Este sistema fictício carrega muitas características do sistema original, como potenciais nucleares, as interações de Coulomb, a energia cinética dos elétrons e o problema de interação, onde os elétrons correlacionados são levados em conta no funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$. Então, para construir este sistema fictício, teremos duas hipóteses:

- A densidade eletrônica do estado fundamental pode ser determinada a partir da densidade do estado fundamental do sistema fictício de partículas não-interagentes;
- O Hamiltoniano do sistema fictício é construído para se ter um potencial efetivo $\hat{V}_{eff}^\sigma(\vec{r})$ agindo no elétron na posição $\vec{r}$ com spin σ .

Assim, vamos escrever a equação (2.11) em unidades atômicas, isto é, ($e = m_e = \hbar = 4\pi\epsilon_0 = 1$, ficando com o seguinte:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + E_m \quad (2.21)$$

Que ainda pode ser escrita na seguinte maneira, com a energia como funcional da densidade eletrônica do sistema real:

$$E_0 = \langle T[\rho] \rangle + \langle V_{ee}[\rho] \rangle + \langle V_{Ne}[\rho] \rangle \quad (2.22)$$

Que pode, ainda, ser reescrita da seguinte forma mais explícita:

$$E = \langle T[\rho] \rangle + \langle V_{ee}[\rho] \rangle + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.23)$$

Por não termos conhecimento dos funcionais que tratam a energia cinética e a energia de interação elétron-elétron, a equação acima ainda não é solúvel. É aqui que entra o sistema fictício, onde definiremos um desvio para o funcional da energia cinética:

$$\Delta \langle T[\rho] \rangle = \langle T[\rho] \rangle - \langle T_f[\rho] \rangle \quad (2.24)$$

onde T_f é o funcional da energia cinética para o sistema fictício.

Vamos tomar também o desvio da interação elétron-elétron:

$$\Delta \langle \hat{V}_{ee}[\rho] \rangle = \langle \hat{V}_{ee}[\rho] \rangle - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.25)$$

Desta maneira, isolando os termos $\langle T[\rho] \rangle$ na equação (2.24) e $\langle \hat{V}_{ee}[\rho] \rangle$ na equação (2.25), obteremos os termos antes desconhecidos, e então poderemos substituir na equação da energia fundamental do sistema, a equação (2.23), e ficaremos com o seguinte:

$$E = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \langle T[\rho] \rangle + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \Delta \langle T[\rho] \rangle + \Delta \langle V_{ee}[\rho] \rangle \quad (2.26)$$

onde o primeiro termo refere-se à energia de algum potencial externo, variando de cada problema, o segundo termo é a energia cinética total dos elétrons não interagentes do sistema, o terceiro termo é a energia de Hartree, também conhecido como a energia de repulsão clássica, e por fim, a soma dos dois últimos termos são conhecidos como a energia de troca e correlação E_{XC} .

Ainda assim, para obtermos as equações de Kohn-Sham, precisaremos aplicar o cálculo variacional nesta equação, tudo isso ainda admitindo que a densidade eletrônica do sistema fictício e do sistema real são as mesmas. Vamos definir uma expressão para a densidade eletrônica:

$$\rho_r(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i^{KS}|^2 \quad (2.27)$$

E, ainda, reescrever a equação (2.18) de uma maneira mais enxuta:

$$E = \hat{V}_{ext} + \hat{T} + \hat{V}_{hartree} + E_{XC} \quad (2.28)$$

O valor esperado da energia cinética, sabemos da definição, depende explicitamente dos orbitais de Kohn-Sham:

$$\langle T[\rho] \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i^{KS} | \nabla^2 | \Psi_i^{KS} \rangle \quad (2.29)$$

Assim, aplicando o cálculo variacional na expressão, vamos extremizar a equação (2.20) com relação aos orbitais de KS. Ficaremos com o seguinte, após simplificarmos:

$$\frac{\delta E}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta \hat{T}}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} + \left[\frac{\delta \hat{V}_{ext}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta \hat{V}_{hartree}}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} \quad (2.30)$$

Que, comparando com as equações (2.19) e (2.21), relacionamos:

$$\frac{\delta T}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}), \quad (2.31)$$

$$\frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \Psi_i^*(\vec{r})} = \Psi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Ainda, utilizando a equação (2.13), podemos calcular o valor esperado do Hamiltoniano para esta energia:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.33)$$

Vamos extremizar esta equação:

$$\delta[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle] = 0 \quad (2.34)$$

Que é equivalente a :

$$\delta[\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E(\langle \Psi | \Psi \rangle - 1)] = 0 \quad (2.35)$$

pois $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

A equação acima é equivalente ao princípio de Rayleigh-Ritz, desde que o funcional $\Omega_{RR} = \langle \Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle$ seja estacionário para qualquer Ψ . A variação do *bra* nos dá o seguinte:

$$\langle \delta \Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0 \quad (2.36)$$

que só é verdade se o *ket* obedecer à seguinte equação:

$$\hat{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \quad (2.37)$$

Que são as equações de Kohn-Sham:

$$\hat{H}^{KS} \Psi_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \Psi_i^{KS} \quad (2.38)$$

As equações de Kohn-Sham são fundamentais na DFT e desempenham um papel crucial no cálculo de propriedades eletrônicas de sistemas complexos. Elas podem parecer semelhantes à equação de Schrödinger independente do tempo, porém possuem características especiais. Enquanto a equação de Schrödinger requer a função de onda completa para descrever interações eletrônicas, as equações de Kohn-Sham resolvem um sistema de elétrons fictícios não interagentes que reproduzem corretamente a densidade eletrônica exata do sistema real. Porém, mesmo com estas aproximações, a solução para sistemas com numerosos corpos atômicos ainda demanda um enorme custo computacional. Devido a este fato, devemos adotar mais aproximações, e outra delas será a aproximação baseada na Teoria do Pseudopotencial.

2.3.0.3 Pseudopotenciais

Em sistemas onde a função de onda dos elétrons pertencentes aos níveis de valência apresenta oscilações acentuadas, consequência direta da interação com átomos de grande

número atômico, a descrição precisa desse sistema demanda um grande número de ondas planas ou orbitais, tornando o cálculo da energia total consideravelmente mais complexo. Para contornar essa limitação computacional, uma estratégia amplamente adotada envolve a distinção entre os níveis de valência eletrônicos e os chamados núcleos eletrônicos, que são a junção do núcleo atômico e dos elétrons fortemente ligados ao núcleo. Essa separação conceitual facilita a simplificação do problema e viabiliza a modelagem eficiente das propriedades eletrônicas do sistema.

É importante destacar que as propriedades associadas às ligações químicas entre os átomos, em sua grande maioria, são determinadas pelos elétrons de valência, especialmente em materiais como metais e semicondutores. Dado o papel central dos elétrons de valência na definição das características interatômicas, torna-se vantajoso reestruturar o tratamento teórico dos átomos, separando as contribuições dos núcleos iônicos das interações de valência. Essa abordagem é realizada por meio do uso dos chamados pseudopotenciais, que fornecem uma descrição eficaz e simplificada da interação entre os elétrons de valência e o núcleo iônico, encapsulando de forma eficiente a contribuição de todos os elétrons do núcleo e permitindo um foco mais direto nas dinâmicas dos elétrons de valência. Esta técnica se apresenta como uma solução elegante para a complexidade inerente ao problema, ao mesmo tempo em que preserva a precisão necessária para a análise de propriedades materiais.

O uso de pseudopotenciais tem se tornado cada vez mais popular devido à sua elevada eficiência computacional, especialmente em cálculos envolvendo sistemas de grande porte. Além disso, diferentes configurações de pseudopotenciais podem ser empregadas, sendo uma delas os pseudopotenciais empíricos, nos quais os parâmetros são ajustados com base em dados experimentais para melhor descrever o sistema. No entanto, destacam-se, em importância, os pseudopotenciais *ab initio*, que são obtidos por meio de cálculos de primeiros princípios. Nessas abordagens, as pseudofunções resultantes reproduzem, a partir de uma distância específica r (chamado raio de corte), as funções de onda dos elétrons de valência, garantindo maior precisão e consistência teórica.

No próximo capítulo iremos discutir um *software* que utiliza todo este maquinário teórico para obter previsões sobre o comportamento de nanomateriais, sejam propriedades ópticas, mecânicas, eletrônicas, dentre outras.

2.3.1 Ciclo Autoconsistente

Em se tratando de cálculos utilizando a DFT, temos que ter em mente o processo que é levado em conta até chegarmos à convergência do nosso sistema. Como dito anteriormente, todo o aparato da DFT é baseado no trabalho de muitas pessoas que contribuíram indiretamente mas com o mesmo objetivo de resolver um problema: obter as propriedades físicas de sistemas quânticos de muitos corpos. Para isto, devemos então seguir um ciclo

que aplica todas essas teorias num cálculo autoconsistente, e assim nos renderá boas aproximações.

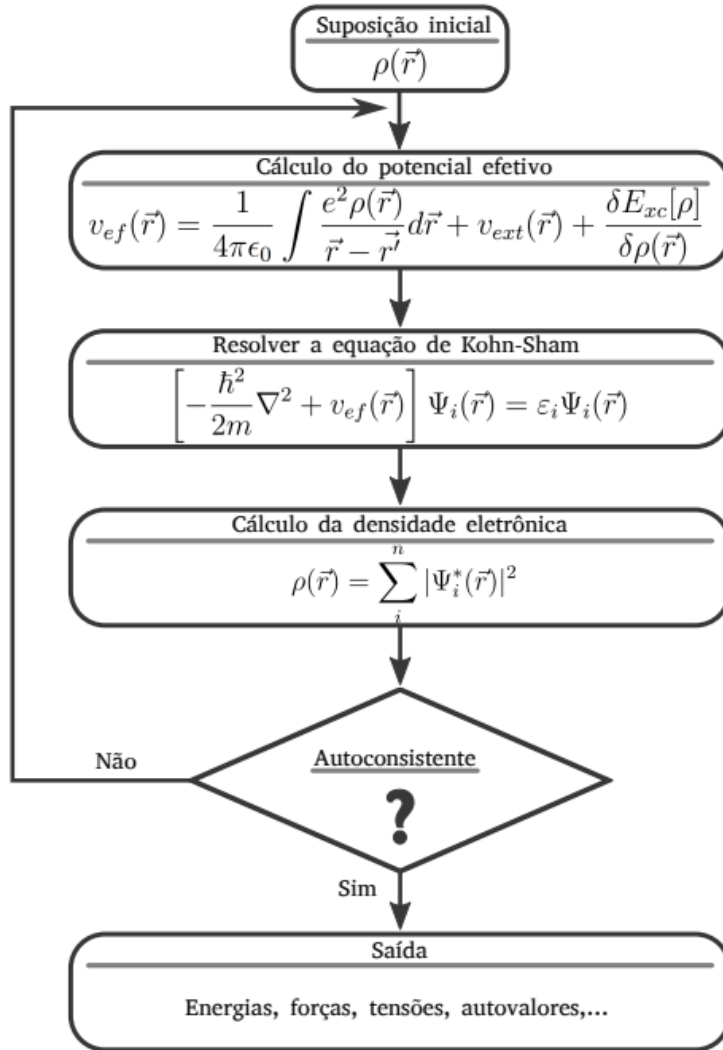


Figura 9 – Ciclo de Autoconsistência seguido Pelos Cálculos Utilizando a DFT

Fonte: (PONTES, 2023).

O esquema apresentado na figura 9 representa um diagrama de fluxo que é realizado no processo de autoconsistência na DFT. Em muitas teorias também chamadas de autoconsistentes, como o método Hartree-Fock, o pontapé inicial é dado através da densidade eletrônica, tal como a DFT sugere.

O objetivo central do processo é resolver a equação de Kohn-Sham. Inicialmente escolhemos uma densidade eletrônica que tem como base o nosso sistema, em seguida, calculamos o potencial efetivo, que é a soma de todas as energias potenciais. Utilizando a densidade inicial. Feito isto, resolvemos a equação de Kohn-Sham (2.38) e encontramos os autovalores e as autofunções. Em posse das novas autofunções, podemos calcular a nova densidade eletrônica utilizando a equação $\rho = \sum_i \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r})$. Em seguida há uma tomada de decisão, caso o sistema tenha convergido, isto é, as condições que o agente

determinou no arquivo de entrada (que será discutido com mais detalhes na seção 3.1.1), o ciclo autoconsistente é finalizado e parte-se então para o cálculo de todas as grandezas desejadas, tais como: energia, força, etc. Caso contrário, há uma mistura percentual da densidade inicial e a densidade eletrônica de saída, e com essa nova densidade calcular-se-á novamente o potencial efetivo, então todo o ciclo iterativo se repetirá até que as condições de convergência forem alcançadas.

A condição de parada, também chamada de convergência, ocorre quando o módulo da diferença entre as densidades eletrônicas for menor ou igual ao valor que o usuário estabeleceu no arquivo de entrada (input.fdf, que será mais discutido na seção 3.1.1).

2.3.2 Problemas da DFT

A DFT, como qualquer aproximação em física, tem seus defeitos e suas limitações. Dedicaremos esta seção para debater suas limitações e algumas correções que foram feitas ao longo dos anos.

Um dos principais problemas da DFT é a incapacidade de melhorar sistematicamente os resultados e a incapacidade de descrever certas propriedades importantes, como as interações de van der Waals (JENSEN, 2007). Outra limitação é a subestimação do *gap* energético em materiais semicondutores e isolantes quando utilizamos a aproximação GGA/PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), devido principalmente à dificuldade no cálculo da energia de correlação eletrônica que, na DFT, é incluída junto com a interação de troca na energia potencial, chamada de potencial de troca-correlação. Para contornar este problema, em cálculos *ab initio* geralmente são feitos 2 cálculos para a mesma estrutura, um utilizando a aproximação GGA/PBE e outra utilizando o funcional HSE06 (HEYD; SCUSERIA; ERNZERHOF, 2003), logo depois é feita uma comparação entre os 2 resultados, daí é possível ter uma noção muito melhor do possível resultado experimental. Logo, com o desenvolvimento de melhores funcionais de troca-correlação há uma tendência de tornar as energias de *gaps* mais condizentes com os valores experimentais.

Outra situação onde cálculos DFT tem sua precisão limitada são os cálculos de estados eletrônicos excitados, já que o teorema de Hohenberg-Kohn foi determinado para sistemas no estado fundamental, mas isso não significa que não podemos fazer previsões, contudo os resultados serão limitados (SHOLL; STECKEL, 2009).

Hoje em dia, algumas limitações que existiam na teoria foram superadas tais como interações de van der Waals e cálculos de estados excitados. A primeira com a origem dos funcionais com dispersões (GRIMME, 2006) e a segunda com o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) (RUNGE; GROSS, 1984).

3 Metodologia

3.1 SIESTA

O SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) (SOLER et al., 2002) é um programa computacional gratuito feito em linguagem fortran 95/90 e 77 que utiliza a DFT para cálculos *ab initio* e faz isso através de um ciclo autoconsistente, sendo possível realizar diversas simulações e obter uma quantidade enorme de propriedades físicas. Atualmente está na sua versão 5.2.1 e auxilia diversos físicos na área de matéria condensada e afins. A versão utilizada neste trabalho foi a versão estável 4.1-b3.

O custo computacional do SIESTA cresce linearmente com o tamanho da estrutura (SOLER et al., 2002), porém podemos ajustar parâmetros de convergência pra fazer com que os cálculos processados tenham a velocidade mais desejável, a custo da precisão dos resultados, em outras palavras, podemos ir de cálculos exploratórios rápidos a simulações extremamente precisas.

O SIESTA utiliza pseudopotenciais de norma conservada para realizar os cálculos (HAMANN; SCHLÜTER; CHIANG, 1979), cuja parametrização é a de Troullier-Martins (MARTIN, 2004). Os pseudopotenciais podem ser gerados via métodos empíricos ou por primeiros princípios com auxílio de outros programas computacionais. Ou ainda, pode ser baixados de banco de dados do próprio SIESTA.

3.1.1 Dados de Entrada

Para calcular as propriedades de certa nanoestrutura é necessário, além de os arquivos dos pseudopotenciais, colocar seus dados de entrada num arquivo em formato *fdf*, que significa dados de formato flexíveis (*flexible data format*). Este arquivo contém informações como quais átomos compõem a estrutura, localização deles (que podem ser tanto cartesianas como em função dos vetores de rede) e quantos elétrons na camada de valência cada um desses tipos de átomos têm. Além de especificações sobre os átomos, o arquivo *fdf* contém os parâmetros de convergência, que ao seguir um ciclo autoconsistente, será o norte do cálculo para sabermos quando estaremos diante de resultados satisfatórios. A figura 10 mostra um exemplo do arquivo *fdf* que deve ser construído para realizar uma simulação no SIESTA. No arquivo de entrada, devemos especificar os parâmetros de convergência que serão atendidos e convergirão a estrutura. Para os cálculos deste trabalho, os principais parâmetros de convergência foram $10^{-4}eV$ para energia total e densidade eletrônica, juntamente com uma força interatômica de $0.05eV/\text{\AA}$, com tolerância máxima

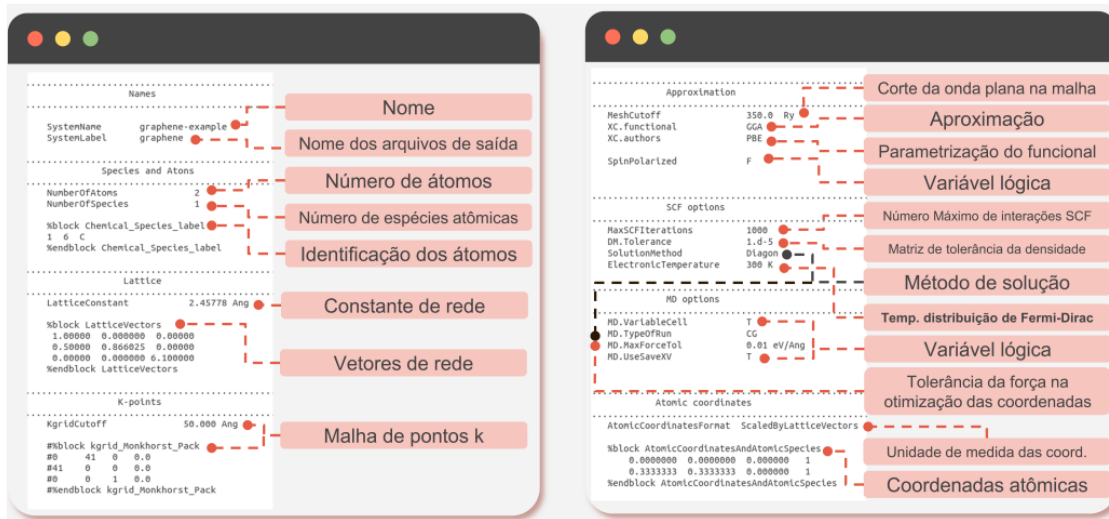


Figura 10 – Exemplo de dados de entrada solicitados pelo SIESTA. Aqui definimos as características da nossa estrutura, como número de átomos, número de elétrons na camada de valência e quantidade de espécimes atômicos, além de definirmos as grandezas que estamos interessados em calcular.

Fonte: (PINTO, 2023).

de *stress* de 1.5 *GPa*. Para os cálculos de estrutura eletrônica, utilizamos uma malha de *k-points* 6x6x1, que avaliamos ser suficiente e bastante precisa, juntamente com o funcional de troca e correlação dado pela aproximação do gradiente generalizado (GGA), parametrização PBE.

3.2 Aplicação do Stress às Nanoestruturas

Finalmente, nesta seção vamos discutir de que maneira o stress foi aplicado à estrutura, os truques computacionais utilizados para simular uma força esticando um objeto. Primeiramente, é bom lembrar que as estruturas analisadas neste estudo foram os Grafinos- α e γ compostos por carbono e nitreto de boro, exatamente os apresentados nas figuras 11 e 12.

As células unitárias estudadas obtidas por Thiago Guerra et al. (GUERRA et al., 2024) foram as estruturas de referência que tomamos para a realização deste estudo, a maior diferença é que, como decidimos estudar o efeito do *stress* nestas estruturas, células unitárias pequenas não seriam muito interessantes, pois o tamanho reduzido poderia influenciar negativamente nos resultados. Para atacar este empecilho, foi decidido então o crescimento das células unitárias para o tamanho que estão nas figuras 11 e 12. Com as estruturas em tamanhos satisfatórios, foi então pensada uma maneira de aplicar stress, e a forma escolhida foi fazer pequenas variações nos vetores de rede com as coordenadas dos átomos em formato *fractional*, ou seja, a posição dos átomos é fixada no vetor de rede,

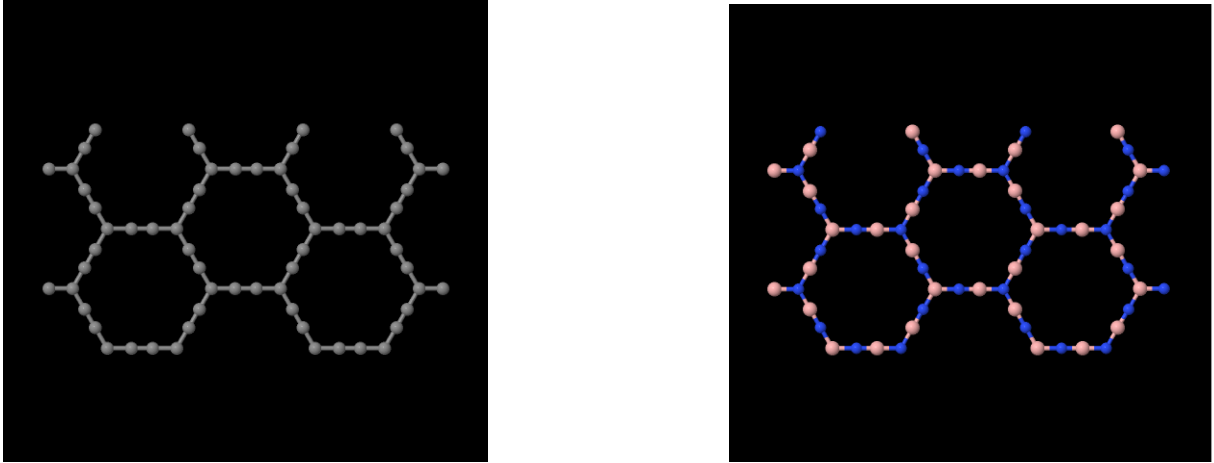


Figura 11 – Células unitárias dos Grafinos- α analisados no trabalho. À esquerda temos o grafino- α composto por carbono, à direita temos a composição sendo de nitreto de boro.

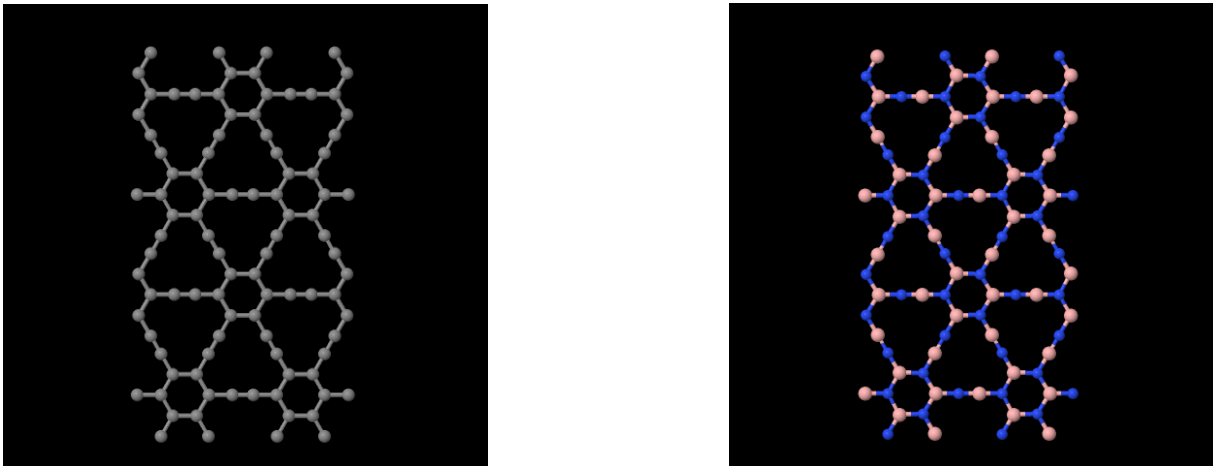


Figura 12 – Células unitárias dos Grafinos- γ analisados no trabalho. À esquerda temos o grafino- γ composto por carbono, à direita temos a composição sendo de nitreto de boro.

então se variarmos esta grandeza, os átomos acompanharão juntamente.

Porém, antes de alterar os vetores de rede e realizar os cálculos, é necessário realizar mais uma alteração no arquivo de entrada, pois o SIESTA irá realizar os cálculos de modo a encontrar a configuração de menor energia para o nosso sistema. Se colocarmos o sistema da maneira que fizemos, esticando seu vetor de rede e iniciarmos o processo de convergência, os átomos irão voltar para seus lugares de antes, pois a configuração de menor energia não se daria com os átomos mais espaçados. Para combater este outro problema, é necessário incluir mais um bloco ao nosso arquivo de entrada, ilustrado na figura 13, que é o bloco de vínculos geométricos. Neste bloco, o que definimos são as direções que não poderão ser alteradas no processo de convergência. Como na figura 13, o bloco está dizendo que a estrutura não poderá relaxar na direção x, pois estamos fixando o número 1, que representa a componente 1 do tensor de stress na notação de Voigt, como

na equação (3.1).

```
%block GeometryConstraints
stress 1
%endblock GeometryConstraints
```

Figura 13 – Bloco de Vínculos. No exemplo desta figura estamos mantendo o eixo xx constante, conforme adicionamos ou retiramos números na linha "stress", podemos manter outros eixos fixos.

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} = (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \sigma_{yz}, \sigma_{xz}, \sigma_{xy}) \quad (3.1)$$

O último membro é a escrita do tensor stress na notação de Voigt, isso é possível pois o tensor tem componentes simétricas, tornando mais fácil a sua visualização. Desse modo, inserimos no bloco o número correspondente à componente do tensor na notação de Voigt, fazendo com que esta direção permaneça fixa e não possa variar. Este pequeno truque simula uma força na nossa estrutura que mantém ela presa numa direção, porém permite que a estrutura relaxe por completo nas outras direções. Desta maneira, podemos manipular a estrutura por inteiro e causar *strain* da maneira que quisermos. Agora basta adicionar ao vetor de rede uma porcentagem de seu valor, realizar os cálculos e verificar o tensor de stress da estrutura, pois lá teremos a variação da energia em todas as direções, verificando as variações naquelas em que foram realizados os *strains*.

3.3 Obtenção das Propriedades Ópticas

Uma abordagem das propriedades ópticas obtidas neste estudo foi feita no capítulo que trata da fundamentação teórica com o intuito de introduzir ao leitor as grandezas analisadas. O SIESTA calcula estas grandezas de uma maneira diferente das que foram apresentadas nas equações 2.11, 2.14 e 2.15. Para calcular as propriedades ópticas, inicialmente são analisadas as transições entre bandas preenchidas e bandas vazias com o auxílio de fótons. Estas transições nos auxiliam a construir a parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int d\vec{k} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \delta(\epsilon_c - \epsilon_v - \hbar\omega) \quad (3.2)$$

onde $\vec{e}$ é o vetor unitário de polarização do campo elétrico, $\vec{k}$ é o vetor de onda da radiação incidente, ω é a frequência desta radiação, ϵ_c é o estado da banda de condução, ϵ_v da banda de valência e $\vec{M}_{vc}$ é o elemento de matriz de transição óptica entre os estados de valência e condução.

A partir de ϵ_2 , a parte imaginária da função dielétrica, conseguimos obter ϵ_1 através da relação de Kramers-Kronig e construir nossa função dielétrica:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \rightarrow \epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (3.3)$$

onde $\mathcal{P}$ é o valor principal de Cauchy, utilizado para contornar o problema de singularidades em integrais.

Desta maneira, conseguimos construir a função dielétrica e, a partir dela, obter as propriedades ópticas desejadas. As propriedades ópticas analisadas neste trabalho estão relacionadas com a função dielétrica através das seguintes equações:

$$k(\omega) = \text{Im}(\epsilon^{1/2}) \quad (3.4)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda} \quad (3.5)$$

$$\eta(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right]^{1/2} \quad (3.6)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{\eta} - 1}{\tilde{\eta} + 1} \right|^2 \quad (3.7)$$

onde $\tilde{\eta}$ é o índice de refração imaginário, que é composto pelo índice de refração real e o coeficiente de extinção $k(\omega)$, que está associado com a absorção da luz pelo material.

Para o cálculo das propriedades ópticas utilizando o SIESTA realizados neste trabalho, foi realizado um alargamento gaussiano de 0.05 eV através do comando 'Optical.Broaden 0.05 eV' com o intuito de facilitar a visualização dos espectros. Utilizamos uma malha de pontos k 6x6x1 centrada na origem da primeira zona de Brillouin através do comando 'Optical.OffsetMesh F', além de que a radiação que incidiu sobre a estrutura foi não-polarizada, através da definição do vetor de Poynting:

```
%block Optical.Vector
0.0  0.0  1.0
%endblock Optical.Vector
```

As especificações nas propriedades eletrônicas serão mais discutidas nos resultados.

4 Resultados e Discussão

4.1 Análise das Propriedades Mecânicas

A análise das propriedades mecânicas das nanoestruturas é essencial devido ao papel que essas propriedades desempenham no desenvolvimento de novas tecnologias e na melhoria de materiais existentes. As nanoestruturas, como nanotubos de carbono, grafeno e os próprios grafinos apresentam comportamentos mecânicos únicos devido aos efeitos quânticos e de superfície que se tornam predominantes em escalas nanométricas.

Dedicaremos esta seção para analisar as propriedades mecânicas das estruturas estudadas, sendo elas a energia de strain e o módulo de Young.

Como dito anteriormente, foram realizadas medições em ambas as direções para verificar se as estruturas eram anisotrópicas, então a tabela contendo o módulo de Young possui duas colunas, uma para cada direção em que a estrutura foi estressada. A tabelas a seguir mostra o módulo de Young obtido para as estruturas:

Estrutura	Y_{2Dx}	Y_{2Dy}	Diferença Percentual
α -C	52,38GPa	56,49GPa	$\approx 1,88\%$
α -BN	52,05GPa	59,23GPa	$\approx 3,22\%$
γ -C	403,24GPa	422,78GPa	$\approx 1,18\%$
γ -BN	357,43GPa	365,27GPa	$\approx 0,54\%$

Tabela 1 – Módulo de Young das Estruturas Analisadas.

É curioso notar que o módulo de Young das estruturas estudadas não foi muito influenciado pelo composto, mas sim pelo tipo de estrutura, é normal pensar que esta grandeza seria mais influenciada pelos átomos que a compõem, mas vale ressaltar algumas importantes características.

O grafino- γ apresenta uma organização mais compacta e rígida, resultando em módulos de Young significativamente maiores, sua disposição atômica permite maior transmissão de forças ao longo da estrutura, conferindo uma resistência muito superior à deformação, além de que a orientação das ligações em ângulos específicos oferece maior resistência mecânica. Isto explica um pouco o porquê dos módulos de Young serem maiores para os grafinos- γ .

Outra coisa interessante de notar é a anisotropia que as estruturas apresentaram, com o módulo de Young sendo diferente a depender da direção em que o *strain* é realizado, sendo os grafinos- γ ligeiramente menos anisotrópicos que os grafinos- α . É interessante também analisar as energias de strain para verificar o motivo deste comportamento. A

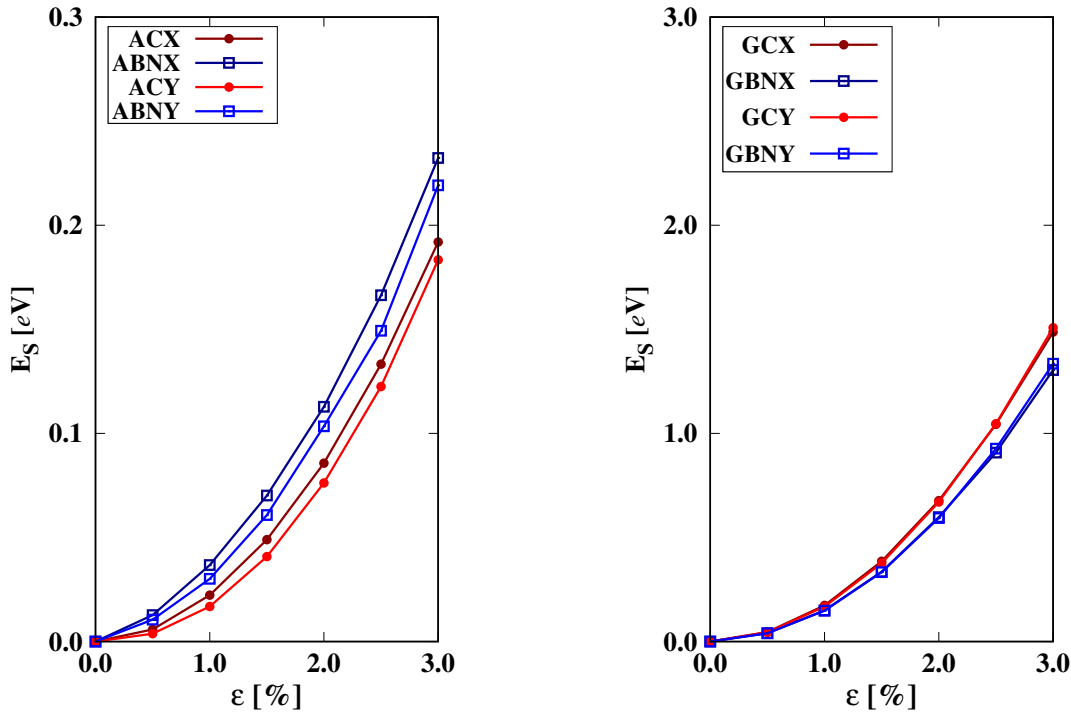


Figura 14 – Energia de *strain* das estruturas analisadas. À esquerda temos a energia de *strain* para o Grafino- α , enquanto que à direita temos para o Grafino- γ . A legenda para as curvas significa o tipo de estrutura, a composição e a direção da deformação, por exemplo, a curva ACX significa a energia de *strain* para Grafino- α composto por Carbono e esticado na direção X.

figura 14 traz estes dados.

Nota-se que o grafino- γ possui bem mais energia de strain, o que justifica seu módulo de Young ser bem maior, confirmando a hipótese acima. O gráfico de energia de strain também confirma esta anisotropia presente em ambas as estruturas, mostrando que, mesmo que ligeiramente, a resposta do *stress* é diferente dependendo da direção em que é feito.

4.2 Análise das Propriedades Ópticas

O estudo das propriedades ópticas em cálculos *ab initio* é de extrema importância porque fornece informações detalhadas sobre como os materiais interagem com a luz, permitindo a compreensão e o desenvolvimento de novos dispositivos tecnológicos em diversas áreas, como eletrônica, fotônica e energia renovável. Estas informações são valiosíssimas para decidirmos qual material comporá os dispositivos que utilizamos diariamente e os tornem o mais eficiente possível.

As propriedades ópticas estudadas neste trabalho foram o coeficiente de absorção α , índice de refração η e a reflectância R , vamos aos comentários.

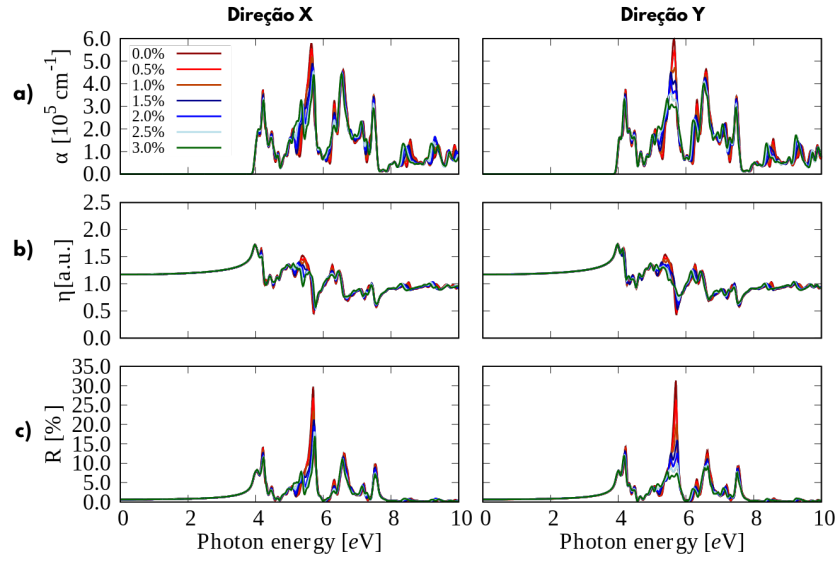


Figura 15 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- α Composto por Nitreto de Boro.

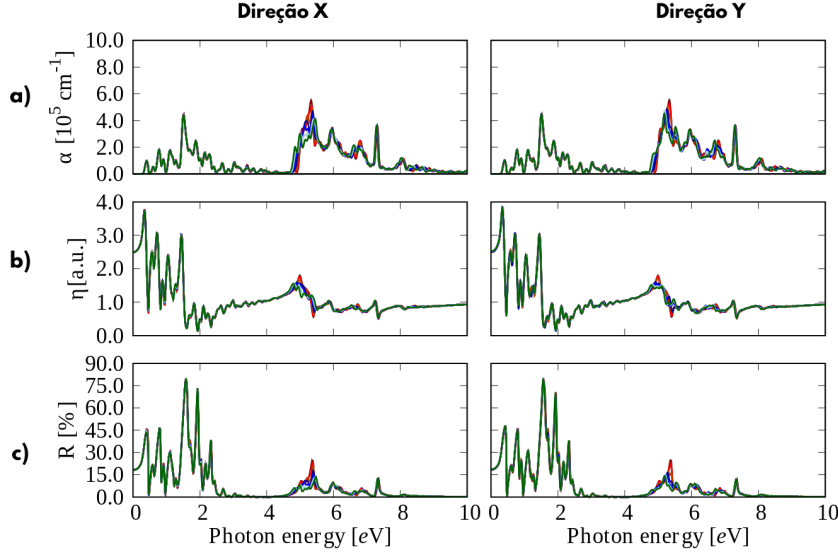


Figura 16 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- α Composto por Carbono.

Tratando da variação nas propriedades ópticas do Grafino- α de BN, pudemos notar um alto controle de picos mesmo com pouco stress, onde foi possível controlar a forma com que ele responde à luz com pouquíssimas variações em seu vetor de rede.

O coeficiente de absorção e a reflectância foram as grandezas mais afetadas, ambas nos mesmos *ranges* de energia do fóton, mostrando que o *strain* tanto na direção X quanto

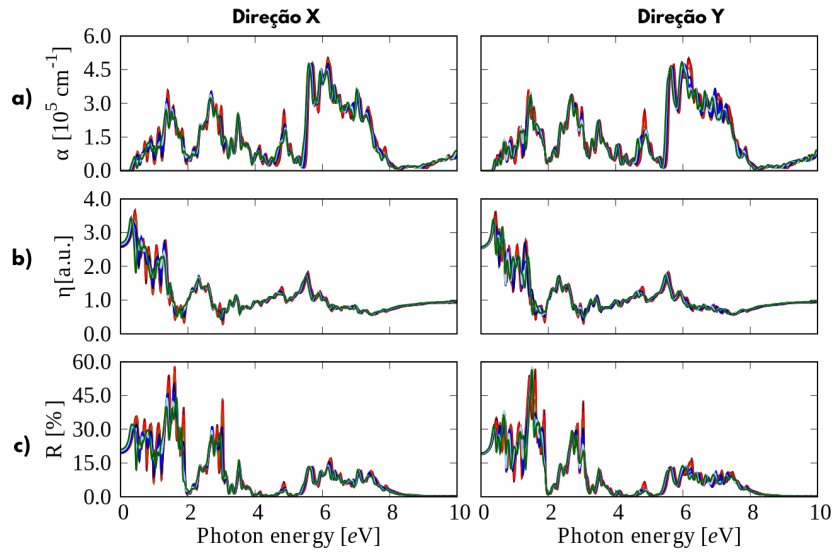


Figura 17 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- γ Composto por Carbono.

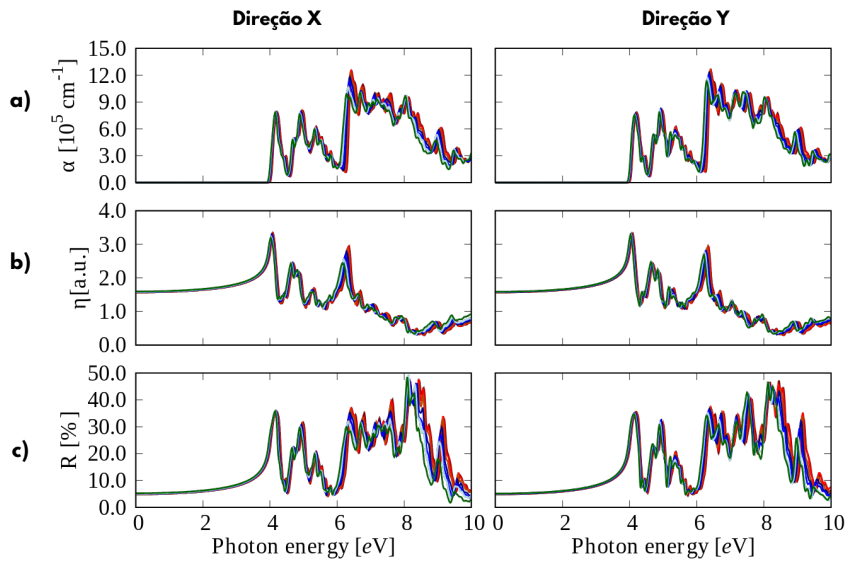


Figura 18 – Alteração nas Propriedades Ópticas do Grafino- γ Composto por Nitreto de Boro.

Y é extremamente eficiente nesse *range* de energia.

Essas mudanças podem ser atribuídas a uma série de fatores interligados. Primeiramente, o *stress* mecânico pode causar uma modificação das distâncias interatômicas, resultando em uma redistribuição dos orbitais eletrônicos e, conseqüentemente, em uma alteração na estrutura de bandas do material. Esse efeito influencia diretamente as transições eletrônicas permitidas entre as bandas de valência e condução, deslocando os picos de absorção para diferentes comprimentos de onda ou alterando a intensidade dessas transições devido a mudanças na densidade de estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi.

Além disso, a dependência das propriedades ópticas em relação à deformação mecânica está associada à alteração da função dielétrica complexa do material. A aplicação de stress pode modificar tanto a parte real $\epsilon_1(\omega)$, que controla o comportamento dispersivo e o índice de refração, quanto a parte imaginária $\epsilon_2(\omega)$, responsável pela absorção de energia da luz incidente. O deslocamento e controle dos picos ópticos observados podem indicar que a aplicabilidade dessas nanoestruturas pode ser ajustada conforme a necessidade, permitindo a engenharia das propriedades ópticas para aplicações específicas.

A capacidade de controle de picos ópticos por meio da aplicação de stress é uma característica extremamente desejável em diversas aplicações tecnológicas. Em dispositivos optoeletrônicos, como sensores, células solares e fotodetectores, a possibilidade de ajuste fino da resposta óptica permite otimizar o desempenho em diferentes faixas do espectro eletromagnético. Por exemplo, em sensores ópticos, a alteração da posição dos picos de absorção pode ser explorada para aumentar a sensibilidade a comprimentos de onda específicos, enquanto em dispositivos fotovoltaicos, a modulação da absorção pode melhorar a eficiência na captação da luz solar.

Isso também ocorreu com bastante notoriedade no Grafino- γ composto por Carbono, também nos mesmos *ranges* de energia e em ambas as direções de *strain*. Porém, o que pudemos observar nesta estrutura com a outra composição foi uma transladação do gráfico, modificando a forma com que ele interage com a luz, possibilitando assim uma manipulação precisa na maneira com que queremos que este material absorva ou deixe de absorver numa certa faixa de frequência.

Esta manipulação é poderosa, pois possibilita a escolha da faixa de frequência que você quer ou não quer absorver, fazendo com que este material seja bastante versátil e possibilitando utilizar na composição de diversos materiais.

4.3 Análise das Propriedades Eletrônicas

A estrutura de bandas eletrônicas de um material é uma ferramenta fundamental para compreender suas propriedades eletrônicas e ópticas. Ela descreve os estados energéticos disponíveis para os elétrons no sólido, organizados em bandas contínuas, devido à interação quântica dos elétrons com o potencial periódico do cristal e, neste caso, da monocamada. Por meio da análise da relação entre energia e vetor de onda, é possível identificar características importantes, como a presença de *band gaps*, a dispersão das bandas e a densidade de estados eletrônicos.

A obtenção da estrutura de bandas é essencial para classificar materiais como condutores, semicondutores e isolantes. Materiais condutores apresentam sobreposição entre as bandas de valência e de condução, permitindo o livre movimento de elétrons. Já em semicondutores e isolantes, há uma lacuna proibida, o chamado *band gap* entre essas bandas, e define a quantidade de energia necessária para excitar os elétrons e influencia diretamente sua condutividade. Além disso, a análise da dispersão das bandas revela informações sobre a mobilidade dos portadores de carga, enquanto a localização dos máximos e mínimos das bandas determina se o material é direto ou indireto, características cruciais para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Apresentamos os dados de estruturas de bandas obtidos para Grafinos α e γ através de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). A análise detalhada das alterações no *band gap*, na curvatura das bandas e na localização dos estados de valência e condução oferece uma compreensão aprofundada das propriedades eletrônicas do material e sua adequação para aplicações específicas, como em dispositivos semicondutores ou fotovoltaicos, por exemplo.

A estrutura de bandas de um cristal nos mostra os estados acessíveis aos elétrons em função do vetor de onda $\vec{k}$ da primeira zona de Brillouin, e a partir da distância energética entre as bandas de valência e de condução teremos noção do comportamento da condução eletrônica deste sólido. Para obter estas estruturas de bandas, seguimos o caminho de alta simetria $\Gamma - M - K - Y - \Gamma$ e os resultados são apresentados nas figuras 19 a 26.

Por fim, vamos aos resultados:

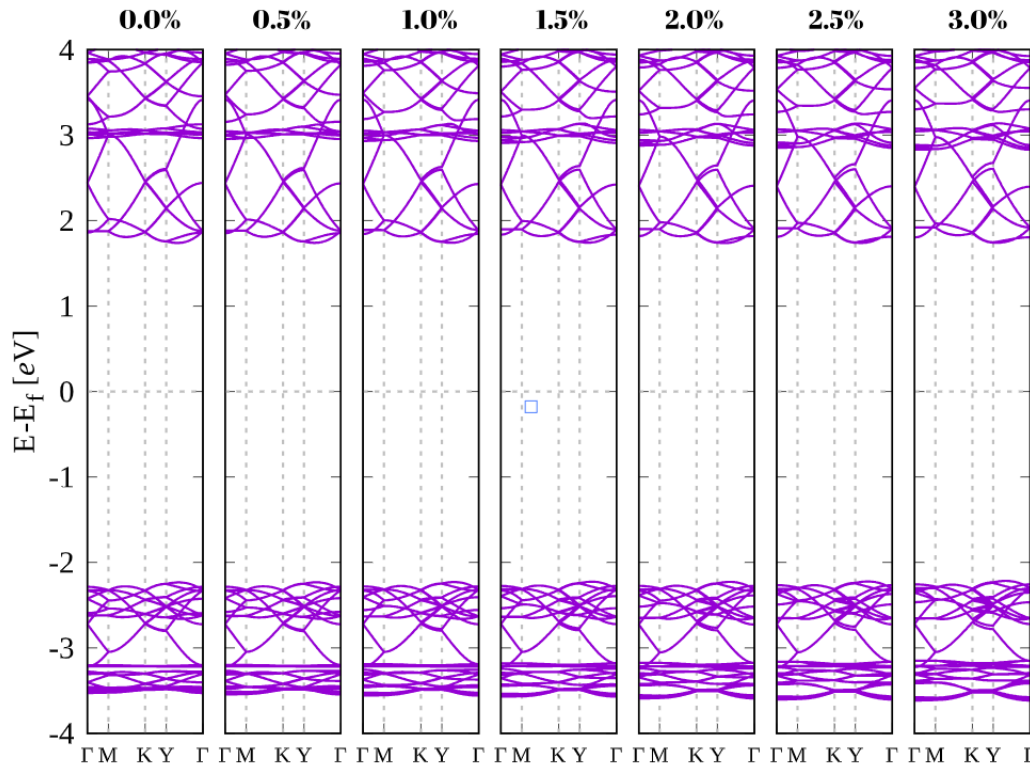


Figura 19 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção X.

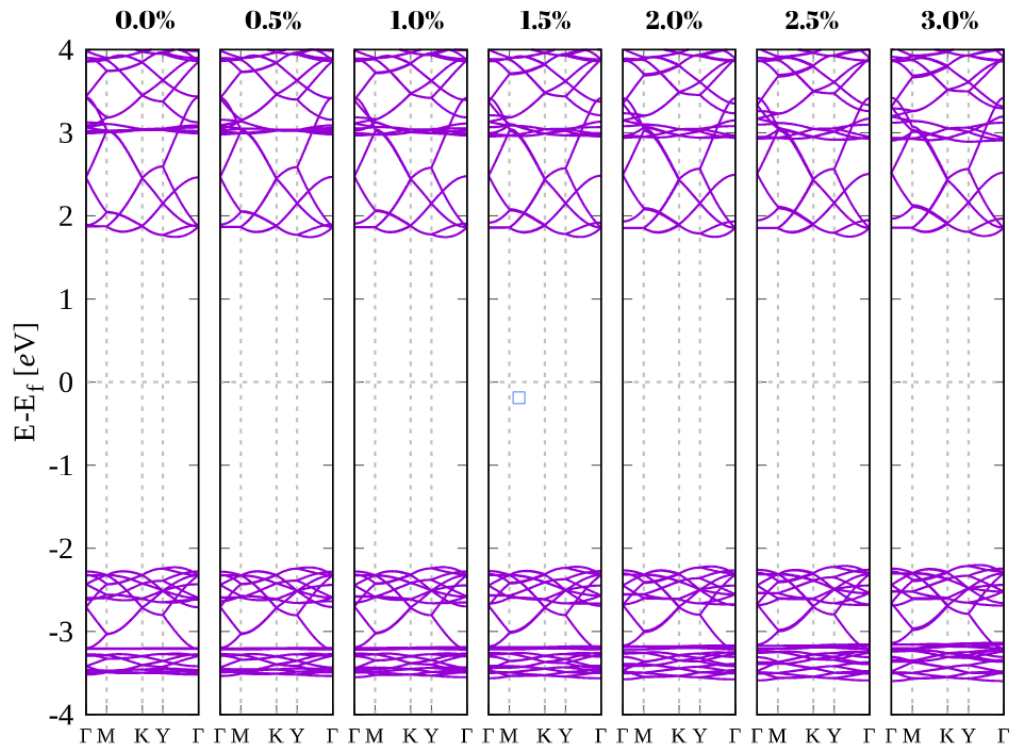


Figura 20 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção Y.

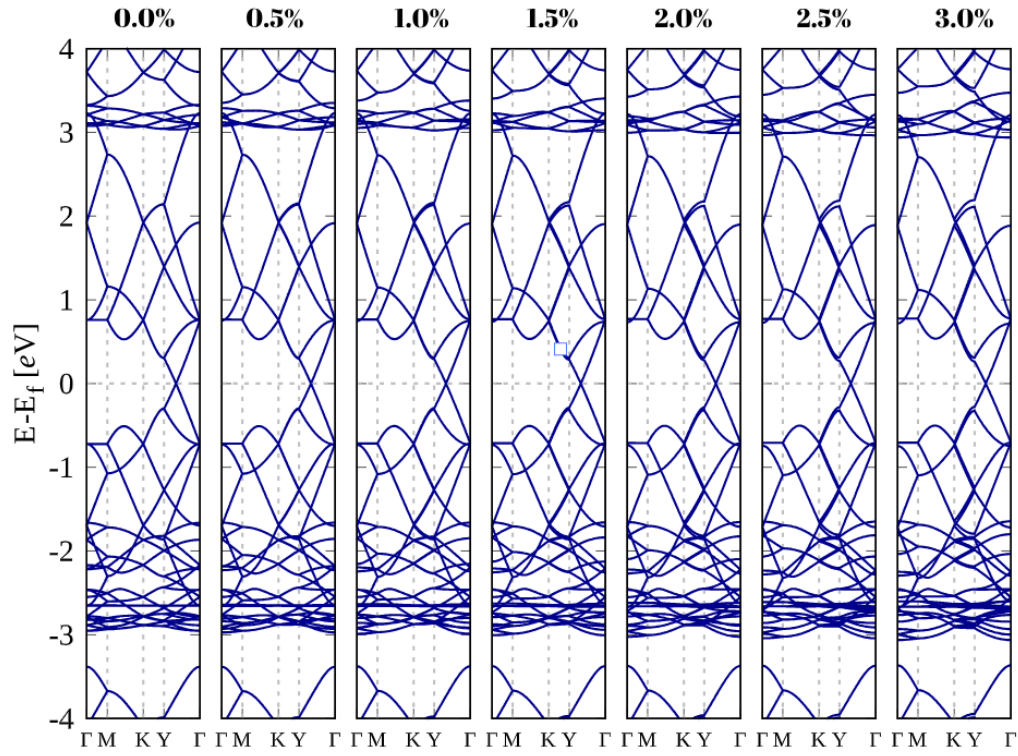


Figura 21 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Carbono Esticado na Direção X.

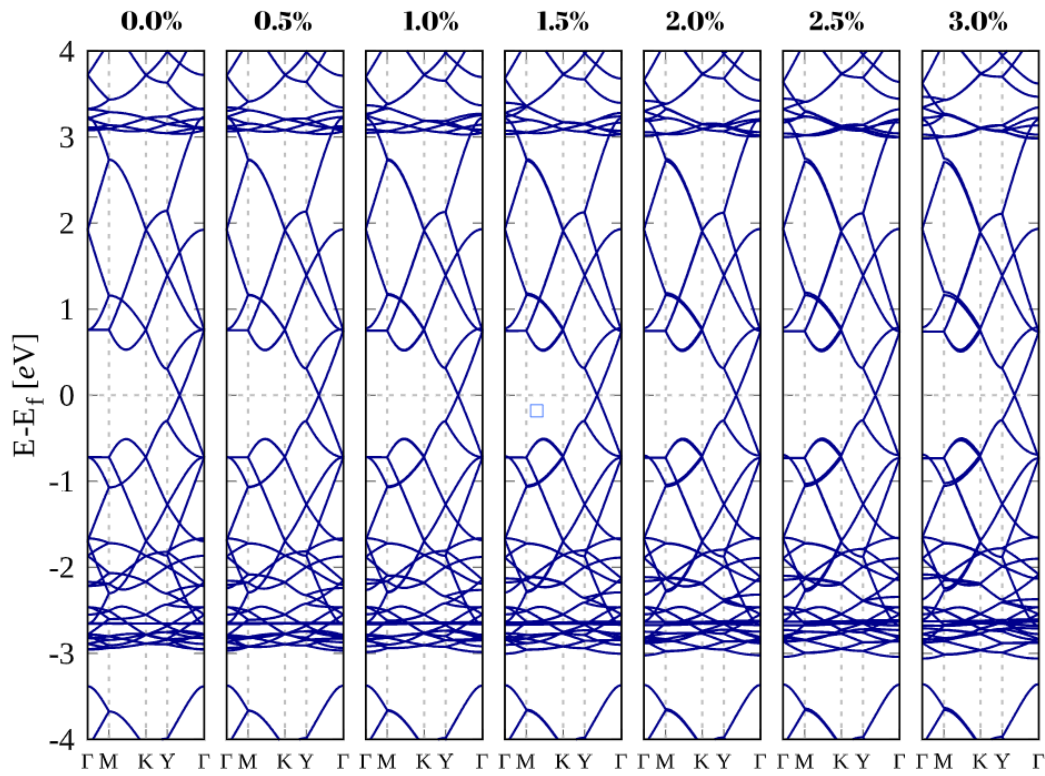


Figura 22 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- α Composto por Carbono Esticado na Direção Y.

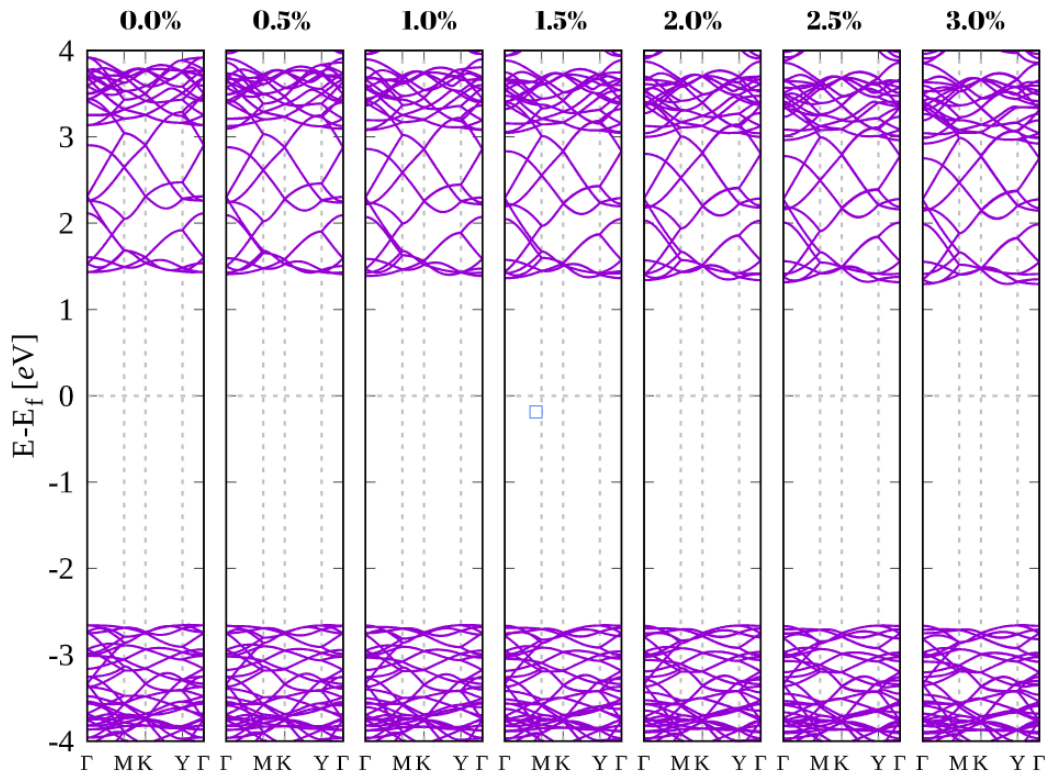


Figura 23 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção X.

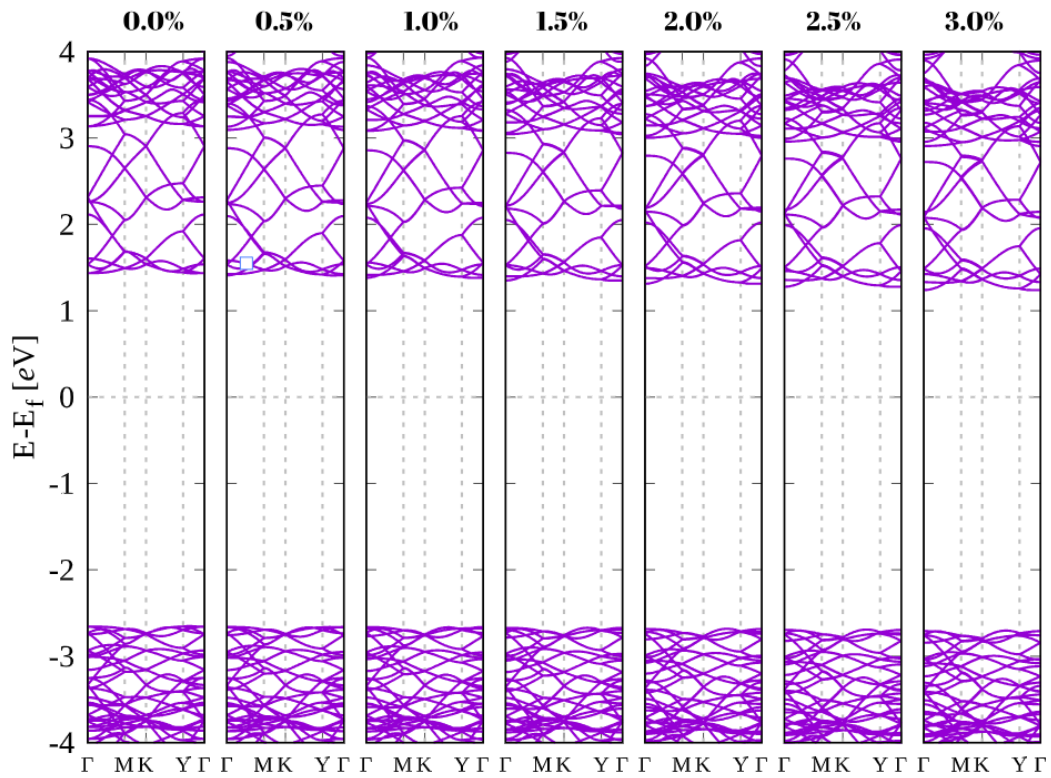


Figura 24 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Nitreto de Boro Esticado na Direção Y.

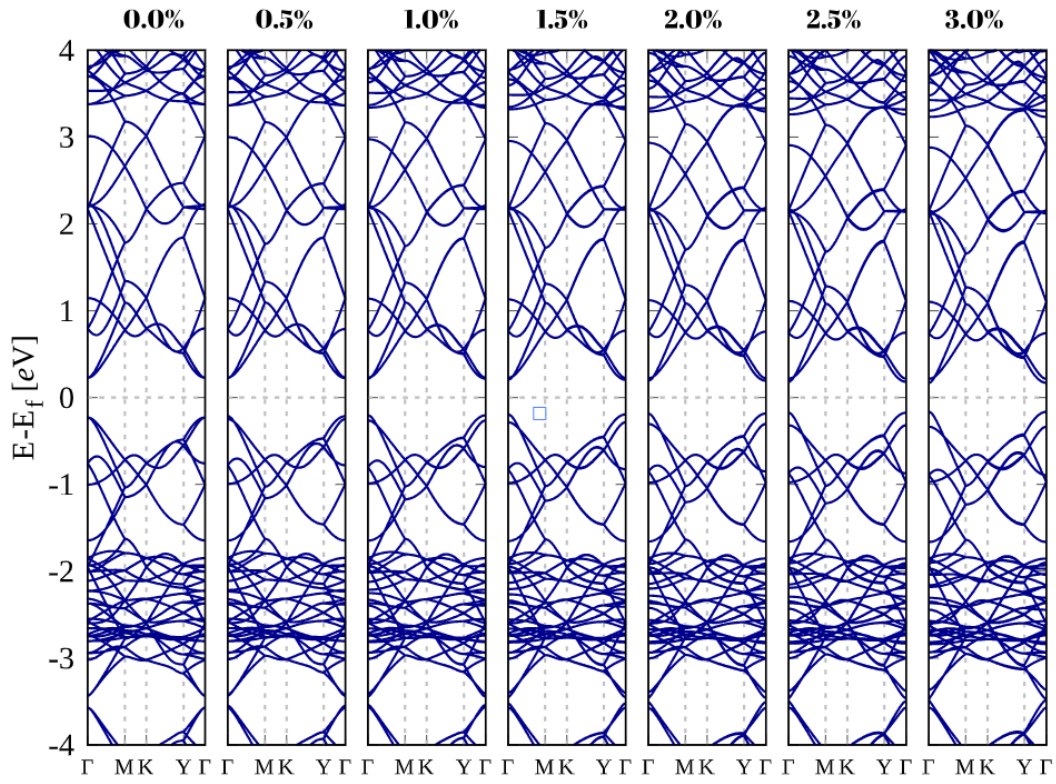


Figura 25 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Carbono Esticado na Direção X.

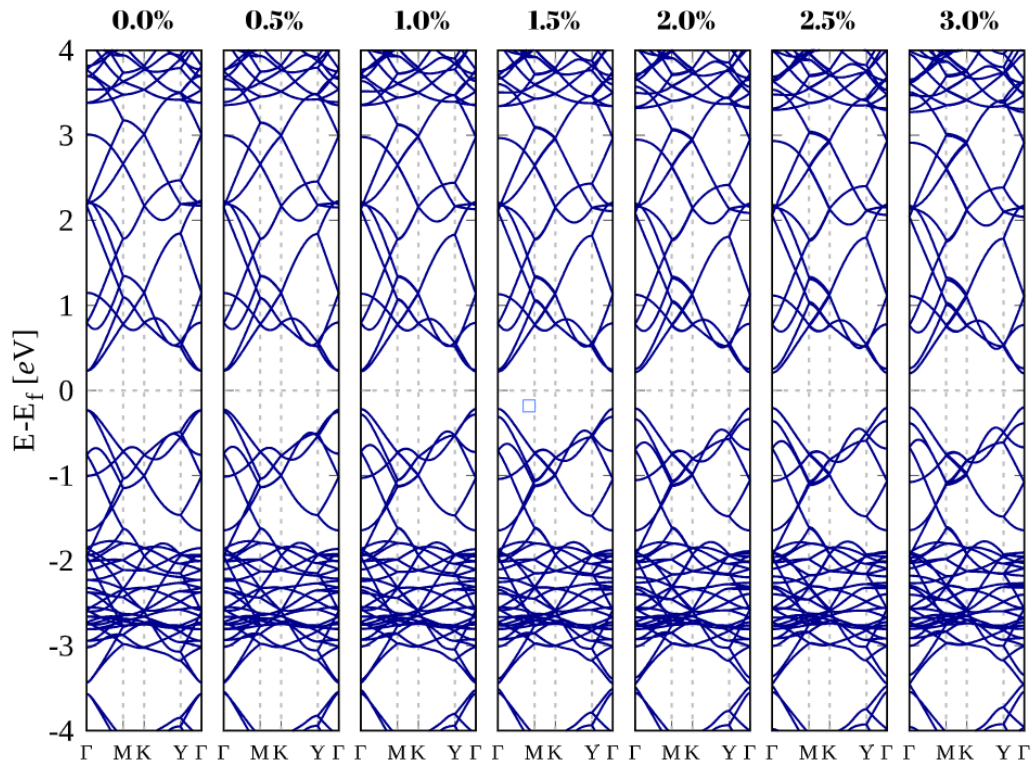


Figura 26 – Variação na Estrutura de Bandas para o Grafino- γ Composto por Carbono Esticado na Direção Y.

Vamos partir agora para a análise dos dados apresentados.

Como previsto, o stress de apenas 3% do vetor de rede não gerou alterações de grande porte, porém pudemos ver a maneira que este fenômeno influencia nas estruturas de bandas, atuando como um dispersor dos níveis de energia na banda de condução e, em alguns casos, até na banda de valência. O aumento da dispersão dos níveis energéticos indica que os elétrons na banda de condução têm maior mobilidade. Isso ocorre porque a dispersão maior implica menor massa efetiva dos elétrons, facilitando sua resposta a campos elétricos externos, por exemplo. Isso pode levar a uma melhoria na condutividade elétrica das nanoestruturas sob stress, caso os elétrons sejam excitados para a banda de condução.

O stress aplicado modifica as distâncias interatômicas, ângulos de ligação e, consequentemente, os acoplamentos eletrônicos entre os átomos. Em estruturas de carbono, isso pode afetar as ligações responsáveis pelas bandas de condução. No caso do nitreto de boro, o stress pode alterar a polaridade das ligações B-N, influenciando as características eletrônicas da banda condutora.

Outra coisa interessante a se comentar nesta dispersão nas bandas é a diminuição na densidade de estados. Antes do stress, os estados estavam mais localizados, eram até mesmo degenerados, o stress deu fim a várias degenerescências e localizou tais estados.

No caso das estruturas compostas por carbono, a dispersão ajuda na condução de elétrons, pois amplia a distância energética que os elétrons poderão percorrer, então podemos ver aqui que o stress nas estruturas de carbono facilitam a condução de corrente.

Tratando de *band gap*, estes não foram ou foram minimamente alterados. Os valores de distância energética entre a banda de valência e a banda de condução foram mantidos em grande parte, não havendo mudança também de gap direto para indireto ou vice-versa.

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho estudamos os grafinos- α e γ compostos por átomos de carbono ou por nitreto de boro. Para nosso estudo, fizemos pequenas alterações nos vetores de rede dessas estruturas de modo a causar *strain* e verificar as alterações nas propriedades ópticas, mecânicas e eletrônicas devido ao *stress*. Investigamos isso com o objetivo de verificar quais dessas estruturas respondem melhor a estas variações e têm suas propriedades mais alteradas.

Nos resultados, calculamos as estruturas de bandas das nanoestruturas e verificamos que a estrutura eletrônica de grande parte delas foi modificada de maneira dispersiva, ou seja, o *stress* atuou de maneira a deixar o sistema menos degenerado e com seus níveis energéticos mais definidos.

Tratando das propriedades ópticas, investigamos as grandezas reflectância, coeficiente de absorção e o índice de refração. Verificamos que muitas das nanoestruturas tiveram seus picos controlados, mostrando que o *strain* atua de forma eficiente em controlar os picos e suas propriedades, e isso é extremamente importante para aplicações práticas, visto que podemos pegar estes compostos e modificá-los de maneiras simples.

No âmbito das propriedades mecânicas, verificamos que, de maneira contraintuitiva, o módulo de Young foi maior nas estruturas do tipo γ , já que havia sido cogitado que o módulo de Young seria mais modificado a partir da composição da estrutura, e não da configuração dela. Além disso, vale a pena verificar se com uma amostragem maior de dados, estes valores se mantêm, aumentando o *stress* aplicado e verificando até onde vai a região elástica, que é onde o módulo de Young dita as regras.

Chegamos à conclusão de que a aplicação de *stress* modifica de maneira eficiente as propriedades destas estruturas, porém ainda há trabalho a ser feito e verificar se há outras maneiras mais eficientes de modificar estas propriedades ou verificar se a aplicação de ainda mais *stress* modificaria de forma mais eficiente estas grandezas. Além disso, é interessante verificar a região plástica para valores maiores de *strain*, investigando até onde vai esta região e calcular com mais precisão o módulo de Young, além de ver se com maiores valores estas propriedades serão alteradas ainda mais. Ademais, também é interessante verificar para o cálculo de estrutura eletrônica utilizando o funcional HSE06 com a aproximação GGA que, apesar do custo computacional maior, renderá resultados mais precisos.

Por fim, resta dizer que obtivemos resultados satisfatórios, o estudo do efeito do *stress* nas propriedades das nanoestruturas foram de enorme aprendizado e renderam resultados interessantes.

Referências

- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. New York: Saunders College Publishing, 1976. 848 p. ISBN 0-03-083993-9. Citado na página [13](#).
- BASEIA, B.; VALVERDE, C.; BAGNATO, V. S. Mecanismos de alargamento de linhas espectrais atômicas. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 38, n. 3, p. 3310, 2016. Citado na página [13](#).
- BAUGHMAN, R. H.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp^2 and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987. Citado na página [5](#).
- BEVILACQUA, A. d. C. *Estudo Teórico das Propriedades Mecânicas e Eletrônicas de Nanoestruturas de BN*. Santa Maria: [s.n.], 2011. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Universidade Federal de Santa Maria, 2011. Citado na página [10](#).
- BINNIG, G. et al. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied Physics Letters*, v. 40, n. 2, p. 178–180, 1982. Citado na página [1](#).
- CRANFORD, S. W.; BUEHLER, M. J. Mechanical properties of graphyne. *Carbon*, v. 49, n. 13, p. 4111–4121, 2011. Citado 2 vezes nas páginas [5](#) e [6](#).
- DESYATKIN, V. G. et al. Scalable synthesis and characterization of multilayer γ -graphyne, new carbon crystals with a small direct band gap. *Journal of the American Chemical Society*, v. 144, n. 39, p. 17999–18008, 2022. Citado na página [7](#).
- FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. Palestra apresentada na reunião anual da American Physical Society no California Institute of Technology, Pasadena, em 29 de dezembro de 1959. 1959. Citado na página [1](#).
- GIUSTINO, F. *Materials Modelling using Density Functional Theory: Properties and Predictions*. Oxford: Oxford University Press, 2014. 286 p. ISBN 978-0-19-966244-9. Citado 2 vezes nas páginas [9](#) e [10](#).
- GOMES, D. d. S. *Estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas das monocamadas de nitreto de gálio decorada com H ou F adicionadas de defeitos*. 150 p. Tese (Tese (Doutorado em Física)) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2024. Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo. Citado na página [11](#).
- GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Citado na página [23](#).
- GUERRA, T. et al. A first-principle study of α - and γ -graphyne and its bn and bc_2n analogs. *Computational Materials Science*, v. 200, p. 110123, 2024. Citado na página [26](#).
- HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979. Citado na página [25](#).

- HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Citado na página 23.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 17, 51 e 52.
- HU, Y. et al. Retracted article: Synthesis of γ -graphyne using dynamic covalent chemistry. *Nature Synthesis*, v. 1, n. 6, p. 449–454, 2022. Artigo retratado. Citado 2 vezes nas páginas 6 e 7.
- IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991. Citado na página 2.
- JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons Inc., 2007. 624 p. ISBN 978-0-470-01187-4. Citado na página 23.
- KANG, J. et al. Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 5, p. 20466–20470, 2011. Citado na página 6.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965. Citado na página 17.
- KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985. Citado na página 1.
- LI, G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, v. 46, n. 19, p. 3256–3258, 2010. Citado na página 7.
- LI, Q. et al. Synthesis of γ -graphyne by mechanochemistry and its electronic structure. *Carbon*, v. 146, p. 364–371, 2019. Citado na página 7.
- MALKO, D. et al. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical Review Letters*, APS, v. 108, n. 8, p. 086804, 2012. Citado na página 6.
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. 624 p. ISBN 978-0-521-53515-8. Citado na página 25.
- MCLELLAN, W. *Construção de um motor elétrico funcional em escala microscópica*. 1960. Desafio proposto por Richard Feynman em 1959, concluído em 1960. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/William_McLellan_\(American_electrical_engineer\)](https://en.wikipedia.org/wiki/William_McLellan_(American_electrical_engineer))>. Citado na página 1.
- NEWMAN, T. *Redução de uma página de livro à escala de 1/25.000 por litografia de feixe de elétrons*. 1985. Desafio proposto por Richard Feynman em 1959, concluído em 1985. Disponível em: <[https://en.wikipedia.org/wiki/Tom_Newman_\(scientist\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Tom_Newman_(scientist))>. Citado na página 1.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 3.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996. Citado na página 23.

- PINTO, A. K. M. *Compostos Diamondol Tipo B-C-N: Estabilidade e Propriedades Eletrônicas*. 150 p. Tese (Tese (Doutorado em Física)) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2023. Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo. Citado na página 26.
- PONTES, J. M. *Propriedades Ópticas, Eletrônicas e Estruturais de Monocamadas Híbridas*. 150 p. Tese (Tese (Doutorado em Física)) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2023. Orientador: Alexandre da Silva Rosas. Citado na página 22.
- RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 1984. Citado na página 23.
- SANTOS, O. F. P. d. *Estudos das propriedades optoeletrônicas e mecânicas de nanofitas de h-BN com defeito 558*. 135 p. Tese (Tese (Doutorado em Física)) — Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020. Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo. Citado na página 8.
- SCHEDIN, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007. Citado na página 3.
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2009. 252 p. ISBN 978-0-470-37317-0. Citado na página 23.
- SINGH, J. et al. Carbon nanostructures as therapeutic cargoes: Recent developments and challenges. *Journal of Carbon Research*, v. 9, n. 1, p. 1–24, 2023. Citado na página 2.
- SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002. Citado na página 25.
- TANIGUCHI, N. On the basic concept of 'nano-technology'. In: *Proceedings of the International Conference on Production Engineering*. Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974. p. 18–23. Citado na página 1.
- ZHANG, Y.; PEI, Q.-X. From graphene to graphynes: mechanical properties and fracture behavior. *Supramolecular Chemistry*, v. 26, n. 8, p. 571–580, 2014. Citado na página 5.

Apêndices

APÊNDICE A – Teoremas de Hohenberg-Kohn

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é baseada principalmente em dois teoremas que foram abordados no texto: os Teoremas de Hohenberg-Kohn, que receberam este nome pois foram pela primeira vez provados por eles.

Portanto, traremos de volta o enunciado dos dois teoremas e provaremos sua validade.

- Teorema 1: Para um sistema de partículas interagentes sujeitas a um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este será determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade eletrônica no estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Prova: Iremos supor a existência de dois potenciais externos divergentes, $\hat{V}_{ext}^{(1)}$ e $\hat{V}_{ext}^{(2)}$ atuando num sistema com densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$. Assim, seguem os 2 Hamiltonianos possíveis, a partir da equação (2.18):

$$\hat{H}^{(1)} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + E_m + \hat{V}_{ext}^{(1)} \quad (\text{A.1})$$

$$\hat{H}^{(2)} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + E_m + \hat{V}_{ext}^{(2)} \quad (\text{A.2})$$

Agora, vamos definir $\psi^{(1)}$ e $\psi^{(2)}$ como sendo as funções de onda descritas pelos Hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$, e com energias $E^{(1)}$ e $E^{(2)}$, respectivamente, assumindo ainda que $\psi^{(2)}$ **não** é função de onda da densidade eletrônica para $\hat{H}^{(1)}$. Decorre então que:

$$E^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle \quad (\text{A.3})$$

Partindo do pressuposto que o estado fundamental não é degenerado, o que é razoável, podemos concluir que não existirá energia para $\hat{H}^{(1)}$ menor que $E^{(1)}$, qualquer que seja o estado que não seja $\psi^{(1)}$. Agora, vamos reescrever o último termo da equação (A.3):

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} + \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\ &= \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int [\hat{V}_{ext}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{ext}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Que nos dá a seguinte equação:

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int [\hat{V}_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r}) - \hat{V}_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.5})$$

Vamos guardar esta informação e reescrever o análogo na equação (A.3), mas levando em conta $E^{(2)}$. Ficamos com o seguinte:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle &= \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} + \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \\ &= \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \\ &= E^{(1)} + \int [\hat{V}_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{V}_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Que nos dá o seguinte:

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int [\hat{V}_{\text{ext}}^{(2)}(\vec{r}) - \hat{V}_{\text{ext}}^{(1)}(\vec{r})] \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{A.7})$$

Agora, somando as equações (A.5) e (A.7), chegamos ao seguinte:

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(1)} + E^{(2)} \quad (\text{A.8})$$

Que é um absurdo, nos levando a uma prova por *reductio ad absurdum*. Com isso, concluímos que **não** existe mais de um potencial externo que estejam associados à mesma densidade eletrônica ρ_0 do sistema. $\square$

Vamos ao segundo teorema:

- Teorema 2: Um funcional universal para a energia $E[\rho]$ em termos da densidade $\rho(\vec{r})$ será válido para qualquer potencial externo $V_{\text{ext}}(\vec{r})$, e a energia do estado fundamental será dada pelo mínimo global deste funcional, sendo a densidade que minimiza este funcional a do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$ (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Prova: Tomemos o seguinte:

$$E_{HK}[\eta] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} | \psi \rangle = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int d\vec{r} V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}), \quad (\text{A.9})$$

onde ρ é a densidade eletrônica do estado ψ , não necessariamente sendo a do estado fundamental.

Vamos reescrever esta equação:

$$E_{HK}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad (\text{A.10})$$

onde $F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é um funcional universal que vale para qualquer sistema com interações coulombianas.

Tomando a densidade eletrônica ρ_0 , podemos reescrever a equação (A.10) da seguinte maneira:

$$E_{HK}[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle \quad (\text{A.11})$$

Do teorema 1, sabemos que para cada potencial externo, há uma relação unívoca com uma densidade eletrônica, ou seja, para um dado ρ tenho um ψ , enquanto que para ρ_0 temos ψ_0 . Vamos aplicar o cálculo variacional lembrando que a energia do estado fundamental é menor que qualquer outra, ou seja:

$$E_{HK}[\psi_0] < E[\psi] \quad (\text{A.12})$$

Daí, decorre o seguinte:

$$\begin{aligned} \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \\ F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle &< F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \\ E_{HK}[\rho_0] &< E[\rho]. \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Desta maneira, é possível verificar que o funcional da energia é mínimo só e apenas somente para densidade do estado fundamental, assim, podemos afirmar que a energia do estado com densidade eletrônica ρ_0 é a energia do estado fundamental e que, além disso, o funcional universal é suficiente para determinar a energia e densidade eletrônica do estado fundamental. $\square$