



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CARLOS RODRIGO MOURA CAVALCANTE

**DOPAGEM SUBSTITUCIONAL EM NANOFITAS DE GRAFENO COM BORDA
ZIGUE-ZAGUE: ESTABILIDADE, ESTRUTURA ELETRÔNICA E RESPOSTA
ÓPTICA PRELIMINAR VIA DFT**

JOÃO PESSOA / PB

2026

CARLOS RODRIGO MOURA CAVALCANTE

DOPAGEM SUBSTITUCIONAL EM NANOFITAS DE GRAFENO COM BORDA
ZIGUE-ZAGUE: ESTABILIDADE, ESTRUTURA ELETRÔNICA E RESPOSTA ÓPTICA
PRELIMINAR VIA DFT

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física, na área de concentração Física da Matéria Condensada

Orientador:
Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

JOÃO PESSOA / PB

2026

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C376d Cavalcante, Carlos Rodrigo Moura.

Dopagem substitucional em nanofitas de grafeno com borda zigue-zague : estabilidade, estrutura eletrônica e resposta óptica preliminar via DFT / Carlos Rodrigo Moura Cavalcante. - João Pessoa, 2026.

106 f. : il.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Estados de borda. 2. Dopagem de borda. 3. Efeitos de escala. 4. Confinamento quântico. 5. Spintrônica. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 539.2:620.3(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 tese de Doutorado do aluno **Carlos Rodrigo Moura Cavalcante**, candidato ao Título de Doutor em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos vinte e três dias do mês de julho do ano de dois mil e vinte e seis, às 14h00, na sala virtual meet.google.com/vzn-dkqa-oix, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar a tese de Doutorado, na área de Física da Matéria Condensada, de **Carlos Rodrigo Moura Cavalcante**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Sérgio André Fontes Azevedo (PPGF/UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Bertúlio de Lima Bernardo (PPGF/UFPB), Thierry Marcelino Passerat de Silans (PPGF/UFPB), Elder Augusto Viana Mota (UFPA) e Susane Eterna Leite Medeiros (UEFS). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para o candidato, para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição da pesquisa de tese intitulada *“Dopagem substitucional em nanofitas de grafeno com borda zigue-zague: estabilidade, estrutura eletrônica e resposta óptica preliminar via DFT”*. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o parecer **“aprovado”**. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, Ana Beatriz Cândido Vieira, Assistente em Administração, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **23 de julho de 2026**.

Documento assinado digitalmente
 **SERGIO ANDRE FONTES AZEVEDO**
Data: 27/07/2026 12:20:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

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

Documento assinado digitalmente
 **BERTULIO DE LIMA BERNARDO**
Data: 24/07/2026 22:54:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **THIERRY MARCELINO PASSERAT DE SILANS**
Data: 27/07/2026 11:51:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Thierry Marcelino Passerat de Silans
PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente
 **ELDER AUGUSTO VIANA MOTA**
Data: 24/07/2026 11:02:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elder Augusto Viana Mota
UFPA

Documento assinado digitalmente
 **SUSANE ETERNA LEITE MEDEIROS**
Data: 24/07/2026 16:31:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profª. Dra. Susane Eterna Leite Medeiros
UEFS

Àqueles que de alguma forma escolheram partilhar a vida comigo, testemunhas silenciosas de uma jornada de persistência e renúncias.

AGRADECIMENTOS

A conclusão deste doutorado é o reflexo do apoio de muitas pessoas. Gostaria de expressar minha gratidão àqueles que estiveram ao meu lado ao longo dessa jornada, oferecendo suporte, paciência e o equilíbrio necessário para chegar até aqui.

À minha mãe, Luciana, por ser o alicerce de sempre. Seu incentivo constante e a fé inabalável no meu potencial continuam sendo o combustível que me faz seguir em frente, independentemente da complexidade dos desafios.

Ao meu noivo, Gutenberg, pelo companheirismo. Ter você ao lado transformou a rotina exaustiva de pesquisa em algo muito mais suportável. Agradeço especialmente por ter se tornado um “especialista” em nanociência à sua maneira, batizando qualquer objeto pequeno de “nano-alguma-coisa” após tantas horas me ouvindo falar sobre as nanofitas de grafeno.

Ao meu orientador, Sérgio Azevedo, expressei meu profundo respeito e gratidão. Sua mentoria foi muito além da técnica acadêmica. Encontrei em você um verdadeiro formador de pesquisadores, alguém que preza pelo pensamento crítico e mantém o olhar sempre atento às demandas urgentes da educação e da nossa sociedade.

Aos meus colegas do Grupo de Estrutura Eletrônica da UFPB, em especial Samuel Luna, Susane Eterna e Thiago Guerra, por todas as boas discussões que me proporcionaram e todo o suporte na minha introdução no grupo.

Aos colegas João Elias e Gabriel Macedo, agradeço pela parceria e pelas trocas de ideias. Guardo com carinho as lembranças do curto período em que a burocracia nos permitiu o luxo de ocupar uma sala no prédio do programa de pós-graduação em física da UFPB.

Aos professores do programa, estendo meu agradecimento por todas as lições. A identidade de um docente e pesquisador é construída pela observação: aprendi muito com os grandes exemplos de excelência e, de forma igualmente valiosa, com os maus exemplos. Saber como não agir é um dos aprendizados mais fundamentais que levo da passagem pelo PPGF/UFPB para minha vida acadêmica.

Por fim, agradeço de coração a todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram com minha trajetória até este momento. Cada conversa, crítica ou gesto de apoio contribuiu para a construção deste trabalho. Esta conquista é predominantemente minha, mas tem muito de vocês nela. Muito obrigado!

*What would the properties of materials be if we
could really arrange the atoms the way we want
them?*

(Richard Feynman, 1959)

RESUMO

A ausência de um *band gap* intrínseco no grafeno restringe sua aplicação em dispositivos nanoeletrônicos lógicos, motivando a investigação de nanoestruturas como as nanofitas de grafeno com borda zigue-zague (ZGNRs). Embora o confinamento quântico lateral promova a abertura de um *band gap* nas ZGNRs associado ao ordenamento antiferromagnético inter-bordas, a alta reatividade de suas bordas puras exige passivação e modulação, como a dopagem substitucional. Esta tese investiga sistematicamente a estabilidade termodinâmica, a estrutura eletrônica e a resposta óptica de ZGNRs puras e dopadas com nitrogênio ou boro nas bordas, em função da largura da fita ($n = 2$ a 16). Empregou-se a teoria do funcional da densidade, utilizando o funcional PBE para otimização geométrica e o híbrido HSE06 para mitigar o erro de autointeração e obter melhores descrições quantitativas dos estados eletrônicos e do *band gap*. As propriedades ópticas foram estudadas no âmbito da Aproximação da Partícula Independente. Os resultados revelam que a dopagem com nitrogênio induz leve contração na rede com baixo custo energético, preservando a estabilidade global do sistema de forma análoga às fitas puras. Em contrapartida, a dopagem com boro apresenta maior custo energético, em especial no regime de forte confinamento. A análise da estrutura eletrônica demonstra que todas as nanofitas operam como semicondutores de *gap* pequeno, cuja magnitude decai assintoticamente com o alargamento. Verificou-se que a dopagem com nitrogênio preserva a sintonizabilidade geométrica do *band gap* e induz um *spin splitting* nos estados de borda da ordem de $0,2$ eV. Nas fitas dopadas com boro, observou-se forte localização espacial do estado de borda associado quase exclusivamente ao orbital p_x do dopante, conferindo estabilidade à magnitude do *band gap* frente a variações na largura. No domínio óptico, identificou-se um *redshift* do limiar de absorção com o alargamento da nanofita; adicionalmente, a dopagem com boro promove expressiva redistribuição da força de oscilador, intensificando a absorção no ultravioleta ($4,0$ a $6,0$ eV). Demonstrou-se também que os efeitos ópticos de borda perdem relevância para larguras $n \geq 14$, em que as transições da porção central tipo grafeno passam a dominar. Conclui-se que as ZGNRs dopadas com N despontam como candidatas para arquiteturas de lógica de *spin* e optoeletrônica sintonizável, enquanto as dopadas com B apresentam-se promissoras para aplicação em filtros de *spin*, consolidando um mapa preditivo relevante para o design de nanodispositivos baseados em carbono.

Palavras-chave: Estados de borda; Dopagem de borda; Efeitos de escala; Confinamento Quântico; Spintrônica

ABSTRACT

The absence of an intrinsic band gap in graphene restricts its application in logic nanoelectronic devices, motivating the investigation of nanostructures such as zigzag graphene nanoribbons (ZGNRs). Although lateral quantum confinement promotes the opening of a band gap in ZGNRs associated with inter-edge antiferromagnetic ordering, the high reactivity of their pristine edges requires passivation and modulation, such as substitutional doping. This thesis systematically investigates the thermodynamic stability, electronic structure, and optical response of pristine ZGNRs and those edge-doped with nitrogen or boron, as a function of the ribbon width ($n = 2$ to 16). Density functional theory was employed, using the PBE functional for geometric optimization and the hybrid HSE06 functional to mitigate the self-interaction error and obtain better quantitative descriptions of the electronic states and the band gap. The optical properties were studied within the framework of the independent particle approximation. The results reveal that nitrogen doping induces a slight lattice contraction with a low-energy cost, preserving the global stability of the system in a manner analogous to pristine ribbons. In contrast, boron doping presents a higher energy cost, especially in the strong confinement regime. The electronic structure analysis demonstrates that all nanoribbons operate as narrow-gap semiconductors, whose magnitude decays asymptotically with widening. It was verified that nitrogen doping preserves the geometric tunability of the band gap and induces a spin splitting in the edge states on the order of 0.2 eV. In boron-doped ribbons, a strong spatial localization of the edge state was observed, associated almost exclusively with the p_x orbital of the dopant, conferring stability to the magnitude of the band gap against variations in width. In the optical domain, a redshift of the absorption threshold was identified with the widening of the nanoribbon; additionally, boron doping promotes a significant redistribution of the oscillator strength, intensifying absorption in the ultraviolet range (4.0 to 6.0 eV). It was also demonstrated that optical edge effects lose relevance for widths $n \geq 14$, where transitions from the graphene-like central portion begin to dominate. It is concluded that N-doped ZGNRs emerge as candidates for spin logic architectures and tunable optoelectronics, while B-doped ones are promising for application in spin filters, consolidating a relevant predictive map for the design of carbon-based nanodevices.

Keywords: Edge states; Edge doping; Scale effects; Quantum confinement; Spintronics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática da rede cristalina bipartida do grafeno, em que A (em preto) e B (em cinza) representam os átomos de carbono das sub-redes que compõem a rede hexagonal; e a_1 e a_2 os vetores primitivos. Reproduzida de [52]	30
Figura 2 – Pontos de alta simetria, na primeira zona de Brillouin, das redes planares (a) hexagonal do grafeno (reproduzida de [52]) e (b) quadrada (adaptada de [53])	31
Figura 3 – Representação esquemática das estruturas de bandas para diferentes classes de materiais em relação ao nível de Fermi (E_F), nomeadamente (a) metal, (b) semiconductor de <i>gap</i> nulo, (c) semiconductor típico e (d) isolante. A região em azul indica os estados eletrônicos preenchidos e a região em cinza os desocupados.	32
Figura 4 – Estrutura de bandas de uma folha de grafeno (as linhas sólidas em vermelho referem-se a bandas σ , enquanto as pontilhadas em azul referem-se a bandas π). O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada em verde ($E - E_F = 0$). Adaptada de [59].	32
Figura 5 – Fluxograma simplificado do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.	35
Figura 6 – Escada de Jacó, proposta por John Perdew e Karla Schmidt para descrever a hierarquia de acurácia das aproximações para o funcional de troca e correlação. Adaptado de [66].	35
Figura 7 – Dispersão eletrônica da rede hexagonal do grafeno, destacando o cone de Dirac nas vizinhanças dos pontos K e K' . Reproduzida de [1]	39
Figura 8 – Rede hexagonal do grafeno destacando a formação de nanofitas a partir de cortes em direções cristalográficas específicas. A região em azul representa uma configuração, que ao ser isolada, resulta em uma nanofita com borda zigue-zague, enquanto a região em verde exemplifica uma configuração, que ao ser isolada, resulta em uma nanofita com borda do tipo <i>armchair</i> . Os pontos vermelhos e azuis diferenciam os átomos de carbono pertencentes a sub-redes distintas.	40

Figura 9 – Células unitárias (destacadas entre parênteses) para (a) nanofitas de grafeno com borda zigzag puras, n-ZGNR, e (b) nanofitas de grafeno com borda zigzag dopadas, D-n-ZGNR. Os átomos de hidrogênio estão representados em azul, os átomos de carbono em cinza e os átomos dopantes (N ou B) em verde. Reproduzido de [90].	44
Figura 10 – Distâncias de ligação para n-ZGNR (em preto), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho) e seus correspondentes Coeficiente de variação (CV).	56
Figura 11 – Energia de formação por átomo E_{form} para N-n-ZGNR (em vermelho), B-n-ZGNR (em azul) e n-ZGNR (em verde), para os funcionais PBE (símbolos cheios) e HSE06 (símbolos vazados) em função de n	57
Figura 12 – Energia de coesão por átomo E_{coh} para N-n-ZGNR (em vermelho), B-n-ZGNR (em azul) e n-ZGNR (em verde), para os funcionais PBE (símbolos cheios) e HSE06 (símbolos vazados) em função de n . A linha tracejada em preto representa o valor da energia de coesão do grafeno, $E_{\text{coh}}^{\text{grafeno}} = -7,46$ eV/átomo, obtida pelo método de Monte Carlo quântico.	59
Figura 13 – Estruturas de bandas para as n-ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o Funcional de troca-correlação híbrido parametrizado por Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE)06 ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$).	62
Figura 14 – Estruturas de bandas para as B-n-ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o HSE06 ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao B da borda estão destacados em azul.	63
Figura 15 – Estruturas de bandas para as N-n-ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o HSE06 ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao N da borda estão destacados em vermelho.	63

Figura 16 – Estruturas de bandas das nanofitas B-6-ZGNR, 6-ZGNR e N-6-ZGNR, calculadas com os funcionais PBE e HSE06, ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. As bandas da B-6-ZGNR estão representadas em azul (PBE à esquerda e HSE à direita), as da 6-ZGNR em preto (PBE à esquerda e HSE à direita) e as da N-6-ZGNR em vermelho (PBE à esquerda e HSE à direita).	64
Figura 17 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para a B-6-ZGNR (dois gráficos acima, sendo o superior para <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>), 6-ZGNR (dois gráficos do meio, sendo o superior para <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>) e N-6-ZGNR (dois gráficos abaixo, sendo o superior para <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>) em função da energia relativa ao nível de Fermi ($E - E_F$).	66
Figura 18 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (em azul), p_y (em preto) e p_z (em violeta) do B na B-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (sendo o superior para o <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (sendo o superior para o <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>) em função de $E - E_F$, em eV.	67
Figura 19 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (em vermelho), p_y (em preto) e p_z (em violeta) do N na N-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (superior para o <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (superior para o <i>spin up</i> e o inferior para <i>spin down</i>) em função de $E - E_F$, em eV.	68
Figura 20 – LDOS em torno da energia do primeiro pico ($E - E_F \approx -1,01$ eV) na PDOS da B-6-ZGNR, plotada com isovalor de 5%. A nanofita, contida no plano xy , e os estados localizados são apresentados em perspectiva, com o eixo z apontando para cima.	70
Figura 21 – Densidade de spin no plano xy (que corta a nanofita), plotada com isovalor de 5%, para a B-6-ZGNR.	70

Figura 22 – LDOS em torno da energia do primeiro pico ($E - E_F \approx -2,93$ eV) na PDOS da N-6-ZGNR, plotada com isovalor de 5%. A nanofita, contida no plano xy , e os estados localizados são apresentados em perspectiva, com o eixo z apontando para cima.	71
Figura 23 – LDOS em torno da energia do segundo pico ($E - E_F \approx -3,15$ eV) na PDOS da N-6-ZGNR, plotada com isovalor de 5%. A nanofita, contida no plano xy , e os estados localizados são apresentados em perspectiva, com o eixo z apontando para cima.	71
Figura 24 – Densidade de spin no plano xy (que corta a nanofita), plotada com isovalor de 5%, para a N-6-ZGNR.	72
Figura 25 – Energia do <i>gap</i> eletrônico para as n-ZGNR (em verde), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho), em eV, em função de n , obtidas usando o funcional HSE06.	72
Figura 26 – Coeficiente de absorção, obtido com o HSE06, para as 2-ZGNR (em preto), 6-ZGNR (em amarelo), 10-ZGNR (em ciano) e 14-ZGNR (em magenta), em função da energia do fóton incidente, em eV.	76
Figura 27 – Coeficiente de absorção, obtido com o HSE06, para as B-2-ZGNR (em preto), B-6-ZGNR (em amarelo), B-10-ZGNR (em ciano) e B-14-ZGNR (em magenta), em função da energia do fóton incidente, em eV.	77
Figura 28 – Coeficiente de absorção, obtido com o HSE06, para as N-2-ZGNR (em preto), N-6-ZGNR (em amarelo), N-10-ZGNR (em ciano) e N-14-ZGNR (em magenta), em função da energia do fóton incidente, em eV.	77
Figura 29 – Coeficiente de absorção α (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06 em função, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas puras. A linha tracejada está localizada na altura 3,6 (unidades arbitrárias). O gráfico para o grafeno está em escala diferente dos demais.	78
Figura 30 – Coeficiente de absorção α (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas dopadas com B. A linha tracejada está localizada na altura 3,3 (unidades arbitrárias). O gráfico para o grafeno está em escala diferente dos demais.	78

Figura 31 – Coeficiente de absorção α (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas dopadas com N. A linha tracejada está localizada na altura 3,3 (unidades arbitrárias). O gráfico para o grafeno está em escala diferente dos demais.	79
Figura 32 – Coeficiente de absorção (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para as larguras $n = 2, 6, 10$ e 14 das nanofitas puras (em preto) e dopadas (com B em azul e com N em vermelho).	80
Figura 33 – Energia do <i>gap</i> óptico (no âmbito da IPA) para as n -ZGNR (em verde), B- n -ZGNR (em azul) e N- n -ZGNR (em vermelho), em meV, em função de n , obtidas usando o funcional HSE06 através do método gráfico de Tauc.	81
Figura 34 – Estruturas de bandas para as n -ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o Funcional de troca-correlação baseado na GGA parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$).	94
Figura 35 – Estruturas de bandas para as B- n -ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o PBE ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao B da borda estão destacados em azul.	95
Figura 36 – Estruturas de bandas para as N- n -ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o PBE ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao N da borda estão destacados em vermelho.	96

- Figura 37 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (linha espessa em azul), p_y (linha espessa em preto) e p_z (linha espessa em violeta) do B e p_x (linha fina em azul), p_y (linha fina em preto) e p_z (linha fina em violeta) do C na B-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) em função de $E - E_F$, em eV. 97
- Figura 38 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (linha espessa em vermelho), p_y (linha espessa em preto) e p_z (linha espessa em violeta) do N e p_x (linha fina em vermelho), p_y (linha fina em preto) e p_z (linha fina em violeta) do C na N-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) em função de $E - E_F$, em eV. 98
- Figura 39 – Energia do *gap* eletrônico para as n-ZGNR (em verde), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho), em meV, em função de n , obtidas usando o funcional PBE. 100
- Figura 40 – Parte imaginária da função dielétrica complexa ϵ_{imag} (em unidades arbitrárias), obtida com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas puras. 101
- Figura 41 – Parte imaginária da função dielétrica complexa ϵ_{imag} (em unidades arbitrárias), obtida com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das dopadas com B. 102
- Figura 42 – Parte imaginária da função dielétrica complexa ϵ_{imag} (em unidades arbitrárias), obtida com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das dopadas com N. 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Potencias químicos de referência, em eV, calculados usando os funcionais PBE e HSE06	49
Tabela 2 – Energias totais dos átomos isolados, em eV, calculados usando os funcionais PBE e HSE06	50
Tabela 3 – Especificações de <i>hardware</i> dos servidores utilizados para as simulações. . .	51
Tabela 4 – Distâncias médias de ligação C–C, C–H, C–B e C–N, em Å, em função da largura n das nanofitas e coeficiente de variação (CV)	92
Tabela 5 – Energia de formação por átomo (E_{form}), em meV/átomo, comparando os funcionais PBE e HSE06 em função da largura n das nanofitas	93
Tabela 6 – Energia de coesão por átomo (E_{coh}), em eV/átomo, comparando os funcionais PBE e HSE06 em função da largura n das nanofitas	93
Tabela 7 – Valores calculados para a energia do <i>gap</i> eletrônico para as n-ZGNR, B-n-ZGNR e N-n-ZGNR, em meV, em função de n , obtidas usando o funcional HSE06.	99
Tabela 8 – Valores calculados para a energia do <i>gap</i> eletrônico para as n-ZGNR, B-n-ZGNR e N-n-ZGNR, em meV, em função de n , obtidos usando o funcional PBE.	100
Tabela 9 – Valores calculados pelo método gráfico de Tauc do <i>band gap</i> óptico para as n-ZGNR, B-n-ZGNR e N-n-ZGNR, em eV, em função de n (obtidos usando o funcional HSE06).	103
Tabela 10 – Parâmetros computacionais empregados no cálculo DFT das n-ZGNR e D-n-ZGNR, executado no código HONPAS com o funcional híbrido HSE06. Os valores foram extraídos diretamente dos arquivos de saída das simulações. .	104
Tabela 11 – Raios de corte r_c (em bohr) dos orbitais pseudoatômicos gerados automaticamente a partir de <code>PA0.EnergyShift = 0,01 Ry</code> e <code>PA0.SplitNorm = 0,15</code> , para a base DZP empregada. Para os orbitais de segunda ζ indica-se o raio de casamento (<i>matching radius</i>).	107

LISTA DE ABREVIATURAS

AGNRs	Nanofitas de grafeno com borda <i>armchair</i> , do inglês <i>Armchair Graphene Nanoribbons</i>
CV	Coeficiente de variação
DFT	Teoria do funcional de densidade, do inglês <i>Density Functional Theory</i>
DOS	Densidade de estados, do inglês <i>Density Of States</i>
ERIs	Integrais de repulsão eletrônica, do inglês <i>Electron Repulsion Integrals</i>
GGA	Aproximação de gradiente generalizado, do inglês <i>Generalized Gradient Approximation</i>
GNRs	Nanofitas de grafeno, do inglês <i>Graphene Nanoribbons</i>
HONPAS	<i>Hefei Order-N Packages for Ab initio Simulations</i>
HSE	Funcional de troca-correlação híbrido parametrizado por Heyd, Scuseria e Ernzerhof
IPA	Aproximação da partícula independente, do inglês <i>Independent Particle Approximation</i>
LCAO	Método da combinação linear de orbitais atômicos, do inglês <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
LDA	Aproximação de densidade local, do inglês <i>Local Density Approximation</i>
LDOS	Densidade local de estados, do inglês <i>Local Density Of States</i>
MHF	Método Hartree-Fock
PBE	Funcional de troca-correlação baseado na GGA parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof
PDOS	Densidade projetada de estados, do inglês <i>Projected Density Of States</i>
SCF	Campo auto consistente, do inglês <i>Self-Consistent Field</i>
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
ZB	Zona de Brillouin
ZGNRs	Nanofitas de grafeno com borda zigue-zague, do inglês <i>Zigzag Graphene Nanoribbons</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	Fundamentos da teoria de muitos corpos	24
<i>2.1.1</i>	<i>Aproximação de Born-Oppenheimer</i>	<i>25</i>
<i>2.1.2</i>	<i>Método Hartree-Fock</i>	<i>26</i>
2.2	Fundamentos da teoria de sólidos cristalinos	27
<i>2.2.1</i>	<i>Teorema de Bloch</i>	<i>28</i>
<i>2.2.2</i>	<i>Espaço recíproco</i>	<i>29</i>
<i>2.2.3</i>	<i>Primeira zona de Brillouin</i>	<i>29</i>
<i>2.2.4</i>	<i>Estrutura de bandas</i>	<i>31</i>
<i>2.2.5</i>	<i>Densidade de estados</i>	<i>33</i>
2.3	Teoria do funcional da densidade	33
<i>2.3.1</i>	<i>Teoremas de Hohenberg-Kohn</i>	<i>34</i>
<i>2.3.2</i>	<i>Método de Kohn-Sham</i>	<i>34</i>
<i>2.3.2.1</i>	<i>Aproximação de Densidade Local</i>	<i>36</i>
<i>2.3.2.2</i>	<i>Aproximação de Gradiente Generalizado</i>	<i>36</i>
<i>2.3.2.3</i>	<i>Aproximação meta-GGA</i>	<i>36</i>
<i>2.3.2.4</i>	<i>Funcionais híbridos</i>	<i>37</i>
2.4	Propriedades ópticas	37
2.5	Grafeno e estruturas derivadas	38
<i>2.5.1</i>	<i>Confinamento quântico lateral</i>	<i>41</i>
3	METODOLOGIA	43
3.1	Sistemas Estudados	43
3.2	Implementação computacional	44
<i>3.2.1</i>	<i>Parâmetros de controle</i>	<i>46</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Otimização de geometria</i>	<i>47</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Energia de formação</i>	<i>48</i>
<i>3.2.4</i>	<i>Energia de Coesão</i>	<i>49</i>
3.3	Processamento de dados	50
3.4	Infraestrutura computacional	51
3.5	Declaração de integridade e transparência no uso de inteligência artificial	53

4	ESTABILIDADE ENERGÉTICA	55
4.1	Análise estrutural	55
4.2	Energia de formação	56
4.3	Energia de coesão	58
5	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	61
5.1	Estados eletrônicos	61
5.1.1	<i>Estruturas de bandas</i>	62
5.1.2	<i>Estados localizados</i>	65
5.2	Modulação do <i>band gap</i>	70
6	RESPOSTA ÓPTICA PRELIMINAR	75
6.1	Coeficiente de absorção	76
6.2	<i>Band gap</i> óptico	81
7	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	83
	BIBLIOGRAFIA	85
	APÊNDICE A – Material suplementar	92
	APÊNDICE B – Parâmetros computacionais completos	104

1 INTRODUÇÃO

Antes de sua obtenção experimental, o grafeno já existia como construção teórica. Ainda na primeira metade do século XX, a descrição da estrutura de bandas de uma única camada de grafite, originalmente concebida apenas como etapa intermediária no estudo do grafite tridimensional, revelou uma dispersão eletrônica linear nas vizinhanças de pontos da zona de Brillouin, antecipando o caráter singular dos portadores de carga que viria a caracterizar o material [1]. Paralelamente, investigações teóricas sobre as terminações de nanoestruturas de carbono demonstravam que a geometria das bordas governa qualitativamente o espectro eletrônico, com as bordas do tipo zigue-zague sustentando estados eletrônicos localizados ausentes em outras configurações [2]. Estava assim estabelecido, em bases puramente teóricas, o cenário sobre o qual a realização experimental do grafeno viria a se assentar.

A investigação de propriedades eletrônicas de nanomateriais baseados em carbono ganhou força a partir de 2004, com a descoberta e o isolamento do grafeno livre por Geim e Novoselov [3]. A utilização do método de esfoliação mecânica permitiu a exploração inicial das suas propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas excepcionais, consolidando o grafeno como um material relevante para a física da matéria condensada e de materiais [4]. O impacto inicial dessa descoberta nessa área foi profundo, fornecendo uma plataforma bidimensional inédita para a exploração de fenômenos quânticos relativísticos, caracterizada pela alta mobilidade dos portadores de carga, que se comportam como férmions de Dirac sem massa [5].

No entanto, a despeito de suas qualidades excepcionais de transporte, o grafeno bidimensional intrínseco apresenta uma limitação fundamental para a nanoeletrônica: a ausência de *band gap*. Como um semicondutor de *gap* nulo, o grafeno não pode ser efetivamente “desligado” [6]. Essa característica inviabiliza sua aplicação direta em dispositivos lógicos, como transistores de efeito de campo (FETs, do inglês *Field Effect Transistors*), os quais exigem altas razões entre as correntes de estado ligado e desligado (*on/off ratio*) para operar sem dissipação excessiva de energia e com distinção clara de estados lógicos [7, 8]. A necessidade de superar essa barreira intrínseca e projetar materiais com propriedades semicondutoras ajustáveis tornou-se, assim, um dos maiores desafios da área. Para contornar essa restrição topológica e induzir a abertura de um *gap* de energia, a comunidade científica passou a investigar estratégias de confinamento quântico lateral [8, 9], o que levou ao estudo aprofundado das Nanofitas de grafeno, do inglês *Graphene Nanoribbons* (GNRs).

Em particular, as Nanofitas de grafeno com borda zigue-zague, do inglês *Zigzag Graphene*

Nanoribbons (ZGNRs) tornaram-se alvo de intensa investigação teórica e experimental [2, 10, 11, 12, 13]. Previsões formuladas por volta de 2006 estabeleceram que as ZGNRs apresentam um estado fundamental magnético isolante, caracterizado por um ordenamento ferromagnético altamente localizado em suas bordas [10, 14, 15]. Adicionalmente, demonstrou-se de forma teórica a possibilidade de induzir um comportamento meio-metálico (*half-metallic*) sob a aplicação de campos elétricos externos transversais [15, 16]. Nesse regime, a simetria espacial degenerada entre as bordas é quebrada pelo potencial externo, promovendo um deslocamento relativo das bandas de energia associadas aos *spins up* e *down*. Esse fenômeno é regido pela complexa relação entre as fortes interações de troca intra-borda, que estabilizam os momentos magnéticos locais, e o acoplamento antiferromagnético inter-borda [15, 17, 18]. Ao atingir uma magnitude crítica de campo elétrico, o *band gap* se fecha exclusivamente para um dos canais de *spin*, enquanto o outro permanece semicondutor, resultando em uma corrente de condução com 100% de polarização de *spin*. Tais propriedades singulares posicionaram as ZGNRs como fortes candidatas para a spintrônica baseada em carbono [19].

A viabilidade prática dessas nanoestruturas foi solidificada em 2014, quando o ordenamento magnético à temperatura ambiente nas bordas em zigue-zague de GNRs estreitas foi confirmado experimentalmente [20]. Esse avanço foi alcançado utilizando técnicas avançadas de varredura por sonda, como a microscopia de tunelamento com varredura (STM, do inglês *Scanning Tunneling Microscope*) aliada à espectroscopia de tunelamento com varredura (STS, do inglês *Scanning Tunneling Spectroscopy*), as quais permitiram o mapeamento direto da densidade de estados eletrônicos nas bordas com resolução sub-angstrom. Contudo, a concretização desses experimentos evidenciou os desafios de síntese da época, uma vez que os métodos de fabricação *top-down* convencionais, como a litografia de feixe de elétrons e a abertura de nanotubos de carbono, demonstraram-se falhos em fornecer a precisão atômica necessária, introduzindo rugosidades e passivação inadequada nas bordas [21, 22]. Esses efeitos, praticamente inevitáveis quando se utilizam essas técnicas, induziam forte espalhamento e supressão dos estados magnéticos frágeis [1]. Nesse cenário, a consolidação da viabilidade dessas estruturas foi condicionada ao aprimoramento de estratégias de síntese *bottom-up*, empregando precursores moleculares em ultra-alto vácuo para assegurar a integridade atômica estrutural das bordas em zigue-zague [13], o que, por sua vez, facilitou o progresso tecnológico para o desenvolvimento de válvulas de *spin* e elementos magnéticos em nanoescala [23].

Apesar do seu alto potencial tecnológico, as ZGNRs puras enfrentam desafios associados à

instabilidade termodinâmica de suas bordas, altamente reativas e suscetíveis à oxidação [24, 25]. Avanços recentes reportam que a engenharia de dopagem substitucional, especificamente a substituição de átomos de carbono por nitrogênio (N) ou boro (B) nos sítios de borda, atua não apenas na passivação e estabilização estrutural, mas também como um mecanismo robusto para a modulação de suas propriedades intrínsecas [26]. Entretanto, a literatura atual ainda carece de um mapeamento rigoroso que diferencie os mecanismos físico-químicos subjacentes a cada impureza, sobretudo separando as contribuições de tensão elástica de acomodação das complexas interações de *spin* responsáveis por drásticas flutuações na viabilidade termodinâmica em nanoescala. Estudos teóricos fundamentados na Teoria do funcional de densidade, do inglês *Density Functional Theory* (DFT) têm elucidado os mecanismos físicos envolvidos nesse processo de passivação.

A análise quantitativa das energias de formação revela que a incorporação de heteroátomos é termodinamicamente mais favorável nos sítios de borda do que no plano central da nanofita [27]. Essa preferência energética é induzida pela relaxação estrutural, que minimiza a tensão da rede causada pelo dopante, e pela eficiência topológica na saturação das ligações pendentes (*dangling bonds*), resultando em uma mitigação da reatividade química local [24, 27, 28]. Uma vez assegurada a estabilidade termodinâmica da nanoestrutura, as perturbações no potencial cristalino introduzidas pelos dopantes passam a reconfigurar o acoplamento eletrônico e magnético do sistema [16, 26, 29]. A substituição de carbonos por átomos de nitrogênio, por exemplo, induz o efeito de *spin splitting* nas bandas de baixa energia [30]. Este fenômeno fornece evidências diretas do ordenamento magnético e altera o perfil do transporte eletrônico do material [26]. Por outro lado, a dopagem com boro causa alterações nas propriedades de transporte, gerando efeitos de filtragem bipolar e retificação de *spin* [26].

Atualmente, avanços promissores na aplicação de ZGNRs dopadas apontam para o desenvolvimento de nanodispositivos spintrônicos de alto desempenho, impulsionados pelas propriedades de transporte quântico excepcionais resultantes da modificação da estrutura de bandas [16, 19, 26, 31]. Contudo, para que o design dessas arquiteturas atinja o nível de previsibilidade exigido pela nanoeletrônica, a literatura atual indica a necessidade de mapear a variação das propriedades intrínsecas das nanofitas em função de sua largura [18, 31]. Artigos recentes [32, 33, 34, 35] revelam que a dimensão transversal da fita não atua como um parâmetro de controle quântico rigoroso. A largura parametriza a magnitude do *band gap* via confinamento quântico e modula a interação de troca inter-bordas, conjuntamente com as perturbações no

potencial cristalino introduzidas pela dopagem substitucional .

Entre as aplicações propostas na literatura recente que se beneficiam desse controle estrutural, destacam-se os dispositivos moleculares capazes de atuar como filtros de *spin* duplo com eficiência unitária, além de diodos e retificadores de *spin* que operam com altas taxas de retificação [26, 36, 37]. Essa assimetria direcional e dependente de *spin* no transporte de carga é fisicamente originada pela quebra de simetria espacial do dispositivo. Tal cenário é tipicamente construído por meio do posicionamento assimétrico dos contatos metálicos ou pela engenharia de perfis de dopagem (como junções p-n em nanoescala), os quais forçam o alinhamento exclusivo de um dos canais de *spin* sob a aplicação de um potencial externo. Adicionalmente, a ocorrência do efeito de resistência diferencial negativa (NDR, do inglês *Negative Differential Resistance*), recorrente sob esse regime de dopagem dupla com boro e nitrogênio, tem se mostrado fundamental para o design de circuitos lógicos [38]. O efeito NDR manifesta-se predominantemente em janelas de tensão específicas, nas quais o aumento do campo elétrico externo provoca um desalinhamento entre os estados condutores dos eletrodos e as ressonâncias moleculares da região central espalhadora, suprimindo a probabilidade de tunelamento. Este fenômeno viabiliza a implementação osciladores de alta frequência, células de memória de acesso aleatório e comutadores rápidos [39, 40].

Diante do exposto, o objetivo geral desta pesquisa foi estabelecer correlações entre geometria, dopagem e propriedades eletrônicas e ópticas de nanofitas de grafeno com borda zigue-zague. Realizamos uma investigação teórica sistemática, mediante simulações *ab initio*, da estabilidade energética, da estrutura eletrônica e da resposta óptica de ZGNRs puras e dopadas substitucionalmente nas bordas com átomos de nitrogênio ou boro. Como objetivos específicos, estabeleceram-se: (i) determinar as energias de formação e de coesão em função da largura n , distinguindo os custos termodinâmicos e mecanismos de estabilidade associados a cada espécie química; (ii) analisar o impacto do confinamento lateral nas relações de dispersão e na modulação do *band gap* eletrônico, justificando a importância e a necessidade do uso de funcionais híbridos (como o HSE06) para mitigar o erro de autointeração associado ao PBE e aproximar as previsões quantitativas de resultados experimentais disponíveis; (iii) mapear os estados localizados e magnéticos induzidos pelas impurezas, correlacionando a simetria orbital (p_x versus p_z) com os fenômenos de localização e quebra de degenerescência (*spin splitting*); e (iv) avaliar a evolução do *band gap* óptico, estimado no âmbito da aproximação da partícula independente, identificando o limite dimensional em que as manifestações ópticas da borda perdem relevância macroscópica

em favor da matriz do grafeno central.

Para cumprir os objetivos propostos, a presente tese está assim estruturada: a seção 2 apresenta as bases do formalismo quântico de muitos corpos, da DFT e da Física das nanofitas. A seção 3 detalha a modelagem geométrica e a metodologia dos cálculos *ab initio*. Na seção 4, discute-se a estabilidade estrutural termodinâmica dos sistemas propostos. A seção 5 apresenta a evolução da estrutura eletrônica, revelando a natureza dos estados localizados. A seção 6 concentra-se nas respostas macroscópicas induzidas pela radiação e nos parâmetros do gap óptico. Por fim, a seção 7 consolida as considerações finais do estudo e lança perspectivas para pesquisas futuras. No Apêndice A são apresentadas tabelas e gráficos que suplementam a discussão realizada nas seções 4, 5 e 6.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A descrição das propriedades fundamentais da matéria em escala atômica representa um dos principais avanços da física moderna. O tratamento rigoroso da interação entre elétrons e núcleos está no coração dos cálculos de primeiros princípios (*ab initio*, do latim *desde o início*), que se caracterizam por descrever os sistemas de interesse partindo das equações fundamentais da mecânica quântica, com baixa dependência de parâmetros ajustáveis ou dados experimentais. Esta abordagem se diferencia de métodos fenomenológicos ou semi-empíricos, nos quais a complexidade da interação de muitos corpos é simplificada em favor da eficiência computacional [41].

Uma vez que o tratamento *ab initio* completo, via solução direta da equação de Schrödinger para sistemas de muitos corpos, esbarra na barreira do alto custo computacional [42], a DFT se estabeleceu como a abordagem teórica que permite uma boa descrição sem sacrificar o rigor fundamental. Ao estabelecer uma ligação unívoca entre a densidade eletrônica de estado fundamental e as propriedades do sistema, a DFT torna-se uma ferramenta amplamente usada para investigar a física de materiais.

Em posse da densidade eletrônica do estado fundamental, o acesso à estrutura eletrônica do sistema permite a determinação de inúmeras propriedades de equilíbrio: relações de dispersão, estruturas de bandas, *band gaps* [43]. Além destas, a resposta dos sistemas à radiação eletromagnética pode ser obtida por métodos perturbativos, que descrevem a transição entre estados ocupados e desocupados, como a teoria de perturbação dependente do tempo e a consequente regra de ouro de Fermi. Esta abordagem fornece a base para o cálculo da função dielétrica complexa, que dá acesso a todas as propriedades ópticas dos sistemas de interesse.

Nas seções subsequentes, abordaremos com um pouco mais de detalhes os temas aqui introduzidos. Iniciaremos pela descrição de sistemas de muitos corpos, as aproximações que desacoplam os movimentos nuclear e eletrônico, passando pelos formalismos de Hohenberg-Kohn e Kohn-Sham, e finalmente avançando para o tratamento das propriedades ópticas.

2.1 Fundamentos da teoria de muitos corpos

A descrição via primeiros princípios do estado fundamental de uma molécula, ou um sólido, inicia-se, invariavelmente, na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. Se o sistema de interesse for composto por N elétrons e M núcleos atômicos, então o

Hamiltoniano para tal sistema é expresso, em unidades atômicas, como:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M \frac{\hat{P}_A^2}{2M_A} + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right], \quad (2.1)$$

em que $\hat{p}_i$ é o operador momento linear para o elétron i , $\hat{P}_A$ é o operador momento linear para o núcleo A , M_A é a massa do núcleo de número atômico Z_A , $\vec{r}_i$ é a coordenada espacial do elétron i , $\vec{R}_A$ é a coordenada espacial do núcleo A . Nesta expressão, os termos representam, respectivamente: a energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a repulsão elétron-elétron, a repulsão núcleo-núcleo e a atração eletrostática elétron-núcleo.

A natureza interdependente dos termos de interação eletrostática torna a função de onda total Ψ do autoestado de energia $\mathcal{E}$, solução da equação de Schrödinger

$$\mathcal{H} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \mathcal{E} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (2.2)$$

um objeto de complexidade matemática intratável de forma analítica e de alto custo computacional para sistemas reais [44]. Entretanto, algumas aproximações, descritas a seguir, podem ser adotadas, tornando a equação de Schrödinger para o Hamiltoniano (2.1) numericamente tratável.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Descrita em 1927, por Max Born e Robert Oppenheimer, esta aproximação consiste em expandir o Hamiltoniano (2.1) em potências da razão κ entre as massas do elétron m_e e de um valor médio $\mathcal{M}$ associado às massas dos núcleos [45]. A gigantesca diferença entre esses valores¹ implica em uma solução em série da função de onda (2.2), com o Hamiltoniano (2.1) expandido em termos de κ , com uma clara hierarquia de movimentos: primeiro o movimento eletrônico, em seguida a vibração nuclear e por fim as rotações.

Essa abordagem fundamenta o desacoplamento do movimento rápido dos elétrons do movimento lento dos núcleos, de forma que a função de onda total do sistema pode ser separada em dois termos:

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \times \Psi(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) \quad (2.3)$$

Nesse contexto, resolve-se a equação de Schrödinger para os elétrons, tratando os núcleos como partículas fixas (onde o hamiltoniano eletrônico considera a repulsão nuclear apenas como

¹ Para o átomo de hidrogênio, por exemplo, $m_e/\mathcal{M} \simeq 1/1.836$, e quanto maior o Z do núcleo em questão, menor tende a ser esta razão.

um termo aditivo constante). O resultado desse cálculo define uma hipersuperfície de energia potencial, sobre a qual os núcleos vibram e giram.

A geometria otimizada do sistema é então obtida pela minimização das forças resultantes em cada núcleo, buscando-se o ponto de menor energia nessa hipersuperfície. Embora muito mais simples que o problema completo, a resolução da equação de Schrödinger para os elétrons ainda é um problema complexo e diversos métodos foram desenvolvidos com esse objetivo.

2.1.2 Método Hartree-Fock

O Método Hartree-Fock (MHF) surgiu como a primeira tentativa sólida de resolver o problema eletrônico [46]. Este método estabelece o conceito de elétrons movendo-se sob um potencial efetivo gerado pelas demais partículas do sistema. A proposta inicial foi dada por Hartree e descrevia a função de onda multieletrônica como um produto simples de orbitais monoelétrônicos ortogonais (orbitais espaciais $\phi(\vec{r})$)[47]

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}_i). \quad (2.4)$$

Entretanto, essa formulação original negligenciava propriedades intrínsecas dos férmions, como a inclusão de coordenadas de spin e o respeito aos princípios de simetria. Para sanar tais lacunas e satisfazer o princípio de exclusão de Pauli, Fock [48] e Slater [49] introduziram a representação da função de onda por uma combinação linear de spin-orbitais² hoje conhecida como determinante de Slater.

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

Escrita nessa forma, a função de onda multieletrônica $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ apresenta, por construção, a antissimetria necessária ao sistema: ela inverte seu sinal quando dois elétrons são permutados e se anula quando dois elétrons ocupam o mesmo estado quântico.

Essa abordagem transforma a interação eletrônica instantânea em um problema de campo médio, no qual o determinante de Slater serve como a base variacional para a busca dos orbitais

² Um *spin* orbital é o produto de um orbital espacial ϕ por uma função de α ou β de acordo com a natureza *up* ou *down* do *spin* que se deseja associar ao *spin*-orbital

$\phi_i(\vec{r}_i)$ que descrevem o estado fundamental. Estes orbitais são as soluções da equação [44]

$$\hat{h}_i \phi_a(\vec{r}_i) + \sum_{j=1}^N \{ \hat{J}_j(\vec{r}_i) - \hat{K}_j(\vec{r}_i) \} \phi_a(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^N \lambda_{ja} \phi_j(\vec{r}_i), \quad (2.6)$$

em que:

$$\hat{h}_i = \frac{\hat{p}_i^2}{2} - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.7)$$

é o operador de caroço,

$$\hat{J}_s(\vec{r}_i) \phi_a(\vec{r}_i) = \left\langle \phi_s(\vec{r}_j) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_s(\vec{r}_j) \right\rangle \phi_a(\vec{r}_i) \quad (2.8)$$

é o operador de Coulomb e

$$\hat{K}_s(\vec{r}_i) \phi_a(\vec{r}_i) = \left\langle \phi_s(\vec{r}_j) \left| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right| \phi_a(\vec{r}_j) \right\rangle \phi_s(\vec{r}_i) \quad (2.9)$$

é o operador de troca. Não há um operador diretamente vinculado ao movimento correlacionado dos elétrons para evitar a repulsão mútua, justificando a elaboração de diversos métodos que partem do MHF para determinar a energia associada a este momento: a energia de correlação eletrônica. Estes métodos são conhecidos como pós-Hartree-Fock³ [50] e oferecem uma rota para recuperar a energia de correlação. Entretanto, seu custo computacional escala drasticamente com a dimensão do sistema, tornando-os frequentemente inviáveis para o estudo de sólidos e nanoestruturas complexas. Antes de discutirmos uma alternativa robusta para incluir efeitos de correlação em sistemas de estado sólido, é fundamental estabelecer como a natureza geométrica ordenada do material simplifica o problema de muitos corpos. Para sistemas cristalinos, a simetria translacional da rede impõe condições de contorno específicas às funções de onda eletrônicas, permitindo uma descrição matemática elegante e simplificada no espaço recíproco.

2.2 Fundamentos da teoria de sólidos cristalinos

A transição do tratamento de sistemas moleculares para a descrição de cristalinos, que apresentam periodicidade estrutural, exige a incorporação formal da simetria translacional ao Hamiltoniano eletrônico. Em sistemas onde o arranjo atômico se repete, a complexidade da interação eletrônica pode ser simplificada mediante o uso de ferramentas matemáticas que exploram a regularidade espacial da rede de Bravais. Nesse contexto, a representação do sistema no espaço recíproco torna-se o caminho fundamental para a determinação da estrutura de bandas e da consequente resposta óptica do material à radiação eletromagnética.

³ Como exemplos temos a teoria de perturbação de Møller-Plesset de ordem n (MP n), métodos de *Coupled Cluster* (CC), *Configuration Interaction* (CI), e métodos multiconfiguracionais, como o CASSCF.

2.2.1 Teorema de Bloch

Do ponto de vista estrutural, um cristal é definido pela combinação de uma rede de Bravais e uma base atômica. A rede de Bravais constitui um arranjo infinito de pontos discretos que manifesta a simetria de translação do sistema, onde cada ponto é mapeado por um vetor de translação da rede,

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3, \quad (2.10)$$

em que os coeficientes u_i são inteiros e os vetores $\vec{a}_i$ são denominados vetores primitivos da rede. A estrutura cristalina completa é obtida quando uma base (um grupo de átomos), chamada de célula unitária, é replicada em cada ponto da rede. A célula unitária é a unidade fundamental de volume que, por meio de translações sucessivas ao longo dos vetores $\vec{T}$, preenche integralmente o espaço cristalino sem deixar lacunas ou sobreposições.

Uma consequência física fundamental dessa periodicidade é o teorema de Bloch. Na aproximação de partículas independentes, assume-se que cada elétron se move sob a influência de um potencial efetivo $V(\vec{r})$ que herda a periodicidade da rede, isto é,

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Nestas condições, os orbitais espaciais não são localizados, mas assumem a forma de ondas planas

$$\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.12)$$

moduladas pela função $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, que possui a mesma periodicidade da rede de Bravais do cristal, garantindo que a densidade de probabilidade eletrônica também seja periódica [43]. O índice contínuo $\vec{k}$, chamado de momento cristalino, em (2.12) surge das condições de contorno cíclicas do cristal e atua como um número quântico associado ao momento linear do elétron no espaço recíproco. Já o índice de estado n rotula as diferentes energias associadas ao mesmo momento cristalino.

Em síntese, o teorema de Bloch é uma consequência direta da simetria translacional de um potencial periódico: os autoestados eletrônicos podem ser escritos como uma onda plana modulada por uma função com a periodicidade da rede. Essa propriedade é fundamental para o estudo de sistemas cristalinos porque permite substituir a descrição de um sólido macroscópico, em princípio infinito, por um problema definido na célula unitária, parametrizado pelo momento

cristalino e pelo índice n . A partir desse ponto, a formulação no espaço dos vetores $\vec{k}$ torna-se a representação natural, pois nesse domínio as relações de dispersão são facilmente analisadas, através da estrutura de bandas do cristal.

2.2.2 Espaço recíproco

A descrição da dinâmica eletrônica em cristais é teórica e computacionalmente mais eficiente quando abandonamos o espaço real em favor da sua transformada de Fourier, o chamado espaço recíproco (ou espaço k). Formalmente, se uma rede de Bravais no espaço real é caracterizada pelos vetores de translação definidos em (2.10), então sua rede recíproca é caracterizada pelos vetores $\vec{G}$ que satisfazem a condição de fase [43]

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 1. \quad (2.13)$$

Os vetores primitivos da rede recíproca, $\vec{b}_i$, são obtidos através da relação [43] :

$$\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}. \quad (2.14)$$

As propriedades de transporte e espalhamento eletrônico em meios cristalinos são intrinsecamente vinculadas ao momento cristalino e ao comprimento de onda de de Broglie. Como o espaço recíproco é o par de Fourier da rede real, a periodicidade do potencial cristalino permite a sua expansão em uma série de componentes espectrais discretas, associadas aos vetores da rede recíproca. Essa abordagem simplifica o tratamento da equação de Schrödinger, trocando um problema diferencial por um sistema de equações de autovalores [51]

$$\hat{H}(\vec{k})\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k})\phi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.15)$$

em que $\hat{H}(\vec{k})$ representa o Hamiltoniano no espaço $\vec{k}$ e $\varepsilon_n(\vec{k})$ corresponde aos autovalores de energia para um determinado estado n em cada ponto $\vec{k}$. A resolução desta equação de forma independente para cada vetor de onda no espaço recíproco é o que permite o mapeamento das relações de dispersão e a construção da estrutura de bandas, fundamentais na análise das propriedades de transporte do material.

2.2.3 Primeira zona de Brillouin

Dentre as infinitas células unitárias que podem ser definidas no espaço recíproco, a primeira Zona de Brillouin (ZB) assume um papel central. Geometricamente, ela é definida como a célula

de Wigner-Seitz da rede recíproca. Devido à periodicidade da rede, toda a informação física sobre os estados eletrônicos é redundante fora dos limites da primeira ZB. Qualquer vetor de onda $\vec{k}'$ fora da primeira zona pode ser mapeado de volta para um vetor $\vec{k}$ dentro dela por um vetor de rede recíproca $\vec{G}$, de modo que $\phi_{\vec{k}'=\vec{k}+\vec{G}}(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}(\vec{r})$.

A análise das propriedades de um material utilizando a primeira zona de Brillouin é simplificada pela identificação dos pontos de alta simetria, que correspondem a coordenadas específicas no espaço recíproco ($\vec{k}$) que permanecem invariantes sob as operações de simetria do grupo de pontos da rede cristalina [52, 53]. Os pontos de alta simetria para a rede hexagonal do grafeno, representada na Figura 1, são apresentados na Figura 2a e para uma rede planar quadrada na Figura 2b.

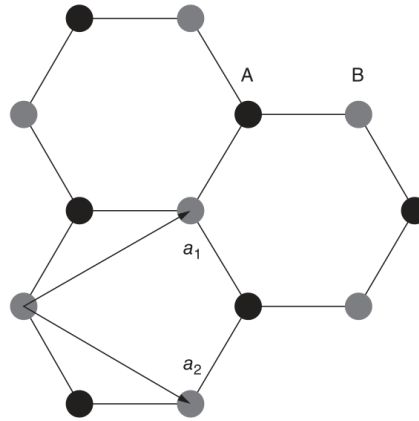


Figura 1 – Representação esquemática da rede cristalina bipartida do grafeno, em que A (em preto) e B (em cinza) representam os átomos de carbono das sub-redes que compõem a rede hexagonal; e a_1 e a_2 os vetores primitivos. Reproduzida de [52]

Em geral, os extremos das bandas de energia são escolhidos para coincidir com pontos de alta simetria, definindo parâmetros fundamentais como o *gap* de energia e as massas efetivas dos portadores de carga. Por essa razão, a estrutura de bandas de um material é convencionalmente representada ao longo de trajetórias que conectam esses pontos [54, 55, 56]. Além disso, no estudo das propriedades ópticas, esses pontos são fundamentais para a determinação das regras de seleção de grupo e para a identificação de singularidades de Van Hove, cujas densidades de estados divergentes dominam as assinaturas de absorção e os picos na função dielétrica do sistema [57].

Em sistemas de baixa dimensionalidade, como as estruturas derivadas do grafeno discutidas adiante nesta tese, a forma da primeira ZB e a dispersão das bandas nas suas bordas são fundamentais na definição de diversas propriedades [58]. Elas determinam se o material

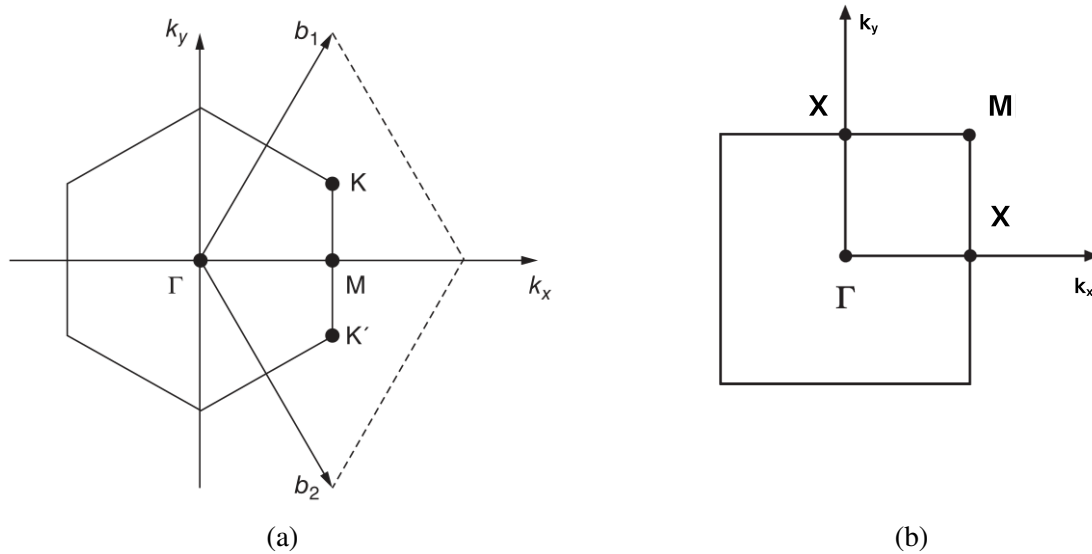


Figura 2 – Pontos de alta simetria, na primeira zona de Brillouin, das redes planares (a) hexagonal do grafeno (reproduzida de [52]) e (b) quadrada (adaptada de [53])

apresentará um *gap* direto (quando não há mudança no momento cristalino) ou indireto (quando há mudança no momento cristalino intermediada por um fônon), além de influenciarem a massa efetiva dos portadores e as propriedades magnéticas resultantes do confinamento quântico.

2.2.4 Estrutura de bandas

A solução da equação (2.15), para um conjunto de pontos $\vec{k}$ ao longo de caminhos que pas-sam por pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin, pode ser graficamente representada por um gráfico bidimensional chamado de estrutura de bandas. Cada banda corresponde a um estado n e representa o comportamento da energia permitida $\varepsilon_n(\vec{k})$ para um elétron em função de seu momento cristalino. A organização dessas bandas e o preenchimento dos estados eletrônicos, governado pela estatística de Fermi-Dirac, determinam o caráter macroscópico do material [43]. Uma representação do comportamento do preenchimento das bandas de energia para alguns tipos de materiais é apresentada na Figura 3, e a estrutura de bandas para o grafeno ao longo do caminho de alta simetria $\Gamma \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow \Gamma$, simulada por Boukhvalov [59], na Figura 4.

Os elétrons de um material ocupam os estados de energia, ou bandas, permitidos, partindo dos níveis mais baixos e respeitando a estatística de Fermi-Dirac e o princípio de exclusão de Pauli. A banda preenchida de maior energia no zero absoluto de temperatura é denominada banda de valência, enquanto a banda subsequente, de menor energia e inicialmente desocupada, é a banda de condução. Quando o nível de Fermi (E_F), definido em função do número total de elétrons e da distribuição de estados, situa-se entre o topo da banda de valência e o fundo da

banda de condução, a região de energias proibidas entre esses pontos é denominada *band gap*. A diferença de energia entre os pontos que definem o *band gap* quantifica a magnitude do *gap*, E_g .

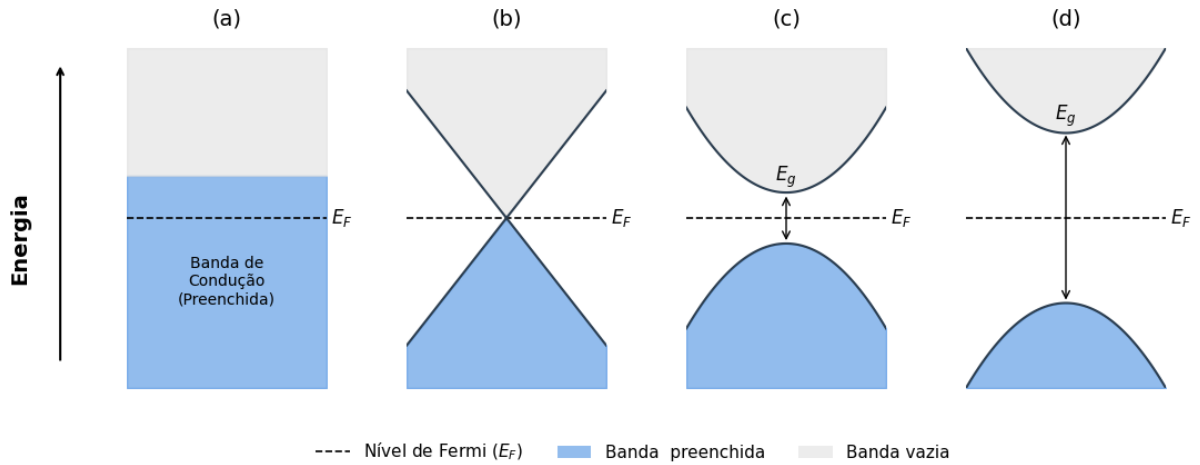


Figura 3 – Representação esquemática das estruturas de bandas para diferentes classes de materiais em relação ao nível de Fermi (E_F), nomeadamente (a) metal, (b) semiconductor de *gap* nulo, (c) semiconductor típico e (d) isolante. A região em azul indica os estados eletrônicos preenchidos e a região em cinza os desocupados.

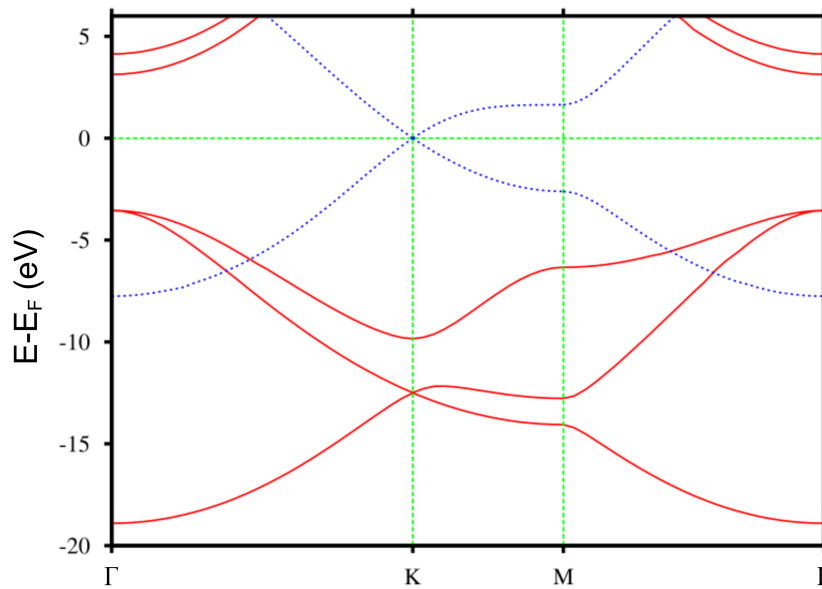


Figura 4 – Estrutura de bandas de uma folha de grafeno (as linhas sólidas em vermelho referem-se a bandas σ , enquanto as pontilhadas em azul referem-se a bandas π). O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada em verde ($E - E_F = 0$). Adaptada de [59].

2.2.5 Densidade de estados

A compreensão do comportamento eletrônico global de um sólido é aprofundada pela introdução da Densidade de estados, do inglês *Density Of States* (DOS), representada por $g(\mathcal{E})$, que quantifica o número de estados eletrônicos disponíveis para ocupação por unidade de energia. A energia de Fermi, em física do estado sólido, é determinada em termos de $g(\mathcal{E})$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\mathcal{E}) f(\mathcal{E}) d\mathcal{E} = N. \quad (2.16)$$

em que N representa o número total de elétrons no sistema e

$$f(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1, & \text{se } \mathcal{E} \leq E_F \\ 0, & \text{se } \mathcal{E} > E_F \end{cases} \quad (2.17)$$

é a função ocupação em $T = 0$. Para além da classificação do carácter metálico ou semicondutor do material, a análise da DOS permite extrair propriedades termodinâmicas e magnéticas. A DOS total, contudo, informa quantos estados existem em cada energia, mas não onde nem em quais orbitais eles residem, informação essencial no estudo de sistemas dopados, em que se deseja isolar a contribuição das impurezas. Duas decomposições da DOS suprem essa necessidade. A Densidade projetada de estados, do inglês *Projected Density Of States* (PDOS) resolve a DOS total no espaço dos orbitais atômicos, projetando-a sobre cada átomo e cada orbital; ela informa, para uma dada energia, de qual átomo e de qual orbital provém este um dado estado, tornando-se indispensável para identificar as contribuições específicas dos sítios de impureza e mapear como estados localizados modulam as propriedades do material. A Densidade local de estados, do inglês *Local Density Of States* (LDOS), por sua vez, resolve a DOS no espaço real: em vez de projetar sobre orbitais, ela mapeia a densidade eletrônica associada a uma dada janela de energia como função da posição $\vec{r}$, revelando a distribuição espacial dos estados. Enquanto a PDOS diz de que orbital um estado é feito, a LDOS mostra em que região ele se concentra, grandeza fundamental para caracterizar estados eletrônicos espacialmente localizados.

2.3 Teoria do funcional da densidade

Diferente dos métodos que buscam extrair informações da função de onda multieletrônica, a teoria do funcional de densidade adota a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, como a variável central para a determinação das propriedades do sistema. Com origem que remonta ao modelo de gás de férmions de Thomas-Fermi [60, 61], a DFT se destaca por seu

custo computacional reduzido em relação a métodos de Hartree-Fock [62, 63], o que simplificou o estudo de sistemas moleculares com muitos elétrons.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Formalmente, a DFT é baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn [64], de 1964:

1. A densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, determina univocamente, a menos de uma constante aditiva, o potencial externo $v(\vec{r})$ e, por consequência, todos os observáveis do estado fundamental⁴.
2. Existe um funcional da densidade, $\mathcal{F}[\rho_0(\vec{r})]$, independente do potencial externo $v(\vec{r})$. Para qualquer potencial externo, o funcional de energia total $E_v[\rho(\vec{r})]$ é minimizado pela densidade eletrônica exata do estado fundamental do sistema.

Como os teoremas de Hohenberg-Kohn provam a existência, mas não fornecem a forma analítica do funcional universal $\mathcal{F}[\rho(\vec{r})]$, a implementação prática da DFT foi viabilizada em 1965 pelo método de Kohn-Sham [65].

2.3.2 Método de Kohn-Sham

O método mapeia o sistema de elétrons interagentes em um sistema hipotético de partículas não interagentes que se movem sob um potencial externo efetivo, $V_{\text{ef}}(\vec{r})$, garantindo que ambos apresentem a mesma densidade eletrônica no estado fundamental. As complexas interações de muitos corpos aqui são concentradas no potencial de troca-correlação, $\mathcal{V}_{xc}(\vec{r})$, derivado do funcional de energia $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, cuja forma exata permanece desconhecida. A densidade eletrônica é obtida por meio de um Campo auto consistente, do inglês *Self-Consistent Field* (SCF): partindo-se de uma densidade inicial (ou ansatz), as equações de Kohn-Sham são resolvidas iterativamente até que a convergência seja alcançada, isto é, até que a diferença entre a densidade de entrada e a de saída seja inferior a uma tolerância pré-definida (ver Figura 5).

Para organizar o vasto conjunto de aproximações desenvolvidas desde a prova original da existência do funcional universal, John Perdew e Karla Schmidt propuseram, em 2001, a metáfora da Escada de Jacó [66], representada na Figura 6. Essa hierarquia descreve cinco degraus que elevam a teoria do mundo de Hartree, a Terra, em direção ao Céu da precisão química exata.

⁴ O potencial externo representa todas as interações diferentes da interação elétron-elétron.

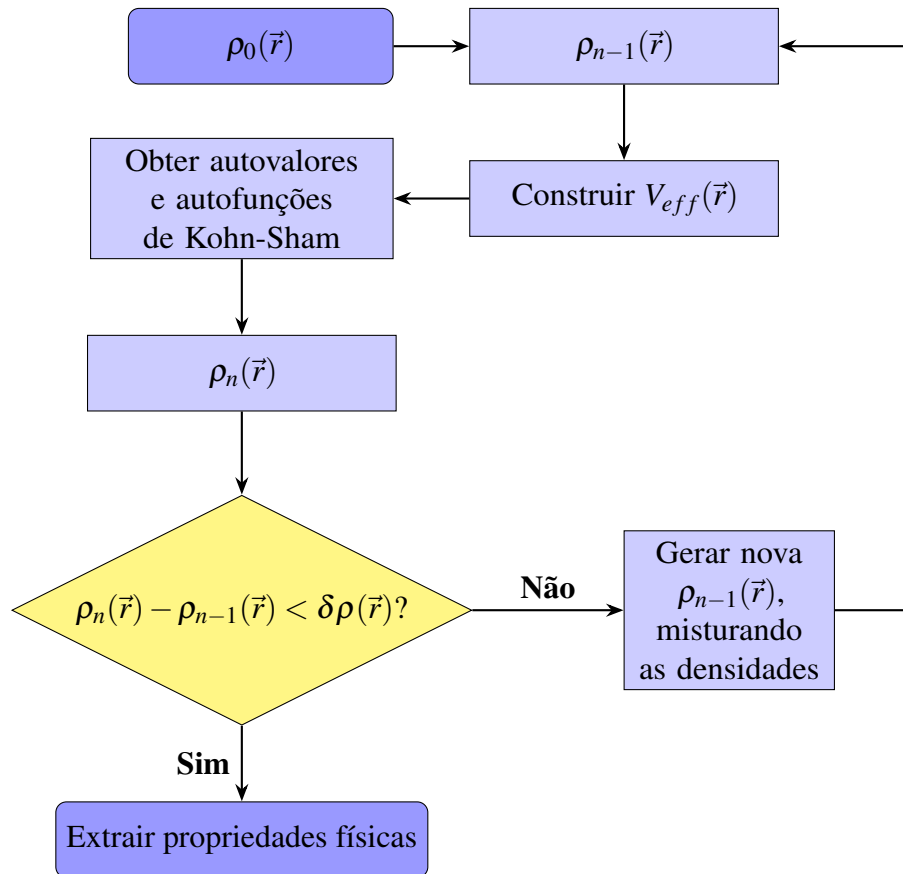


Figura 5 – Fluxograma simplificado do ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.

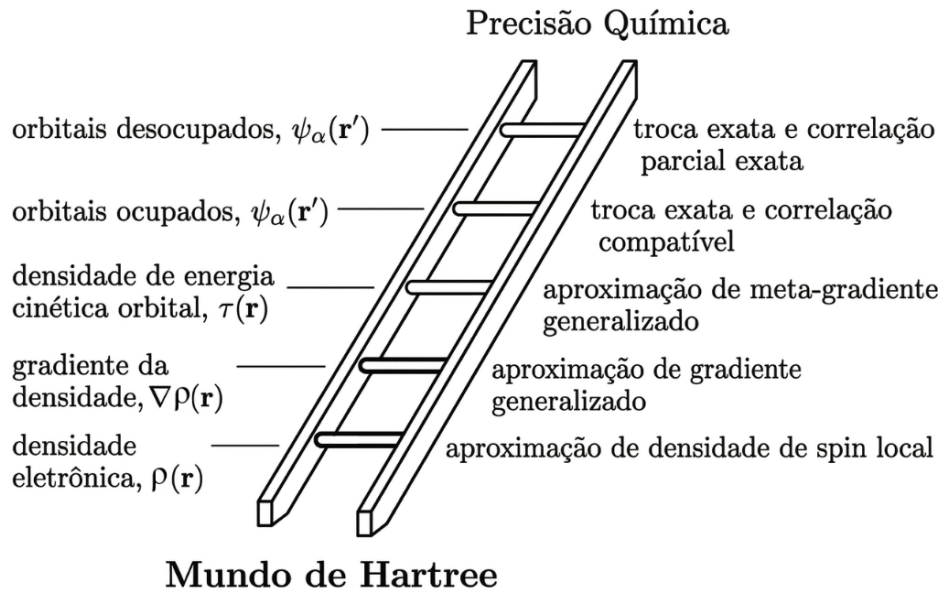


Figura 6 – Escada de Jacó, proposta por John Perdew e Karla Schmidt para descrever a hierarquia de acurácia das aproximações para o funcional de troca e correlação. Adaptado de [66].

Cada degrau sucessivo adiciona novos ingredientes físicos à descrição do funcional $\mathcal{V}_{xc}(\vec{r})$.

2.3.2.1 Aproximação de Densidade Local

A Aproximação de densidade local, do inglês *Local Density Approximation* (LDA) é o degrau mais básico e fundamenta-se no modelo do gás de elétrons uniforme, onde assumimos que a energia de troca-correlação em um ponto específico do espaço é idêntica à de um gás de elétrons homogêneo que possui a mesma densidade naquele ponto [67, 68]. A LDA apresenta bons resultados para sistemas nos quais a densidade eletrônica varia lentamente, como metais simples [62], mas falha ao descrever energias de dissociação de moléculas diatômicas [69], sendo pouco utilizada em pesquisa científica de alto desempenho.

2.3.2.2 Aproximação de Gradiente Generalizado

A transição para o segundo degrau, a Aproximação de gradiente generalizado, do inglês *Generalized Gradient Approximation* (GGA), representa um salto qualitativo necessário para o estudo de sistemas com muitos elétrons. Enquanto a LDA se limita à densidade local $\rho(\vec{r})$, a GGA considera a dependência do seu gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$ [70, 71]. Nessa abordagem, o funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ incorpora termos sensíveis às variações espaciais da densidade eletrônica, fornecendo descrições mais precisas para energias de atomização e comprimentos de ligação [70]. No estudo de sistemas cristalinos, o funcional parametrizado por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [71] é até hoje amplamente usado [72, 73], principalmente na determinação de geometrias moleculares aceitavelmente precisas e com baixo custo computacional.

2.3.2.3 Aproximação meta-GGA

Avançando para o terceiro degrau, a meta-GGA refina a descrição orbital ao incorporar novos ingredientes físicos, como a densidade de energia cinética orbital, $\tau(\vec{r})$ e o laplaciano da densidade eletrônica, $\nabla^2\rho(\vec{r})$ [74]. Com isso, esses funcionais superam seus predecessores na descrição de superfícies de energia e constantes de rede em sólidos [75]. Atualmente, o funcional mBJ (*modified Becke-Johnson*) destaca-se como o melhor funcional de densidade disponível para a determinação de band gaps eletrônicos, com acurácia muito próxima à de funcionais híbridos de ponta, mas mantém a vantagem estratégica de exigir um esforço computacional consideravelmente menor por ser um funcional do tipo semilocal [72].

2.3.2.4 Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos ocupam os degraus superiores da escada ao combinarem a energia de troca-correlação da DFT (geralmente GGA) com uma fração da energia de troca exata de Hartree-Fock [75]. A forma mais simples adotada para esta combinação é

$$E_{XC}^{hib} = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (2.18)$$

em que E_X^{HF} é a energia de troca exata de Hartree-Fock, E_X^{GGA} e E_C^{GGA} são, respectivamente, as aproximações das energias de troca e de correlação da GGA. Essa combinação contribui para reduzir efeitos de autointeração, que sistematicamente subestimam o *band gap* de semicondutores e isolantes [32]. O funcional parametrizado por Heyd, Scuseria e Ernzerhof (HSE) [76] é um exemplo bastante utilizado em cálculos de estrutura de bandas em sólidos [72], tendo uma estrutura levemente diferente, por adotar formas distintas para E_x para curto e longo alcance.

2.4 Propriedades ópticas

A descrição da interação da radiação eletromagnética com a matéria é fundamentada na resposta dinâmica dos elétrons ao campo elétrico oscilante incidente. Em um cristal, a resposta macroscópica é codificada na função dielétrica complexa [77, 78]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (2.19)$$

Para obtê-la ao nível microscópico, tratamos o campo eletromagnético externo como uma perturbação dependente do tempo $\hat{H}_{int}(t)$ que atua no hamiltoniano do sistema. Utilizando a teoria de perturbação em primeira ordem, a taxa de transição por unidade de tempo entre um estado inicial ocupado $|v\rangle$ e um estado final desocupado $|c\rangle$ é dada pela Regra de Ouro de Fermi [79]

$$W_{v \rightarrow c} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle c | \hat{H}_{int} | v \rangle|^2 \delta(E_c(\vec{k}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega), \quad (2.20)$$

válida para transições interbandas diretas, isto é, entre $\vec{k}$ iguais. Transições interbandas indiretas, que ocorrem com a emissão de um fônon entre estados com $\vec{k}$ distintos, são possíveis, mas configuram processos de segunda ordem e podem ser desprezados em estudos de escala, como o deste trabalho.

A probabilidade de transição para um ponto $\vec{k}$ é obtida somando (2.20) para todos os estados $|v\rangle$ e $|c\rangle$ [80]. Essa abordagem, que considera que os elétrons transitam entre os estados de

Kohn-Sham sem interagir com os demais, é chamada de Aproximação da partícula independente, do inglês *Independent Particle Approximation* (IPA). A partir desta aproximação, podemos obter a parte imaginária da função dielétrica [79]

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega^2} \sum_{v,c} |\langle c | \hat{H}_{int} | v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (2.21)$$

e a parte real, devido ao princípio da causalidade, pode ser extraída usando as relações de Kramers-Kronig [78]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (2.22)$$

em que $\mathcal{P}$ representa o valor principal de Cauchy. Uma vez determinada a função dielétrica complexa, outras propriedades macroscópicas podem ser calculadas diretamente por relações diretas [77]:

1. Índice de refração complexo

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (2.23)$$

em que a parte real de $\tilde{n}(\omega)$ é o índice de refração $n(\omega)$ e a parte imaginária é o coeficiente de extinção $\kappa(\omega)$;

2. Coeficiente de absorção

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega \varepsilon_2(\omega)}{n(\omega)} \quad (2.24)$$

2.5 Grafeno e estruturas derivadas

O grafeno é um alótropo bidimensional (2D) do carbono, isolado experimentalmente em 2004 [3], no qual os átomos estão organizados em uma rede hexagonal planar. Esta estrutura de favo de mel pode ser descrita matematicamente como uma rede de Bravais triangular com uma base de dois átomos inequivalentes, convencionalmente denominados sítios A e B, que formam duas sub-redes interpenetrantes (Figura 1). Do ponto de vista estrutural e químico, a estabilidade e as propriedades do grafeno derivam da hibridização sp^2 de seus átomos de carbono. Três dos quatro elétrons de valência de cada átomo ocupam os orbitais híbridos ($2s, 2p_x, 2p_y$), formando ligações σ fortemente covalentes com seus vizinhos imediatos. Essas ligações resultam em ângulos de 120° e um comprimento de ligação $C - C$ de aproximadamente $1,42 \text{ \AA}$. O quarto elétron de valência ocupa o orbital p_z , que se orienta perpendicularmente ao plano da rede. A sobreposição desses orbitais p_z em toda a extensão do material dá origem a um sistema de orbitais

π (ligante) e π^* (antiligante) deslocalizados [52]. São essas bandas que dominam as propriedades eletrônicas de baixa energia e conferem ao grafeno um conjunto excepcional de propriedades: alta mobilidade de portadores, dispersão linear de energia (comportamento de férmions de Dirac sem massa), transporte balístico e manifestação do efeito Hall quântico anômalo [81, 4, 5].

A particularidade eletrônica do grafeno reside na simetria de suas sub-redes A e B. A degenerescência entre essas sub-redes faz com que as bandas π e π^* se toquem linearmente nos pontos K e K' da primeira ZB. Na vizinhança desses pontos, conhecidos como pontos de Dirac, a relação de dispersão de energia deixa de ser parabólica (como em semicondutores convencionais) e torna-se linear. Entretanto, o fato de o *band gap* ser nulo (caráter semimetálico) limita a aplicação do grafeno puro em dispositivos de chaveamento lógico, que requerem um caráter semicondutor [6].

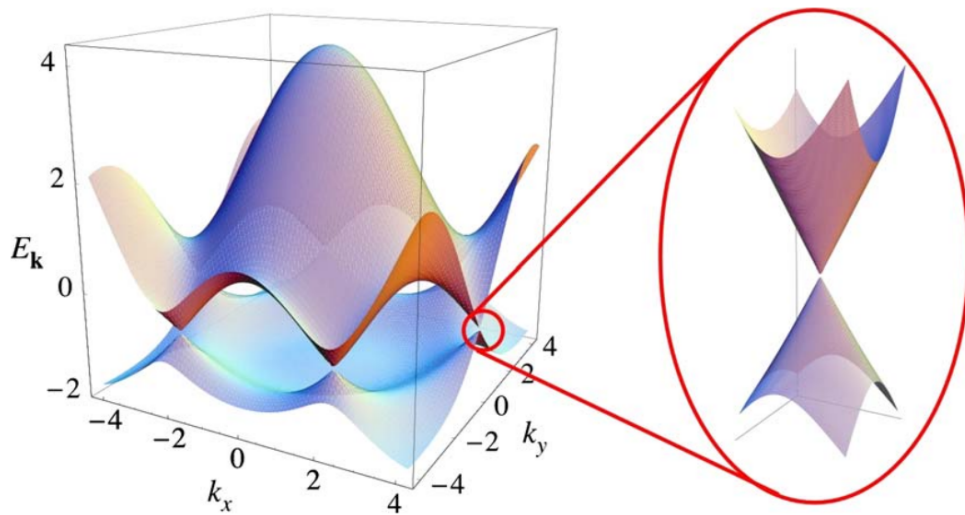


Figura 7 – Dispersão eletrônica da rede hexagonal do grafeno, destacando o cone de Dirac nas vizinhanças dos pontos K e K' . Reproduzida de [1]

Essa limitação é o que motiva as proposições de diversas estruturas derivadas do grafeno, como as nanofitas de grafeno. Para contornar essa restrição, a estratégia mais utilizada é a redução de sua dimensionalidade para o limite quasi-unidimensional, dando origem às nanofitas de grafeno (GNRs) [27, 31]. A Figura 8 representa dois tipos de GNRs que podem ser obtidos da folha de grafeno bidimensional. A transição do regime 2D para o 1D impõe o confinamento lateral dos elétrons e a consequente quantização do vetor de onda transversal. Esse fenômeno fragmenta o espectro contínuo em sub-bandas discretas, fazendo surgir picos na densidade de estados, as chamadas singularidades de Van Hove [19, 52, 82]. A largura da fita, parametrizada pelo índice inteiro n , atua como um grau de liberdade estrutural nesse regime. A geometria das bordas

dessas nanofitas define suas propriedades físicas fundamentais, classificando-as em diversas categorias. Diferentemente das Nanofitas de grafeno com borda *armchair*, do inglês *Armchair Graphene Nanoribbons* (AGNRs), as ZGNRs possuem estados eletrônicos altamente localizados (*flat bands*) próximos do nível de Fermi (e nesse caso específico, localizados nas bordas das nanofitas), induzindo instabilidades magnéticas únicas [13, 30]. No estado fundamental, essas fitas tendem a uma configuração de alinhamento antiferromagnético (AFM) de *spin* entre bordas opostas [83].

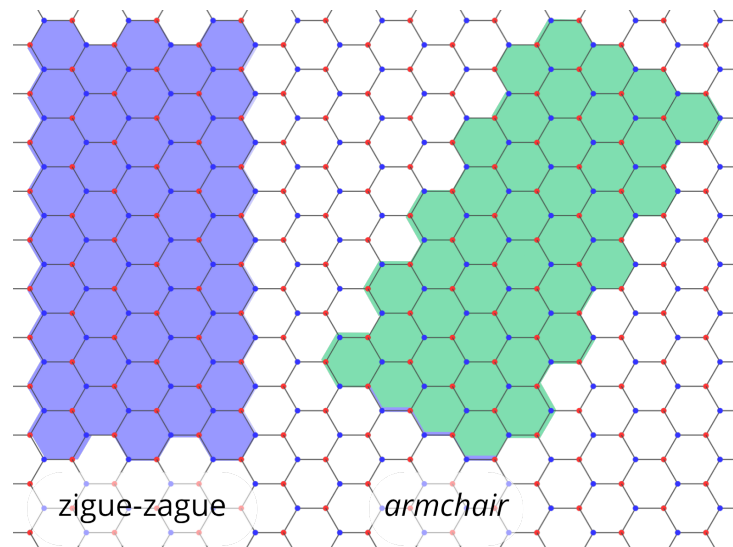


Figura 8 – Rede hexagonal do grafeno destacando a formação de nanofitas a partir de cortes em direções cristalográficas específicas. A região em azul representa uma configuração, que ao ser isolada, resulta em uma nanofita com borda zigue-zague, enquanto a região em verde exemplifica uma configuração, que ao ser isolada, resulta em uma nanofita com borda do tipo *armchair*. Os pontos vermelhos e azuis diferenciam os átomos de carbono pertencentes a sub-redes distintas.

Contudo, a instabilidade termodinâmica e a alta reatividade das bordas zigue-zague puras exigem processos de passivação para minimizar a energia de borda e estabilizar o sistema [24, 25, 28]. Como estratégia viável, a dopagem substitucional nas bordas com átomos de nitrogênio ou boro atua como um mecanismo de modulação de suas propriedades intrínsecas [1]. A substituição atômica afeta diretamente a reconfiguração dirigida do acoplamento eletrônico e magnético do sistema. Do ponto de vista teórico, a perturbação no potencial cristalino modifica as interações de troca locais, com a natureza da localização eletrônica fortemente dependente das contribuições orbitais sp^2 no plano induzidas pelo dopante [81, 84, 85]. Diferentes dopantes quebram a simetria de maneiras distintas. Adicionalmente, as perturbações eletrônicas nas bordas e a fragmentação do espectro em singularidades de Van Hove governam as regras de seleção de

transições dipolares do material [86, 87].

2.5.1 Confinamento quântico lateral

A transição da folha bidimensional de grafeno para a nanofita quasi-unidimensional impõe condições de contorno à função de onda eletrônica na direção transversal. Enquanto o momento cristalino $k_{\parallel}$, paralelo ao eixo da fita, permanece um bom número quântico contínuo, a componente transversal $k_{\perp}$ deixa de variar continuamente e passa a assumir um conjunto discreto de valores, espaçados aproximadamente por π/W , em que W é a largura efetiva da nanofita [88]. Como consequência, a dispersão bidimensional do grafeno é fragmentada em uma família de sub-bandas unidimensionais $\mathcal{E}_n(k_{\parallel})$, e os extremos de cada sub-banda dão origem às singularidades de Van Hove: divergências do tipo $g(\mathcal{E}) \propto 1/\sqrt{\mathcal{E}}$ na densidade de estados, características de sistemas 1D [52, 82]. Na vizinhança dos pontos de Dirac, em que a dispersão do grafeno é linear ($\mathcal{E} \simeq \hbar v_F |\vec{k}|$), a separação energética entre sub-bandas consecutivas escala como $\Delta \mathcal{E} \sim \hbar v_F \pi/W$. Disso decorre a assinatura mais geral do confinamento lateral em ZGNRs: a abertura de um *band gap* cuja magnitude decai de forma aproximadamente inversa com a largura, $E_g \propto 1/W \propto 1/n$, tendendo assintoticamente ao limite de *gap* nulo do grafeno bidimensional à medida que $n \rightarrow \infty$ [9, 10, 33].

Nas ZGNRs, contudo, o confinamento atua em conjunto com um ingrediente adicional, ausente nas AGNRs: a geometria zigue-zague das bordas sustenta estados eletrônicos altamente localizados, que se manifestam como bandas quase planas (*flat bands*) nas proximidades do nível de Fermi [2, 14]. A baixa dispersão dessas bandas implica uma densidade de estados elevada em E_F , condição que torna o sistema eletronicamente instável frente à polarização de *spin*, em um mecanismo análogo ao critério de Stoner [89]. A interação de troca resolve essa instabilidade ordenando ferromagneticamente os momentos magnéticos ao longo de cada borda, enquanto o acoplamento entre bordas opostas, mediado pela rede π da porção central, favorece o AFM entre elas [10, 14, 15].

Esse ordenamento AFM introduz um potencial alternado entre as sub-redes A e B, quebrando a degenerescência que, no grafeno, protege o cruzamento das bandas π e π^* : abre-se, assim, um *gap* de origem magnética. Como a intensidade do acoplamento inter-bordas decai com a separação entre elas, a magnitude desse *gap* também decresce monotonamente com o alargamento da fita, de modo que confinamento geométrico e ordenamento magnético atuam de juntos na definição de $E_g(n)$. É sobre esse estado magnético e geometricamente sintonizável que

a dopagem substitucional de borda investigada nesta tese atua. A dopagem perturba localmente o potencial cristalino e a interação de troca das bordas, deslocando, desdobrando ou localizando os estados impostos pelo confinamento. Os efeitos da combinação desses dois mecanismos são discutidos nas análises apresentadas nas seções 4, 5 e 6.

3 METODOLOGIA

Esta seção detalha os sistemas físicos investigados neste trabalho e os procedimentos computacionais empregados para a obtenção das propriedades físicas¹. A abordagem adotada toma como ponto de partida a DFT, usada para descrever o estado fundamental das nanofitas estudadas, sua estabilidade energética, configuração de *spin* e comportamento do band gap, todas estas em função da largura. Para descrever as propriedades ópticas, em primeira aproximação, adotamos a IPA.

3.1 Sistemas Estudados

Os sistemas estudados são modelados inicialmente como nanofitas de grafenos com borda do tipo zigue-zague (ZGNRs), em que os carbonos das bordas são passivados com hidrogênio (H) para garantir a estabilidade das ligações σ pendentes. A largura da estrutura é parametrizada pelo índice inteiro n , que define o número de cadeias de carbono zigue-zague dispostas na direção transversal da fita. Nesta tese, a investigação abrange uma variação de $n = 2$ a $n = 16$, permitindo o mapeamento sistemático das propriedades eletrônicas e de estabilidade em função da dimensão transversal.

Para a modulação das propriedades dos sistemas, empregamos a dopagem substitucional nas bordas da fita com átomos de Nitrogênio (N) e Boro (B). A dopagem seguiu os critérios de periodicidade e simetria:

1. Substituição integral de grupos C-H das bordas originais por átomos dopantes (N ou B), os quais passam a ocupar sítios substitucionais na rede hexagonal;
2. Introdução assimétrica de impurezas em ambas as bordas, com os dopantes separados por cinco átomos de carbono ao longo da direção longitudinal da supercélula;
3. Posicionamento dos dopantes visando maximizar a separação espacial entre os dopantes de bordas opostas dentro da célula unitária, mitigando interações espúrias de curto alcance.

A periodicidade escolhida reproduz o padrão de incorporação da N-6-ZGNR sintetizada e caracterizada experimentalmente por Blackwell e colaboradores [30], garantindo que a densidade de dopagem modelada corresponda a uma configuração de viabilidade experimental já demonstrada. Os átomos de N ou B ocupam posições substitucionais, enquanto a passivação com hidrogênio

¹ Uma versão sintetizada dos principais parâmetros usados é apresentada no Apêndice B.

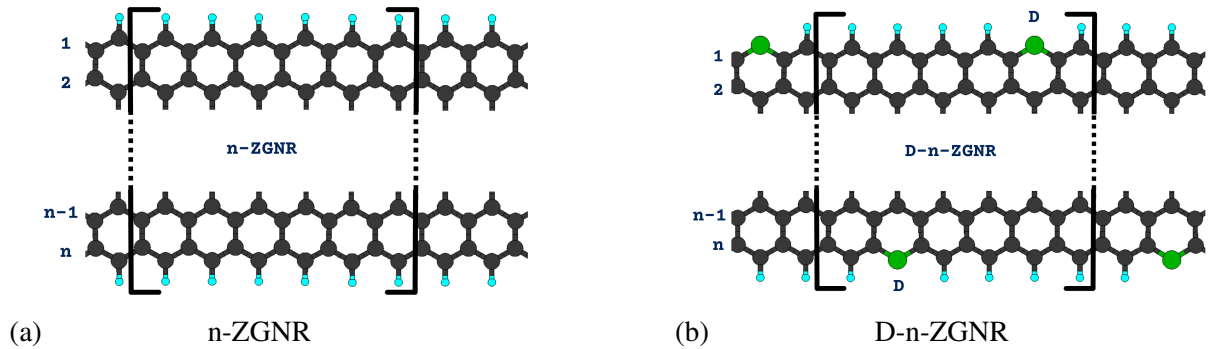


Figura 9 – Células unitárias (destacadas entre parênteses) para (a) nanofitas de grafeno com borda zigzag puras, n-ZGNR, e (b) nanofitas de grafeno com borda zigzag dopadas, D-n-ZGNR. Os átomos de hidrogênio estão representados em azul, os átomos de carbono em cinza e os átomos dopantes (N ou B) em verde. Reproduzido de [90].

permanece restrita aos átomos de carbono remanescentes. Ao longo deste trabalho, uma nanofita dopada com um átomo do tipo D (dopante) e de largura n foi denominada D-n-ZGNR. A Figura 9 representa as células unitárias das nanofitas puras e dopadas.

A escolha das ZGNRs como sistema central é motivada pela natureza de seus estados de borda, que exibem polarização de spin robusta, com potencial de aplicação em optoeletrônica. A introdução de dopantes como N e B é fundamental devido às suas naturezas químicas distintas: o Nitrogênio atua como doador de elétrons, enquanto o Boro atua como aceitador. Essas características permitem a quebra da simetria de *spin* na estrutura de bandas e a sintonização do *band gap*. Recentemente, a relevância desse tipo de sistema foi corroborada experimentalmente por Blackwell e colaboradores [30], que demonstraram que a dopagem em N-6-ZGNR consegue estabilizar termodinamicamente os estados de borda. Esse estudo revelou ainda um gigantesco *spin splitting* em bandas planas associadas aos pares isolados do N, induzido pelo campo de troca dos estados de borda ferromagnéticos. Tais achados sublinham o potencial das ZGNRs dopadas para a integração funcional em dispositivos de lógica de *spin* e arquiteturas nanoeletrônicas avançadas.

3.2 Implementação computacional

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando o pacote *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms* (SIESTA), na sua versão 4.1.5 [91]. As etapas de otimização de geometria e de obtenção das propriedades eletrônicas e ópticas foram realizadas de forma independente, com as seguintes características:

1. Na relaxação estrutural, utilizou-se PBE [71], a partir das posições análogas a uma folha

de grafeno (com leves deslocamentos na direção z para não forçar o comportamento 2D nas nanofitas);

2. As propriedades eletrônicas foram obtidas usando dois funcionais diferentes: o PBE e o HSE, mais especificamente a versão HSE06 [92]

A principal distinção do HSE06 reside na partição do potencial de Coulomb em componentes de curto alcance, *short-range* – SR e longo alcance, *long-range* – LR através da função erro

$$\frac{1}{r} = \underbrace{\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r}}_{SR} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r)}{r}}_{LR} \quad (3.1)$$

em que

$$\text{erf}(\omega r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\omega r} e^{-t^2} dt \quad (3.2)$$

é a função erro e

$$\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r) \quad (3.3)$$

é a função erro complementar. Nestas expressões, ω representa o parâmetro de blindagem (*screening parameter*), que define a zona de transição entre os regimes de curto e longo alcance. O valor padrão adotado para o funcional HSE06 é $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1}$. A energia de troca e correlação

$$E_{XC}^{HSE06} = aE_X^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE}, \quad (3.4)$$

é construída integrando uma fração de troca exata de Hartree-Fock (E_X^{HF}) apenas no termo de curto alcance, enquanto o componente de longo alcance e a correlação são descritos integralmente pelo PBE. Em (3.4) a é o coeficiente de mistura (*mixing coefficient*), cujo valor padrão no HSE06 é $a = 0.25$ e representa a fração da energia de troca de Hartree-Fock $E_X^{HF,SR}(\omega)$ incorporada no curto alcance; $E_X^{PBE,SR}(\omega)$ e $E_X^{PBE,LR}(\omega)$ são as componentes de curto e longo alcance da energia de troca do funcional PBE; e E_C^{PBE} é a energia de correlação, tratada inteiramente pelo funcional PBE, sem blindagem.

Para descrever as interações elétron-núcleo, foram utilizados pseudopotenciais não locais de norma conservada, seguindo o esquema de Troullier-Martins [93]. A não localidade destes pseudopotenciais permite que o potencial sentido pelos elétrons dependa do momento angular e é crucial para descrever sistemas em que orbitais distintos cumprem papéis diferentes na condução e outras propriedades [94]. Para otimizar o custo computacional, estes pseudopotenciais são construídos na forma fatorada de Kleinman-Bylander [95].

Para expansão da função de onda, o SIESTA utiliza o Método da combinação linear de orbitais atômicos, do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) mediante um conjunto de bases composto por orbitais atômicos numéricos (NAOs) com raio de corte finito. Para este trabalho, adotamos o esquema Double- ζ Polarized (DZP), que apresenta equilíbrio entre acurácia, com duas funções de radiais para cada orbital e adição de funções com momento angular superior ao momento angular de valência dos átomos, e custo computacional, com orbitais estritamente nulos além de um determinado raio, resultando em uma matriz Hamiltoniana esparsa.

A execução das simulações foi segmentada conforme o funcional de troca e correlação empregado: enquanto os cálculos baseados no PBE foram processados integralmente via SIESTA, a aplicação do HSE06 demandou o uso do *Hefei Order-N Packages for Ab initio Simulations* (HONPAS), versão 1.0. Diferente da metodologia padrão do SIESTA para funcionais do tipo GGA, o HONPAS, desenvolvido sobre a arquitetura do SIESTA 3.2, implementa um esquema de conversão de orbitais atômicos numéricos (NAOs) em orbitais atômicos Gaussianos (GTOs) para a obtenção das Integrais de repulsão eletrônica, do inglês *Electron Repulsion Integrals* (ERIs). Essas integrais são computadas especificamente durante o ciclo SCF, no estágio de montagem da matriz Hamiltoniana. A avaliação das ERIs nesta etapa é indispensável para o cálculo do termo de troca de Hartree-Fock, componente que define o funcional HSE06 e permite uma descrição mais acurada do *gap* de energia nas nanofitas. Todos os parâmetros de controle internos do HONPAS foram preservados em seus valores padrão para garantir a consistência e a reprodutibilidade dos dados obtidos.

3.2.1 Parâmetros de controle

Todas as células unitárias foram construídas no plano xy , com comprimento paralelo ao eixo y e largura paralela ao eixo x . As condições periódicas de contorno simulam nanofitas de comprimento infinito. Para evitar interação espúria entre imagens vizinhas da célula unitária, adicionamos um vácuo de 30 Å na direção z e na direção x . Esta precaução garante que o sistema se comporte efetivamente como uma estrutura quasi-unidimensional isolada. Devido ao nosso interesse nos estados de borda *spin*-polarizados, o estado inicial foi configurado para um alinhamento antiferromagnético dos *spin* dos átomos de carbono (passivados com hidrogênio) e dopantes da borda entre as duas bordas opostas.

A otimização de geometria foi realizada com todos os átomos livres para se deslocar em

todos os eixos, usando o funcional PBE. A convergência estrutural foi considerada alcançada quando a força residual máxima entre átomos da rede foi inferior a $0,005 \text{ eV}/\text{\AA}$. Para o cálculo das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, a célula unitária convergida foi fixada. O parâmetro de controle de convergência entre ciclos SCF foi fixado em 10^{-5} eV , com temperatura eletrônica de $T = 300 \text{ K}$.

A integração da zona de Brillouin foi realizada usando uma malha de pontos k seguindo o esquema de Monkhorst-Pack na forma $N_{k_x} \times N_{k_y} \times N_{k_z}$, tomando $N_{k_x} = 1 = N_{k_z}$ e $N_{k_y} = 8$, no cálculo das propriedades eletrônicas, e $N_{k_x} = 10 = N_{k_y}$ e $N_{k_z} = 1$ na etapa de otimização de geometria. Os valores escolhidos para os cálculos das propriedades físicas foram definidos após uma otimização da amostragem de pontos k tomando como parâmetro de controle a magnitude do *band gap* em função de N_{k_y} , uma vez que a natureza quasi-unidimensional das nanofitas já sugere valores unitários para N_{k_x} e N_{k_z} . A precisão da malha de integração no espaço real foi definida por um valor de corte, *mesh cutoff*, de 600 Ry , para garantir uma boa precisão da densidade de carga e do potencial eletrostático.

3.2.2 Otimização de geometria

A determinação da configuração espacial de mínima energia dos sistemas estudados foi obtida usando o PBE. As supercélulas foram construídas ZGNRs puras, com larguras variando de $n = 2$ a $n = 16$. Adotamos a geometria inicial semelhante à do grafeno, com uma distância interatômica $d_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$. Para a passivação das ligações pendentes (*dangling bonds*), posicionamos átomos de hidrogênio a uma distância de $d_{C-H} = 1,1 \text{ \AA}$ dos carbonos da borda, mantendo a mesma coordenada y .

As estruturas dopadas foram geradas a partir das supercélulas não relaxadas das nanofitas puras de mesma largura. A substituição pelo dopante seguiu um critério de máxima separação para isolar os efeitos de cada impureza, de forma que: na borda com menores valores de x , o dopante substituiu segundo grupo C–H em contagem ascendente em y (o grupo com o segundo maior valor da coordenada y); na borda oposta, a substituição ocorreu no segundo grupo C–H em contagem descendente em y (o grupo com o segundo menor valor da coordenada y).

Todos os cálculos foram conduzidos com a polarização de *spin* ativada e o estado inicial foi configurado para induzir um ordenamento antiferromagnético (AFM) entre as bordas, configuração esta que é amplamente discutida como energeticamente favorável em relação ao estado não magnético em ZGNRs [96]. Para tal, os momentos magnéticos dos átomos de carbono da

borda de menor valor de x (ligados aos hidrogênios) foram orientados na direção $+z$, enquanto os carbonos da borda oposta tiveram seus spins iniciais orientados na direção $-z$.

As estruturas foram submetidas a uma otimização individual das posições atômicas e dos vetores de rede. O critério de convergência foi estabelecido para que as forças residuais sobre cada átomo fossem inferiores a 0,005 eV/Å (ver seção 3.2.1 para demais parâmetros de controle ou Apêndice B para uma tabela completa). As coordenadas otimizadas, os vetores de rede e a matriz densidade convergida serviram como ponto de partida para os cálculos subsequentes de estrutura de eletrônica e propriedades ópticas.

3.2.3 Energia de formação

A energia de formação por átomo (E_{form}) é uma medida da viabilidade de síntese e da estabilidade relativa dos sistemas cristalinos e moleculares, baseada em uma abordagem termodinâmica de temperatura nula e na determinação de potenciais químicos apropriados para as espécies atômicas envolvidas na composição do sistema [97]. Expressa como

$$E_{\text{form}} = \frac{E_{\text{tot}} - \sum_i n_i \mu_i}{n_t}, \quad (3.5)$$

em que E_{tot} é a energia total da supercélula no cálculo DFT, n_i representa o número de ligações do tipo i (C–C, C–B, C–N e C–H), μ_i é o respectivo potencial químico teórico e n_t é o número total de átomos na célula unitária, a energia de formação representa a diferença entre a energia total da supercélula e a soma dos potenciais químicos das espécies constituintes.

O potencial químico μ_i é a grandeza que corresponde ao acréscimo de energia livre de Gibbs G por unidade de matéria adicionada do componente i , mantidas todas as outras variáveis de estado do sistema. Matematicamente

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, \{n_j\}_{j \neq i}}, \quad (3.6)$$

em que P é a pressão, T é a temperatura e $\{n_j\}$ é o conjunto das concentrações dos demais componentes do sistema [98]. Em equilíbrio termodinâmico, o potencial químico de uma ligação entre dois elementos X e Y obedece a relação

$$\mu_{X-Y} = \mu_X + \mu_Y. \quad (3.7)$$

Em termos práticos, em simulações de estrutura eletrônica, μ_i é determinado a partir da energia total de sistemas de referência e da relação (3.7). Neste trabalho, adotamos as seguintes referências:

- μ_{C-C} : folha de grafeno, em uma supercélula de 16 átomos (8 pares de ligações C–C) e distância de ligação de $d_{C-C} = 1,437 \text{ \AA}$;
- μ_{B-N} : folha de nitreto de boro hexagonal (hBN), em uma supercélula de 16 átomos (8 pares de ligações B–N) e distância de ligação de $d_{B-N} = 1,445 \text{ \AA}$;
- μ_{N-N} : molécula isolada de N_2 , com comprimento de ligação $d_{N-N} = 1,130 \text{ \AA}$;
- μ_{C-H} : ZGNR dopada com N e largura $n = 6$ (N-6-ZGNR), com a supercélula de 82 átomos (70 C, 10 H e 2 N) obtida no processo de otimização de geometria (ver seção 3.2.2).

A calibração de μ_{C-H} através da N-6-ZGNR é feita tomando a energia de formação dessa estrutura como nula na expressão (3.5). Essa escolha transforma esta estrutura em nossa referência de estabilidade: energias de formações positivas sugerem estruturas menos estáveis que a N-6-ZGNR, enquanto energias negativas sugerem estruturas mais estáveis. Esta escolha fundamenta-se na estabilidade da estrutura confirmada experimentalmente em 2021 [30]. Os valores dos potenciais calculados, para os funcionais PBE e HSE06 constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Potenciais químicos de referência, em eV, calculados usando os funcionais PBE e HSE06

Funcional	μ_{C-C}	μ_{B-N}	μ_{N-N}	μ_{C-H}
PBE	-309,74	-350,19	-540,32	-15,45
HSE06	-308,39	-349,22	-537,35	-15,55

A diferença nos valores encontrados demonstra a sensibilidade dos potenciais químicos à escolha do funcional. Observamos que os valores obtidos via HSE06 apresentam um deslocamento sistemático em relação aos do PBE, o que pode ser atribuído à redução no erro de autointeração provido por este funcional. No entanto, o uso da estrutura N-6-ZGNR como referência permitiu que as tendências de estabilidade relativa fossem comparadas entre os funcionais, reduzindo a atenção aos valores absolutos das energias totais e garantindo a consistência física das tendências observadas.

3.2.4 Energia de Coesão

A estabilidade termodinâmica global de estruturas cristalinas também pode ser avaliada por meio da energia de coesão por átomo, E_{coh} , como definida em [99]

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}} - \sum_i n_i E_i}{n_t}, \quad (3.8)$$

Tabela 2 – Energias totais dos átomos isolados, em eV, calculados usando os funcionais PBE e HSE06

Funcional	H	B	C	N
PBE	-13,48	-70,40	-146,79	-265,29
HSE06	-11,95	-69,42	-143,01	-258,54

em que E_{tot} é a energia total da supercélula no cálculo DFT, n_i é o número de átomos da espécie i ($i = \text{C, H, N, B}$) presentes na supercélula, E_i denota a energia total do átomo isolado para a respectiva espécie, e n_t é o número total de átomos na supercélula. Essa grandeza quantifica a energia necessária para decompor o sistema em seus constituintes atômicos isolados, servindo como um indicador direto da força das ligações químicas na rede [100].

Para garantir a consistência dos resultados, os valores de energia dos átomos isolados foram calculados de forma independente para cada funcional, considerando a configuração de *spin* mais estável para cada átomo isolado, conforme detalhado nos parâmetros de simulação adotados nesta metodologia. Os valores das energias dos átomos isolados calculados são apresentados na Tabela 2. Notamos aqui, novamente, uma pequena diferença nos valores encontrados devido à sensibilidade destes à escolha do funcional.

3.3 Processamento de dados

Após a etapa de relaxação estrutural, as propriedades eletrônicas das nanofitas foram obtidas mediante um cálculo do tipo *single point*, em que o ciclo autoconsistente é executado com a geometria fixa, sem nova otimização estrutural, tomando como ponto de partida as posições atômicas, vetores de rede e matriz densidade da estrutura relaxada. A partir das densidades eletrônicas resultantes desta etapa, as estruturas de bandas, DOS, PDOS e LDOS foram extraídas usando ferramentas próprias fornecidas no pacote SIESTA e representadas graficamente usando o *software* Grace, versão 5.1.25. A magnitude dos *band gaps* foi determinada usando um *script* que varre a estrutura de bandas ao redor do nível de Fermi para encontrar o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, identificando a diferença de energia entre esses pontos. O mesmo *script* identifica se a transição é direta ou indireta, com uma margem de tolerância na variação dos pontos k de $0,003 \text{ \AA}^{-1}$.

As propriedades ópticas foram obtidas em uma malha de $15 \times 15 \times 1$. A adoção de uma amostragem de pontos k densa visou garantir a convergência das propriedades em todas as direções de simulação e permitir que o efeito de aumento de largura não fosse mascarado

pela ausência de pontos k na direção transversal das nanofitas. A radiação incidente foi não polarizada, na direção perpendicular ao plano das nanofitas, com energia variando de 0 eV a 40 eV. A associação da malha mais densa com intervalo de energia incidente mais largo que a região de interesse (próximo ao espectro visível) forneceu uma descrição mais precisa das propriedades ópticas dos sistemas estudados. Por outro lado, variação sistemática da largura das fitas permitiu investigar o comportamento de escala das ZGNRs, avaliando a transição das propriedades de borda dominadas pelo confinamento unidimensional em direção ao regime de estabilidade característico de sistemas bidimensionais.

3.4 Infraestrutura computacional

Para viabilizar a execução dos diversos cálculos descritos nas subseções anteriores, todas as simulações *ab initio* foram executadas em uma infraestrutura computacional dedicada. O processamento demandou a distribuição de tarefas entre três computadores independentes, nomeados internamente como acerola, graviola e tamarindo. A capacidade de armazenamento, a arquitetura dos processadores e a memória RAM instalada em cada máquina foram fatores determinantes e, ao mesmo tempo, limitadores das dimensões dos sistemas estudados. As principais especificações destes computadores são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificações de *hardware* dos servidores utilizados para as simulações.

Especificação	Computadores		
	Acerola	Graviola	Tamarindo
Distribuição Linux	Ubuntu 16.04.6 LTS	Ubuntu 20.04.5 LTS	Ubuntu 24.04.1 LTS
Processador	Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2630 v4 @ 2.20GHz	AMD Ryzen Threadripper 2970WX 24-Core Processor	AMD Ryzen 9 3900X 12-Core Processor
Núcleos	10	24	12
<i>Threads</i> por núcleo	2	2	2
Memória RAM	32 GB	64 GB	32 GB
Armazenamento	1,8 TB HDD	1,9 TB SSD	238 GB SSD
Versão OpenMPI	1.10.2	4.0.3	4.1.6
Compilador GCC	5.4.0	9.4.0	13.3.0

É importante reconhecer que a infraestrutura empregada não constitui um *cluster* de alto desempenho (HPC) dedicado, mas um conjunto heterogêneo de estações de trabalho de uso compartilhado pelo grupo de pesquisa em estrutura eletrônica da UFPB. As discrepâncias nas

versões do OpenMPI e do compilador GCC entre as três máquinas inviabilizam, na prática, a formação de um *cluster* unificado capaz de distribuir um único cálculo entre múltiplos nós: incompatibilidades de ABI entre versões distintas da biblioteca MPI impedem a comunicação direta entre processos hospedados em máquinas diferentes. Cada computador operou, portanto, como um ambiente de computação paralela autocontido, restringindo o paralelismo à memória compartilhada de um único nó. Essa limitação impôs um teto prático ao tamanho máximo dos sistemas tratáveis em um único cálculo e influenciou diretamente a escolha de $n = 16$ como limite superior da série de larguras investigada. Adicionalmente, o armazenamento em disco rígido mecânico (HDD) de Acerola, em contraste com os discos SSD de Graviola e Tamarindo, representa um possível gargalo de entrada e saída nas etapas do ciclo autoconsistente de maior tráfego de dados, em particular durante a montagem da matriz Hamiltoniana com a malha de corte de 600 Ry adotada neste trabalho.

Diante dessas restrições, o fluxo de trabalho adotado buscou explorar a heterogeneidade do parque computacional de forma pragmática. Os cálculos no nível PBE, incluindo a otimização de geometria e a obtenção da estrutura eletrônica neste funcional, e os cálculos HSE06 para as larguras $n < 7$ foram conduzidos nas estações Acerola e Tamarindo, as máquinas de menor capacidade de memória RAM (32 GB) do conjunto. Essa alocação manteve Graviola, a estação com maior RAM disponível, dedicada à parte mais onerosa do estudo: para $n \geq 7$, o custo computacional do funcional HSE06 cresce de forma muito mais acentuada com o tamanho do sistema do que o do PBE, em razão da montagem das integrais de repulsão eletrônica exigida pelo HONPAS, de modo que apenas Graviola mostrou-se capaz de acomodar essas larguras maiores nesse nível de teoria. Como consequência direta dessa divisão, os cálculos HSE06 para $n \geq 7$ tornaram-se, na prática, o gargalo central do cronograma de simulações, processados sequencialmente em uma única máquina, enquanto o restante do mapeamento sistemático, PBE completo e HSE06 para as fitas mais estreitas, pôde avançar em paralelo nas demais estações. Essa abordagem mostrou-se suficiente para viabilizar o mapeamento de quinze larguras, três condições de dopagem e dois funcionais de troca-correlação, mas evidencia, de forma direta, a ausência de acesso direto a centros nacionais de processamento de alto desempenho, como o CENAPAD ou o SDumont/LNCC, cujo uso teria permitido distribuir os cálculos HSE06 das fitas mais largas entre múltiplos nós e mitigar esse gargalo.

Fica evidente que extensões naturais deste trabalho dependerão de capacidade computacional adicional. Em particular, o tratamento das interações de muitos corpos via equação de

Bethe-Salpeter (BSE), proposto na Seção 7 como rota para a obtenção do *gap* óptico excitônico, possui custo computacional que escala de forma ainda mais agressiva com o tamanho do sistema do que o próprio HSE06, tornando inviável sua execução na infraestrutura atual para a maioria das larguras estudadas. Para viabilizar essa extensão, encontra-se em fase inicial uma colaboração com o grupo de desenvolvimento do *software* WanTiBeXOS, da Universidade de Brasília (UnB), especializado na implementação da BSE para nanoestruturas de baixa dimensionalidade, o que deve permitir a continuidade deste estudo sem a necessidade imediata de expansão da infraestrutura computacional local.

3.5 Declaração de integridade e transparência no uso de inteligência artificial

Em conformidade com a Resolução nº 57/2025 do Conselho Superior de Ensino, Pesquisa e Extensão (Consepe) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), declaro nesta seção o uso de sistemas de inteligência artificial (IA) ao longo do desenvolvimento desta tese. Utilizei essas ferramentas exclusivamente como apoio às etapas de ideação, busca e organização da literatura, leitura e síntese, revisão linguística e programação, mantendo em todas as fases o raciocínio humano, a autoria intelectual e o método científico como elementos centrais e insubstituíveis do trabalho. Nenhuma parte do texto final foi reproduzida a partir de conteúdo gerado por essas ferramentas, o que preserva a originalidade da obra e afasta qualquer mascaramento de autoria. Da mesma forma, nenhum dado inédito da pesquisa foi fornecido a qualquer um dos sistemas utilizados.

Cada ferramenta foi empregada para uma finalidade restrita, com seus resultados integralmente conferidos antes de qualquer incorporação ao texto. Utilizei o Google Gemini na correção gramatical da tese e na verificação ortográfica da tradução do resumo para a língua inglesa. Também recorri a essa plataforma, por meio de comandos estruturados, para identificar possíveis inconsistências argumentativas ao longo da discussão. Por fim, empreguei o Gemini na elaboração de scripts em Python para o tratamento dos dados das simulações das nanofitas de grafeno, sem fornecer ao modelo nenhum dado real da pesquisa.

Na revisão bibliográfica, recorri a três plataformas para otimizar o fluxo de trabalho. Utilizei o NotebookLM como apoio à leitura e síntese dos textos, o que agilizou o fichamento e a extração de informações da bibliografia já selecionada. Empreguei o Consensus para buscas primárias de artigos voltados a debates teóricos específicos, e o Research Rabbit para catalogar referências e localizar trabalhos correlacionados aos estudos já identificados manualmente no

portal de periódicos da CAPES. Conferi pessoalmente a exatidão, a coerência metodológica e a adequação de todas as fontes citadas ao longo da pesquisa, e certifico que cada referência listada corresponde a uma obra efetivamente consultada por mim.

4 ESTABILIDADE ENERGÉTICA

Tendo estabelecido a metodologia adotada e os parâmetros computacionais necessários para a simulação *ab initio* das ZGNRs, nosso próximo passo, antes de investigar as propriedades eletrônicas e ópticas destas nanofitas, consistiu na validação de sua estabilidade energética. Dessa forma, esta seção dedica-se à análise da estabilidade termodinâmica e estrutural das ZGNRs puras e dopadas com nitrogênio ou boro. A partir da geometria previamente otimizada, investigamos aqui a resposta da rede cristalina à inserção das impurezas e os consequentes efeitos nas ligações químicas locais. Adicionalmente, avaliamos a evolução das energias de formação e de coesão em função do confinamento lateral (largura n), estabelecendo a base estrutural que sugere a viabilidade destes nanomateriais e fundamenta a exploração de suas propriedades quânticas nas seções subsequentes.

4.1 Análise estrutural

A estabilidade estrutural das GNRs não-hidrogenadas fundamenta-se na robustez da rede sp^2 , cuja integridade é mantida pela força das ligações C – C [5]. Entretanto, as ligações pendentes (*dangling bonds*) das bordas geram estados eletrônicos localizados e elevam a reatividade, exigindo processos de passivação para minimizar a energia de borda e estabilizar o sistema, dentre os quais a passivação com hidrogênio é uma estratégia consolidada na literatura [101, 102, 29]. Por outro lado, a borda destas nanofitas favorece a acomodação de dopantes substitucionais devido à maior flexibilidade para relaxação geométrica e à sensibilidade da estabilidade relativa ao potencial químico do ambiente [30, 103].

Nesse contexto, analisamos as distâncias médias das ligações C-C, C-H, C-B e C-N em todas as nanofitas, buscando identificar as distorções causadas na rede com a substituição do grupo C-H pelo dopante. As distâncias médias encontradas são apresentadas na Figura 10 (os valores calculados são apresentados na Tabela 4 do Apêndice A). Nossa análise revelou padrões de relaxação geométrica atribuídos ao confinamento e à natureza dos sítios de dopagem. Ao compararmos os comprimentos de ligação equivalentes entre os diferentes sistemas, observamos que as ligações C–C são praticamente fixas, com um CV inferior a 0,1%, indicando que o centro das nanofitas preserva sua integridade estrutural independentemente da largura n ou do dopante introduzido. Por outro lado, a dopagem promove distorções locais significativas: enquanto a ligação C–B ($\bar{d}_{C-B} \approx 1,528 \text{ Å}$) apresenta uma elongação de aproximadamente 6,3%

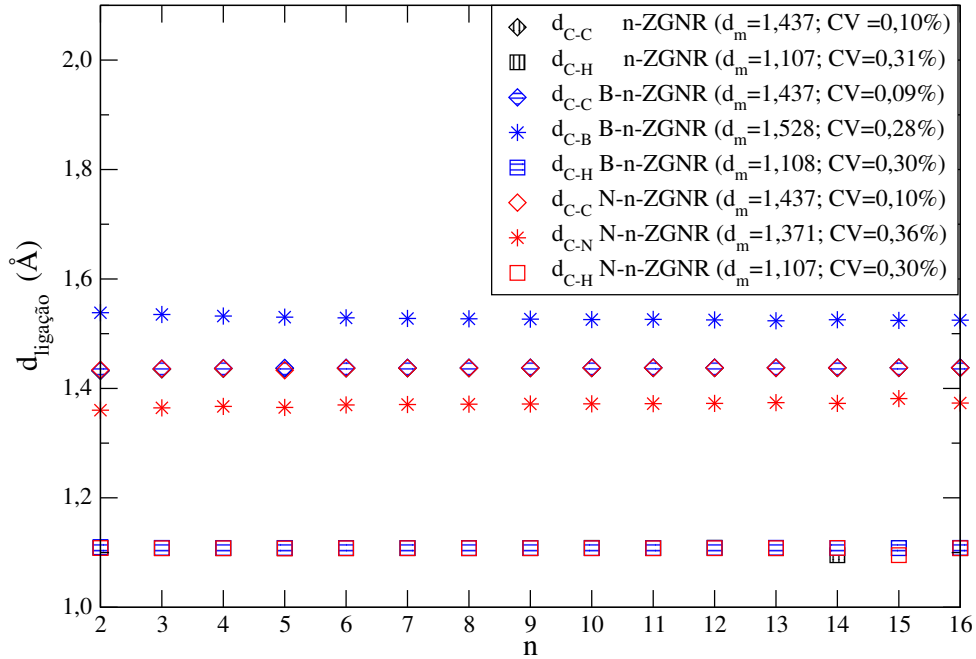


Figura 10 – Distâncias de ligação para n-ZGNR (em preto), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho) e seus correspondentes CV.

em relação à ligação C–C da fita pura ($\bar{d}_{C-C} \approx 1,437$ Å) e a ligação C–N ($\bar{d}_{C-N} \approx 1,371$ Å) exibe uma contração de cerca de 4,6%. Essas variações são consistentes com a diferença nos raios atômicos, sugerindo que o B induz uma tensão de tração local, enquanto o N promove uma compressão na rede. Além disso, a maior dispersão da distância de ligação em função de n observada nas ligações dopante-carbono ($CV > 0,27\%$) em comparação com as ligações C–C equivalentes da nanofita pura ($CV \approx 0,10\%$) evidencia que a geometria em torno da impureza é mais sensível aos efeitos de borda e às flutuações de densidade eletrônica decorrentes da variação da largura da nanofita.

4.2 Energia de formação

Calculamos E_{form} para todas as nanofitas estudadas usando os funcionais PBE e HSE06 e representamos estes valores graficamente em função de n na Figura 11. Os valores calculados constam na Tabela 5 do Apêndice A. De modo geral, nossa análise não identificou variações significativas nos valores de E_{form} obtidos com os funcionais PBE e HSE06. Essa concordância quantitativa sugere que a energia de formação, ao medir a estabilidade com base nos potenciais químicos dos elementos constituintes, é pouco sensível à escolha do funcional de troca-correlação neste contexto específico. É razoável afirmar que qualquer variação causada pelo funcional na energia total e nos potenciais químicos atue de maneira sistemática, resultando em um efeito de

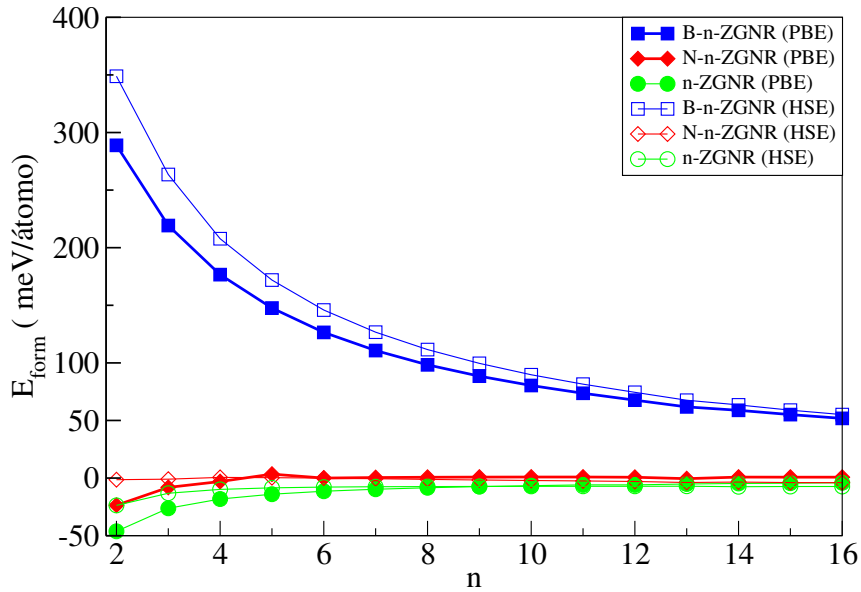


Figura 11 – Energia de formação por átomo E_{form} para N-n-ZGNR (em vermelho), B-n-ZGNR (em azul) e n-ZGNR (em verde), para os funcionais PBE (símbolos cheios) e HSE06 (símbolos vazados) em função de n .

deslocamento, praticamente anulado pela diferença de energias que define E_{form} . Fatores mais sensíveis ao tratamento da correlação eletrônica, como a manutenção do alinhamento de *spin* nas bordas, exercem impactos mais intensos na energia de formação e serão discutidos em detalhes na seção 5.

Ambos os funcionais confirmam a mesma ordem hierárquica de estabilidade termodinâmica para os sistemas estudados, estabelecendo que as ZGNRs puras são as estruturas mais estáveis, seguidas pelas N-n-ZGNR e, por último, pelas B-n-ZGNR, mas o escalonamento da energia de formação em função de n tem comportamentos de escala distintos. As nanofitas puras e as dopadas com N exibiram uma estabilidade que apresenta fraca dependência com a largura n . Como demonstrado na Figura 11, a E_{form} das n-ZGNRs e N-n-ZGNRs variaram em magnitudes da ordem de 10^{-2} eV/átomo ao longo de toda a série investigada, convergindo rapidamente (a partir de $n = 6$) para a energia de formação da folha bidimensional de grafeno, $E_{\text{form}}^{\text{grafeno}} = 0,09$ meV/átomo com o PBE e $E_{\text{form}}^{\text{grafeno}} = -7,90$ meV/átomo com o HSE06. Isso sugere que as perturbações induzidas pelo dopante são altamente localizadas, não propagando tensões significativas para o interior da rede à medida que a fita se alarga. Em contraste, as B-n-ZGNRs revelaram uma dependência acentuada com a largura. Para fitas estreitas ($n = 2$), o custo de formação atingiu seu valor máximo (288,86 meV/átomo no PBE e 348,81 meV/átomo no HSE06), decaindo monotonicamente, embora mais lentamente que as outras nanofitas, à medida que n aumenta, até estabilizar em valores menores ($E_{\text{form}} \approx 52$ meV/átomo) para nanofitas mais

largas. Esse decaimento pronunciado sugere que, em fitas muito estreitas, a presença do Boro induz efeitos (mecânicos ou eletrônicos) que interagem fortemente através do centro da fita, mas essa interação reduz sensivelmente com a expansão da largura da nanofita.

Quando comparamos as nanofitas de mesma largura, as n-ZGNRs exibem as menores energias de formação (com valores negativos no limite das aproximações testadas), caracterizando o estado de referência de maior estabilidade. A dopagem apresenta acréscimo energético em relação a esse estado, reduzindo a estabilidade global do sistema. Para as N-n-ZGNRs, verificamos que sua estabilidade é notavelmente próxima à das nanofitas puras. Em termos de geometria molecular, poderíamos atribuir essa proximidade ao fato de que o raio atômico do N é apenas ligeiramente inferior ao do C, resultando em uma pequena contração local na rede. Os valores quase nulos de E_{form} sugerem que essa contração mecânica possui um baixo custo energético, permitindo que a nanofita acomode o dopante sem comprometer sua integridade. Por outro lado, as B-n-ZGNRs apresentam energias de formação estritamente positivas e significativamente maiores que os demais sistemas. Isso indica que, em comparação à nanofita N-6-ZGNR, a referência adotada neste estudo, as nanofitas dopadas com B são mais difíceis de sintetizar. Estruturalmente, o raio atômico maior do B exige uma expansão local da rede, o que, em princípio, justificaria o aumento no custo de formação devido à tensão elástica. No entanto, uma análise mais profunda revelou uma aparente contradição: a deformação estrutural observada nas bordas varia muito pouco com o aumento da largura da nanofita, enquanto a energia de formação experimenta uma redução drástica. Essa discrepância sugere fortemente que a deformação mecânica tem uma contribuição apenas limitada no aumento da E_{form} . Isso sugere, portanto, que o alto custo de formação do Boro em fitas estreitas é dominado por interações eletrônicas, ou de *spin*, fenômenos eficientemente blindados nas fitas dopadas com N.

4.3 Energia de coesão

Também calculamos a E_{coh} para todas as nanofitas deste estudo usando ambos os funcionais. Os valores encontrados são representados graficamente em função de n na Figura 12. Os valores calculados constam na Tabela 6 do Apêndice A. Para todos os sistemas investigados, os valores calculados para a E_{coh} são negativos, comportamento que sugere que todas as estruturas propostas são termodinamicamente ligadas e estruturalmente estáveis. Comparando as energias de coesão calculadas com o mesmo funcional, não identificamos variações significativas, apenas um pequeno decréscimo nas N-n-ZGNRs (máximo de 0,29 eV/átomo, e diminui com o aumento de

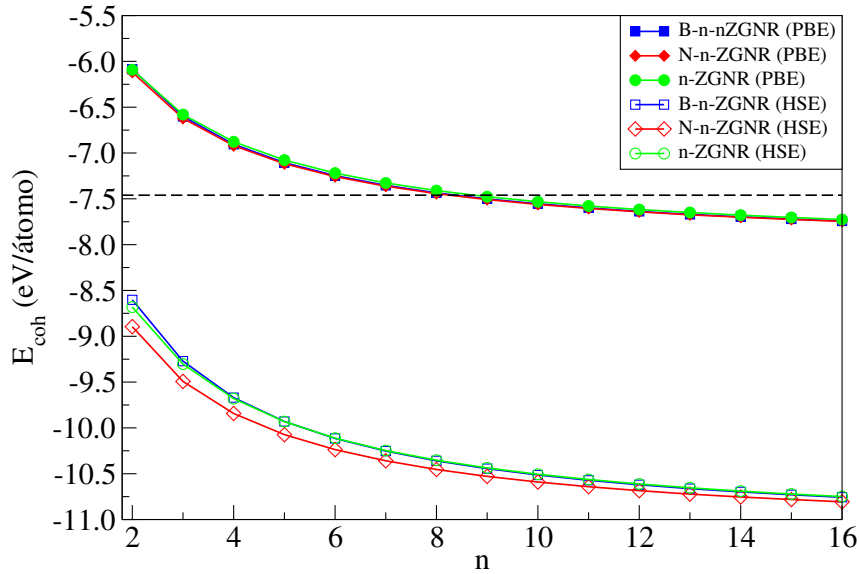


Figura 12 – Energia de coesão por átomo E_{coh} para N-n-ZGNR (em vermelho), B-n-ZGNR (em azul) e n-ZGNR (em verde), para os funcionais PBE (símbolos cheios) e HSE06 (símbolos vazados) em função de n . A linha tracejada em preto representa o valor da energia de coesão do grafeno, $E_{coh}^{grafeno} = -7,46$ eV/átomo, obtida pelo método de Monte Carlo quântico.

n). Isso nos permitiu inferir que a dopagem tem pouco efeito no balanço energético entre os átomos ligados na rede das nanofitas e isolados.

Em contraste com o que ocorre com a energia de formação, quando comparamos funcionais distintos, as energias obtidas com o HSE06 são consideravelmente menores que as obtidas com o PBE (entre 2,5 eV/átomo e 3,0 eV/átomo). Para ambos os funcionais, a energia de coesão decai monotonicamente com a largura da fita, com tendência assintótica para valores próximos aos respectivos limites teóricos calculados para o grafeno, $E_{coh}^{grafeno} = -8,08$ eV/átomo com o PBE e $E_{coh}^{grafeno} = -11,20$ eV/átomo com o HSE06. O valor calculado para o PBE está em acordo razoável com estudos usando o método de Monte Carlo quântico, que reportaram $E_{coh}^{grafeno} = -7,46$ eV/átomo [104]. A superestimação da energia de atomização por parte do HSE06 é um efeito conhecido, tendo motivado o desenvolvimento de versões modificadas deste funcional, como o HSEsol [105].

Em síntese, a análise da estabilidade energética e estrutural revelou que as ZGNRs estudadas formam sistemas teoricamente estáveis e termodinamicamente ligados. No entanto, os dopantes causam modificações na energia de formação que não se justificam exclusivamente pelas deformações mecânicas da rede. Isso sugere que o comportamento termodinâmico é influenciado por outros mecanismos, como interações eletrônicas e de *spin*. Diante disso, para compreender outros mecanismos que influenciam na estabilidade e na viabilidade tecnológica

desses materiais, investigamos suas estruturas eletrônicas. A seção 5 apresenta essa caracterização, explorando como os dopantes e o confinamento quântico lateral modulam as estruturas de bandas, os estados localizados e as configurações magnéticas das nanofitas.

5 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

A viabilidade termodinâmica e a estabilidade estrutural das ZGNRs dopadas estão diretamente conectadas com seus graus de liberdade eletrônicos e de *spin*. Portanto, a investigação dessas propriedades é essencial para a caracterização desses nanomateriais para futuras aplicações tecnológicas, em especial na eletrônica de nanoescala e na spintrônica. Uma vez que a inserção de dopantes visa modificar o caráter semimetálico do grafeno bidimensional, abrindo um *gap* que o torne um semicondutor viável, esta seção é dedicada à análise da estrutura eletrônica das nanofitas puras (utilizadas como grupo de controle, por já serem amplamente descritas na literatura [2, 10, 14]) e dopadas com nitrogênio ou boro.

Dando continuidade à discussão sobre os efeitos da dopagem, investigamos como a interação entre o confinamento quântico lateral e o dopante modula as relações de dispersão e a configuração de *spin* do sistema. Demonstramos que o estado fundamental preserva a polarização de *spin* com um robusto acoplamento antiferromagnético entre as bordas opostas, culminando em uma magnetização global nula. Essa simetria magnética, visível nas DOS apresentadas na Seção 5.1.2, resulta na completa sobreposição das bandas de energia para ambos os canais de *spin*. Por essa razão, as estruturas de bandas (Figuras 13, 14 e 15) serão representadas exibindo apenas um desses canais.

5.1 Estados eletrônicos

A análise das relações de dispersão demonstrou um comportamento qualitativo das estruturas de bandas consistente para todo o intervalo de larguras estudado, o que nos permitiu apresentar análises mais profundas e detalhadas em apenas algumas larguras de fitas. A convergência energética da energia de formação para as nanofitas puras e dopadas com N para $n \geq 6$ é a primeira justificativa para adotar $n = 6$ como um sistema prototípico. Uma segunda justificativa é a disponibilidade de resultados experimentais recentes para a N-6-ZGNR [30]. Além disso, devido à superioridade na descrição de *band gaps* dos funcionais híbridos, discutida a seguir mas amplamente divulgada na literatura, apresentamos as estruturas de bandas e densidades de estados (em suas diversas variações) das nanofitas apenas para o HSE06. Essa abordagem permite que as interpretações dos resultados encontrados sejam estendidas, devido aos efeitos de escala, às demais larguras, cujas propriedades seguem tendências similares sob condições termodinâmicas equivalentes. Para comparação, as estruturas de bandas, para todas as larguras,

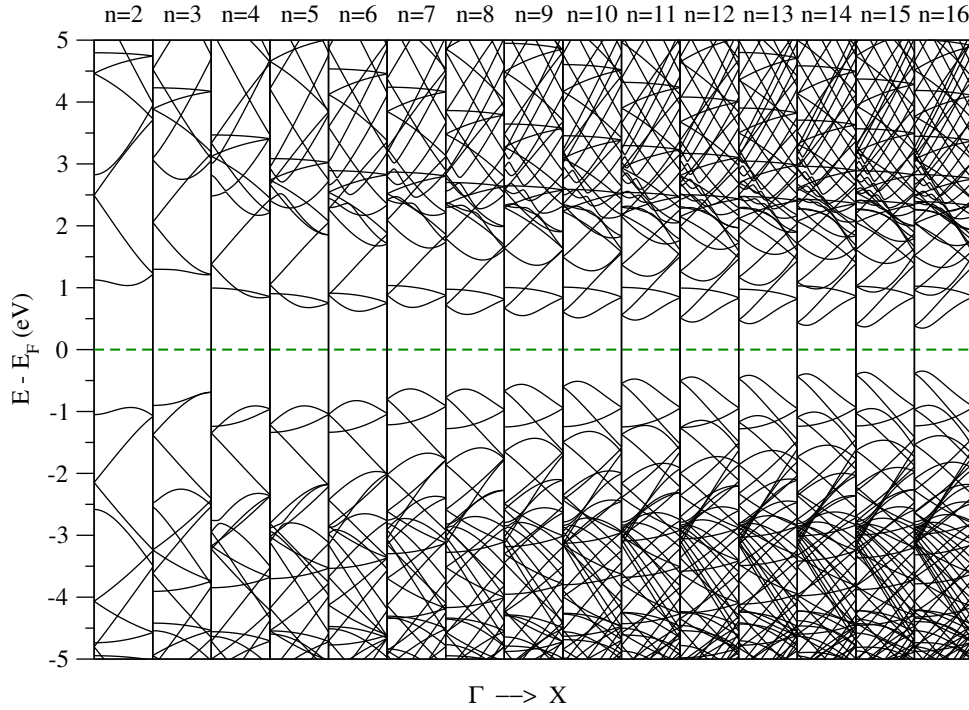


Figura 13 – Estruturas de bandas para as n-ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o HSE06 ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$).

obtidas usando o PBE são apresentadas nas Figuras 34, 35 e 36 do Apêndice A.

5.1.1 Estruturas de bandas

Determinamos as estruturas de bandas das nanofitas puras (Figura 13), dopadas com B (Figura 14) e N (Figura 15). Nossa análise revelou um comportamento qualitativo consistente entre as nanofitas. Todas as ZGNRs se comportam como semicondutores de *gap* estreito (cuja magnitude será apresentada na seção 5.2), o que os torna bons candidatos a aplicações eletrônicas [8]. Esse comportamento pode ser atribuído à quebra de simetria de sub-rede gerada pelo ordenamento antiferromagnético entre as bordas opostas. Com o aumento da largura, os efeitos de confinamento quântico vão sendo gradualmente atenuados, enquanto a perturbação do potencial de troca das bordas vai reduzindo em comparação ao potencial periódico do centro das nanofitas. A recuperação da simetria de sub-rede é o principal responsável, desta forma, pelo encolhimento do *band gap*, comportamento que verificamos em todas as nanofitas.

A comparação direta entre as estruturas de bandas obtidas com os funcionais PBE e HSE06 para uma mesma nanofita mostrou a preservação da topologia eletrônica global dos sistemas, como mostrado na Figura 16. Em todas as nanofitas, a conectividade das sub-bandas ao longo de $\Gamma \rightarrow X$ permanece essencialmente inalterada, sugerindo que ambos os funcionais capturam

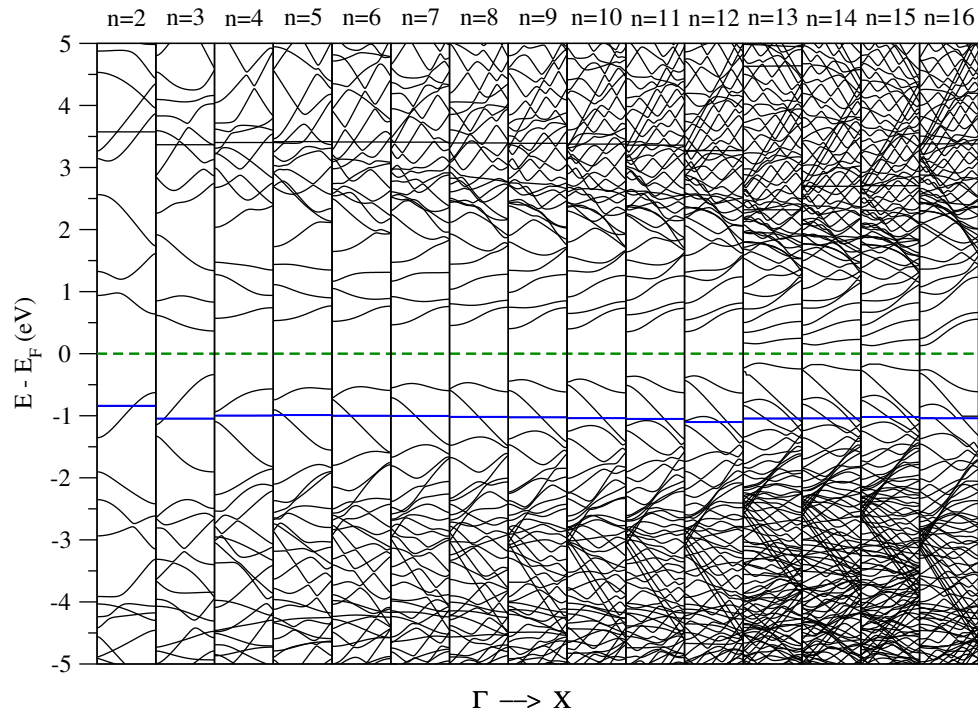


Figura 14 – Estruturas de bandas para as B-n-ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o HSE06 ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao B da borda estão destacados em azul.

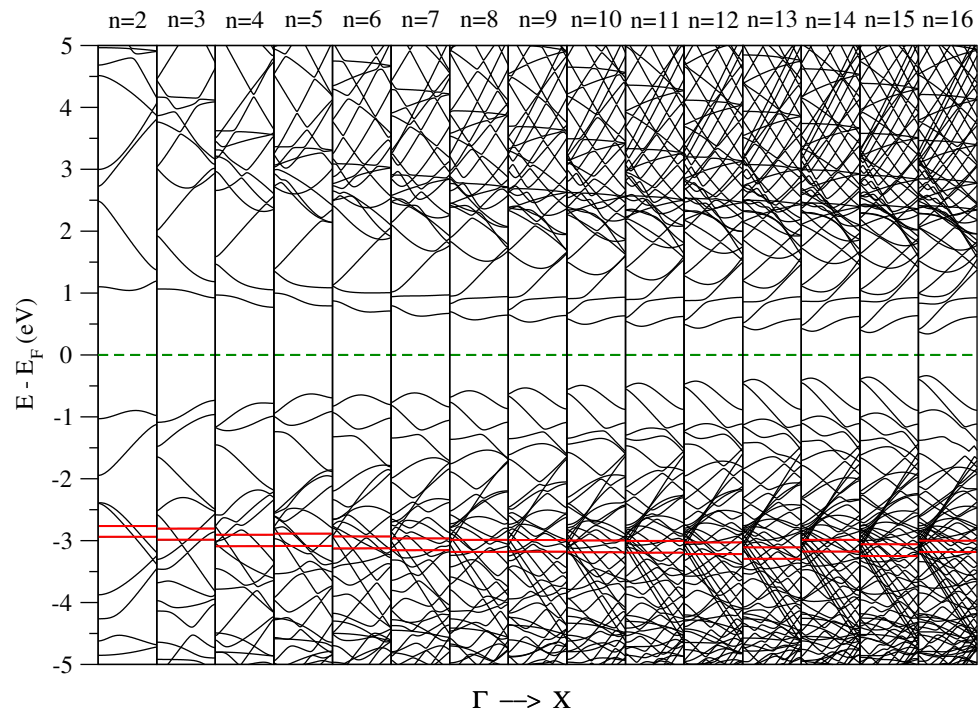


Figura 15 – Estruturas de bandas para as N-n-ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o HSE06 ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao N da borda estão destacados em vermelho.

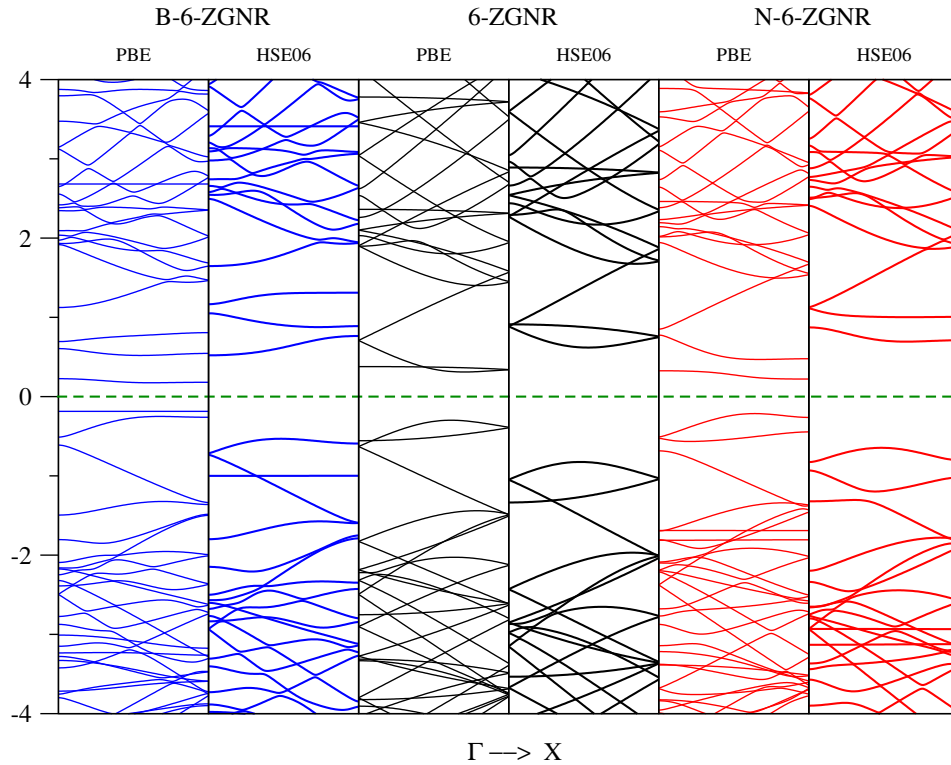


Figura 16 – Estruturas de bandas das nanofitas B-6-ZGNR, 6-ZGNR e N-6-ZGNR, calculadas com os funcionais PBE e HSE06, ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. As bandas da B-6-ZGNR estão representadas em azul (PBE à esquerda e HSE à direita), as da 6-ZGNR em preto (PBE à esquerda e HSE à direita) e as da N-6-ZGNR em vermelho (PBE à esquerda e HSE à direita).

consistentemente a física imposta pela geometria da nanofita. Em síntese, a substituição do PBE pelo HSE06 não modificou a identidade qualitativa dos estados eletrônicos, preservando as tendências gerais observadas para as nanofitas puras e dopadas. Apesar disso, as diferenças entre os funcionais tornam-se mais evidentes na vizinhança do nível de Fermi, região em que o HSE06 promove uma separação energética mais nítida entre estados ocupados e desocupados, aumentando a magnitude do *gap*. Esse comportamento é fisicamente coerente com a formulação do funcional híbrido, que incorpora uma fração exata de troca de Hartree-Fock e, com isso, reduz os efeitos de autointeração e deslocalização característicos do PBE e reconhecidamente associados à subestimação do *band gap*. Por essa razão, o HSE06 tende a fornecer uma descrição mais acurada dos estados de borda e dos estados localizados induzidos pelos dopantes. Assim, a análise conjunta de ambos os resultados reforça a interpretação de que o PBE é suficiente para reproduzir as tendências topológicas gerais da estrutura de bandas, enquanto o HSE06 é mais apropriado para a discussão quantitativa das separações energéticas, da posição relativa dos estados localizados e da magnitude do *gap*.

5.1.2 Estados localizados

A introdução de dopantes é uma rota de modificação química conhecida por gerar estados localizados, que se manifestam na estrutura de bandas como bandas quase planas (*flat bands*). A conexão entre esses dois atributos é uma consequência direta da natureza dual entre espaço real e espaço recíproco. A largura de uma banda reflete a intensidade do acoplamento (*hopping*) entre sítios vizinhos: bandas fortemente dispersivas correspondem a estados estendidos, nos quais a sobreposição entre orbitais adjacentes permite ao elétron percorrer a rede. No limite oposto, uma banda plana sinaliza acoplamento desprezível entre sítios, a energia do estado independe do momento cristalino porque, no espaço real, a função de onda encontra-se confinada a uma região restrita, com mobilidade eletrônica reduzida. É nesse sentido que uma banda plana constitui a assinatura, na estrutura de bandas, de um estado espacialmente localizado. Em nosso estudo, verificamos a existência desses estados, mas com uma característica distinta entre os dopantes.

Para as B-n-ZGNRs, a estrutura de bandas revelou a presença de um estado plano (para cada canal de *spin*) localizado em torno de 1 eV abaixo do nível de Fermi em todas as nanofitas (destacado em azul na Figura 14). A natureza aceitadora dos átomos de boro atrai a densidade eletrônica dos átomos ao redor e a reorganização eletrônica (em relação à borda das nanofitas puras) quebra o acoplamento ferromagnético de *spin* presente na nanofita pura de mesma largura. O custo energético dessa reorganização ficou evidente na Figura 11, que mostra as B-n-ZGNR com energias de formação bem maiores que as demais nanofitas de mesma largura. A polarização de *spin* permanece presente, mas concentrada no átomo dopante, como discutido mais à frente nesta seção. Em paralelo, as N-n-ZGNRs também apresentaram estados planos, mas com um comportamento distinto. Para cada canal de *spin*, há dois estados planos associados ao N (destacados em vermelho na Figura 15) correspondentes aos N de bordas distintas, localizados em torno de 2,93 eV e 3,15 eV abaixo do nível de Fermi para $n=6$ (para outros valores de n há uma pequena variação nesses valores), bem mais profundo que os estados associados ao dopante nas B-n-ZGNR. Esse fenômeno, conhecido como *spin splitting*, foi detectado experimentalmente e atribuído ao campo de troca induzido pelos estados de borda [30]. Aqui demonstramos que o *spin splitting* ocorre em todas as larguras de nanofitas estudadas, em valores de energias praticamente idênticos e com amplitude $\approx 0,2$ eV, isto é, há pouca correlação entre a geometria, a localização energética dos estados e a amplitude do desdobramento. Isso indica que o *spin splitting* identificado é um fenômeno primordialmente local e associado à interação de curto alcance entre o nitrogênio e os carbonos adjacentes.

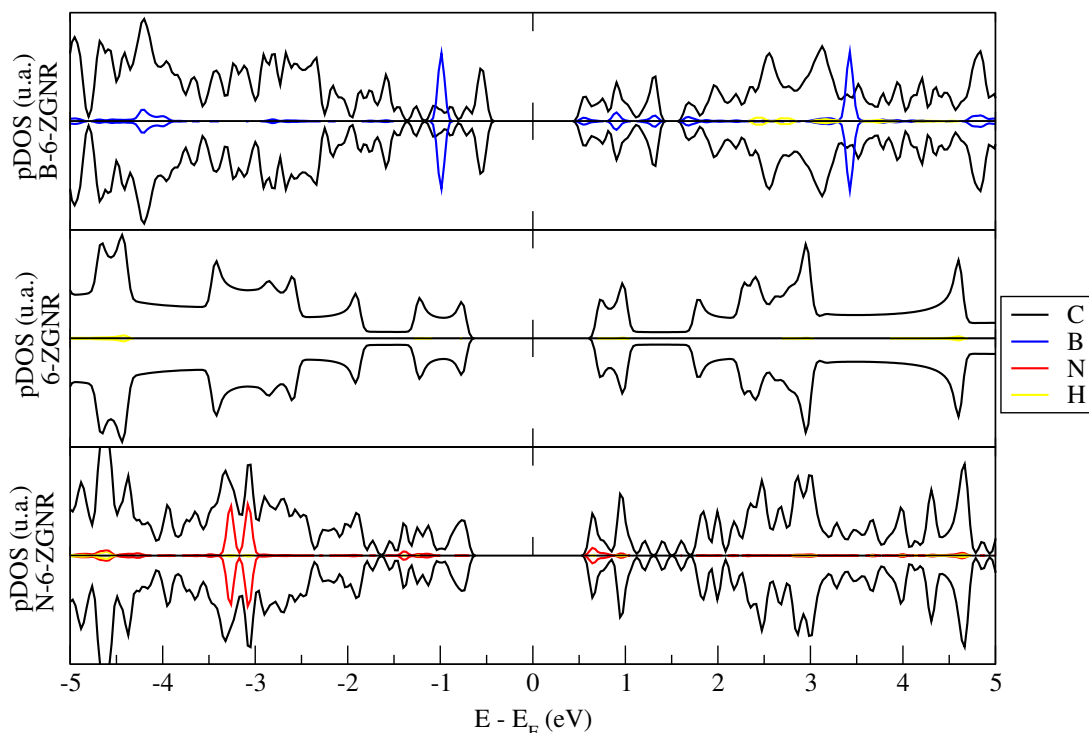


Figura 17 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para a B-6-ZGNR (dois gráficos acima, sendo o superior para *spin up* e o inferior para *spin down*), 6-ZGNR (dois gráficos do meio, sendo o superior para *spin up* e o inferior para *spin down*) e N-6-ZGNR (dois gráficos abaixo, sendo o superior para *spin up* e o inferior para *spin down*) em função da energia relativa ao nível de Fermi ($E - E_F$).

Para confirmar a presença dos estados localizados, representamos graficamente a PDOS, projetando os estados associados a cada um dos átomos que constituem as nanofitas (Figura 17). A análise geral da PDOS mostrou contribuição praticamente nula dos H. Embora contribuam pouco para formar estados, a presença destes é indispensável para estabilizar as ligações pendentes dos C das bordas. Quando nos focamos na contribuição dos C, é notável como a única substituição de um grupo C–H em cada borda altera drasticamente a PDOS. Nas nanofitas puras, os estados associados ao carbono se distribuem em picos separados por platôs suaves. Em contraste, em ambas as fitas dopadas, os picos são mais abruptos e sem estados significativos os separando. Confirmando os achados da estrutura de bandas, a contribuição dos estados associados aos dopantes apresenta um pico estreito centrado na energia destacada em azul, para a B-6-ZGNR, e vermelho, para a N-6-ZGNR. Confirmamos ainda que há dois estados associados ao N e apenas um associado ao B. Estes picos na densidade projetada de estados são a assinatura de um estado localizado.

Um aspecto importante na caracterização dos estados localizados dos dopantes consiste em determinar o caráter orbital destes estados. Para determinar essa composição, calculamos a

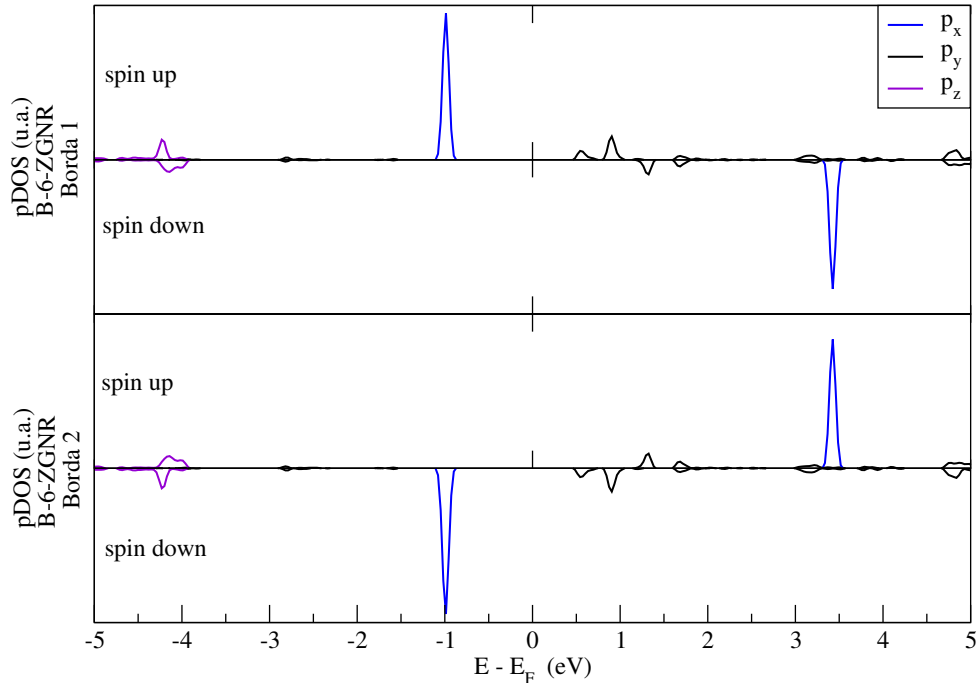


Figura 18 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (em azul), p_y (em preto) e p_z (em violeta) do B na B-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (sendo o superior para o spin up e o inferior para *spin down*) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (sendo o superior para o spin up e o inferior para *spin down*) em função de $E - E_F$, em eV.

PDOS sob os átomos de B e N em cada borda (borda 1 e borda 2) para todas as nanofitas dopadas. O comportamento qualitativo de todas seguiu o mesmo padrão, conforme a dopagem. As PDOS calculadas para B-6-ZGNR e para N-6-ZGNR, por exemplo, são representadas na Figura 18 e na Figura 19, respectivamente. Tanto nas fitas dopadas com B, quanto nas dopadas com N, verificamos que a polarização de *spin* é oposta em cada borda, confirmando o alinhamento antiferromagnético entre bordas.

Para a B-6-ZGNR, bem como para as demais larguras, a PDOS revelou o caráter p_x do estado localizado associado ao B. Além disso, o caráter aceitador do B reduz fortemente as contribuições dos orbitais p dos C das bordas, de forma que a composição orbital do estado localizado do dopante é praticamente um p_x puro do B (Figura 37 do Apêndice A). Dos três elétrons de valência do B, dois são consumidos nas ligações σ com os carbonos vizinhos, restando um orbital p_x parcialmente ocupado, energeticamente desalinhado da rede $\pi - \pi^*$, em contraste com o p_z do N, que se acopla eficientemente ao sistema conjugado. Esse desalinhamento energético justifica a maior localização espacial do estado de borda no caso do boro.

Adicionalmente, para a N-6-ZGNR, e novamente conclusões equivalentes foram confirmadas para todas as demais larguras estudadas, a PDOS apontou o caráter p_x dos estados

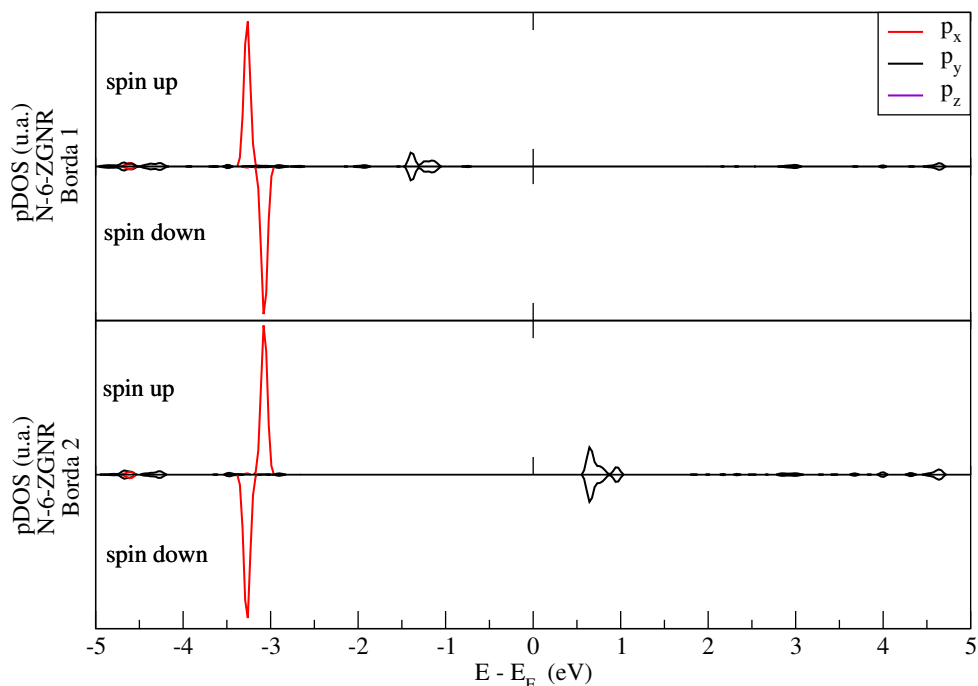


Figura 19 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (em vermelho), p_y (em preto) e p_z (em violeta) do N na N-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) em função de $E - E_F$, em eV.

localizados associados ao N, como pode ser visto na Figura 19. A interpretação física desse resultado exige distinguir os dois canais eletrônicos pelos quais o nitrogênio se acopla à nanofita. Dos cinco elétrons de valência do N, dois participam das ligações σ (sp^2) com os dois átomos de carbono vizinhos. O terceiro orbital híbrido sp^2 , orientado no plano da nanofita, abriga o par eletrônico isolado (*lone pair*), responsável pela banda plana profunda identificada na estrutura de bandas e na PDOS. O quinto elétron de valência do N ocupa o orbital p_z , perpendicular ao plano, sendo doado à rede conjugada $\pi - \pi^*$ da borda, mecanismo que confere ao nitrogênio seu caráter doador e explica a persistência de densidade de spin distribuída ao longo dos carbonos da borda dopada (Figura 24). Esse caráter p_x dominante do par isolado é confirmado pela PDOS resolvida por orbital (Figura 19), que mostra picos estreitos centrados nas energias de $-2,93$ eV e $-3,15$ eV, sem contraparte equivalente nos canais p_y ou p_z . Cabe ressaltar que, por simetria, em uma rede planar ideal os orbitais p_x (pares frente à reflexão no plano) e p_z (ímpares) pertencem a representações distintas e não se hibridizam diretamente; o estado localizado p_x não integra, portanto, a rede π , mas é sensível a ela por meio da interação de troca. O campo de troca gerado pelos estados de borda π , ferromagneticamente ordenados em cada borda, desloca de forma oposta as componentes de *spin* do par isolado, produzindo o *spin splitting* de $\approx 0,2$ eV evidenci-

ado na PDOS, em total acordo com o mecanismo verificado experimentalmente por Blackwell e colaboradores [30]. Essa origem local do desdobramento, restrita à interação de curto alcance entre o par isolado do N e os carbonos magnéticos adjacentes, explica a independência de sua amplitude em relação à largura n . A PDOS também evidenciou a inversão do canal de *spin* mais estável entre as bordas: na borda 1, a componente *up* do estado localizado (a mesma dos carbonos dessa borda) é a menos energética, ao passo que na borda 2 esse papel é assumido pela componente *down*, em consistência com o ordenamento antiferromagnético inter-bordas (para mais detalhes, consultar a Figura 38 do Apêndice A).

Complementando a análise da PDOS, investigamos inicialmente a LDOS dos sistemas, estendendo a análise da estrutura eletrônica para o domínio espacial. Com esse objetivo, a LDOS foi calculada para as nanofitas dopadas, considerando uma janela estreita de energia de 0,02 eV centrada na energia dos picos identificados na PDOS associados a cada dopante. Para permitir comparações qualitativas coerentes, adotamos em todas as representações da LDOS um isovalor de 5% do valor máximo de da densidade eletrônica *spin* polarizada, isto é, $0,05 \cdot \max(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$.

No caso da nanofita dopada com boro, em todas as larguras, a PDOS revelou previamente que o estado localizado induzido pelo dopante possui um forte caráter p_x , com baixíssima contribuição dos orbitais p dos átomos de carbono adjacentes na borda. O mapeamento espacial fornecido pela LDOS nesta janela de energia específica confirma visualmente esse achado, evidenciando que a densidade eletrônica correspondente a esse estado está confinada quase que exclusivamente sobre o sítio do átomo de boro, validando a conclusão de que o estado de borda passa a ser definido essencialmente pela contribuição orbital p_x do dopante. A LDOS para a B-6-ZGNR é representada na Figura 20.

Em contraste, o comportamento da nanofita dopada com nitrogênio exigiu uma análise espacial complementar. A PDOS indicou que, embora o estado localizado tenha contribuição principal dos orbitais p_x do nitrogênio, a natureza doadora deste elemento promove o compartilhamento de um elétron com a rede conjugada $\pi - \pi^*$ dos carbonos da borda. No entanto, a análise direta das imagens da LDOS não permitiu visualizar com clareza as contribuições dos orbitais p_x do carbono. Para evidenciar essa hibridização no espaço real, foi necessário ir além da LDOS e mapear a densidade de *spin* no plano. Foi através do gráfico dessa densidade de *spin* polarizada que a contribuição dos átomos de carbono vizinhos tornou-se plenamente visível. Essa abordagem confirmou fisicamente a hibridização de orbitais que fundamenta a persistência da densidade de *spin* distribuída ao longo das bordas e o incremento do momento magnético

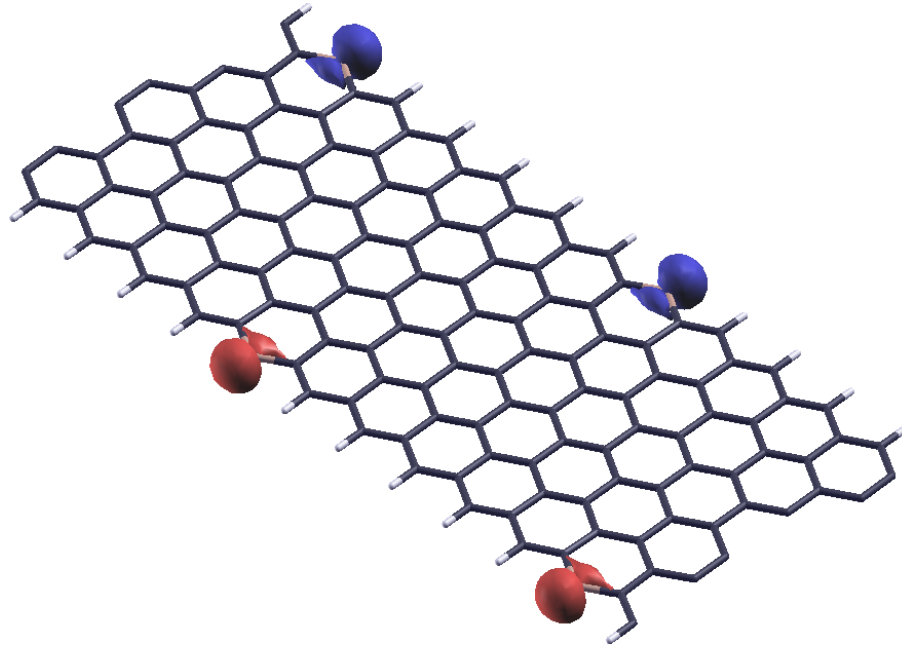


Figura 20 – LDOS em torno da energia do primeiro pico ($E - E_F \approx -1,01$ eV) na PDOS da B-6-ZGNR, plotada com isovalor de 5%. A nanofita, contida no plano xy , e os estados localizados são apresentados em perspectiva, com o eixo z apontando para cima.

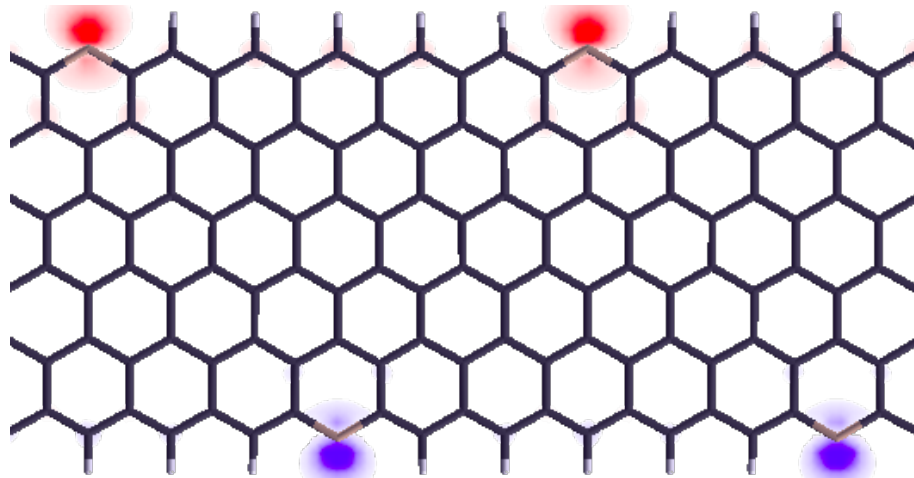


Figura 21 – Densidade de spin no plano xy (que corta a nanofita), plotada com isovalor de 5%, para a B-6-ZGNR.

local sobre o sítio do dopante. A LDOS para a N-6-ZGNR é representada nas Figuras 22 e 23, cada uma para um dos dois picos visíveis na PDOS. As densidades de *spin* no plano, tanto para a B-6-ZGNR (para comparação) quanto para a N-6-ZGNR são apresentadas nas Figuras 21 e 24.

5.2 Modulação do *band gap*

A capacidade de controlar a largura do *band gap* é uma característica fundamental de uma boa engenharia de materiais, em especial aqueles voltados à indústria de semicondutores. Nesta

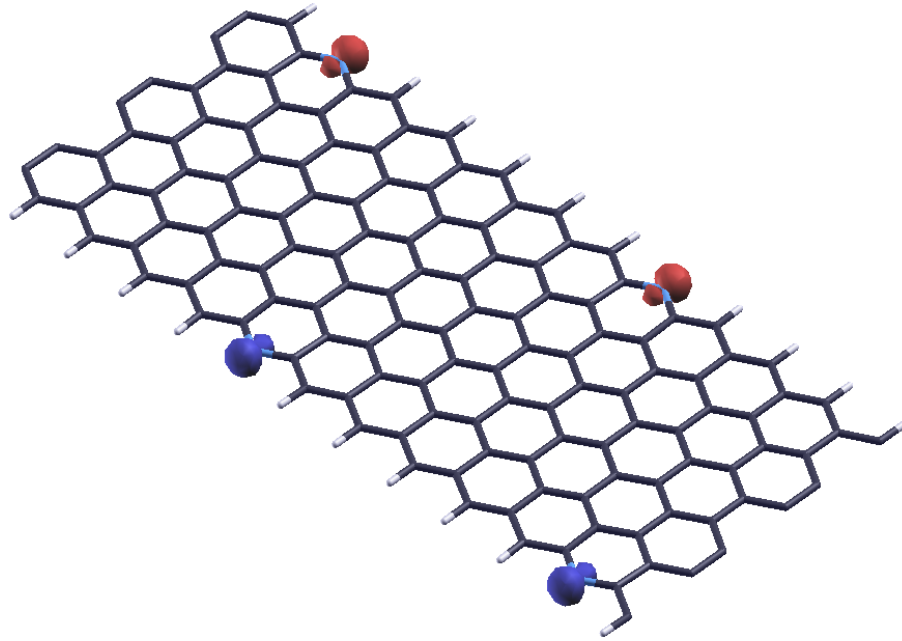


Figura 22 – LDOS em torno da energia do primeiro pico ($E - E_F \approx -2,93$ eV) na PDOS da N-6-ZGNR, plotada com isovalor de 5%. A nanofita, contida no plano xy , e os estados localizados são apresentados em perspectiva, com o eixo z apontando para cima.

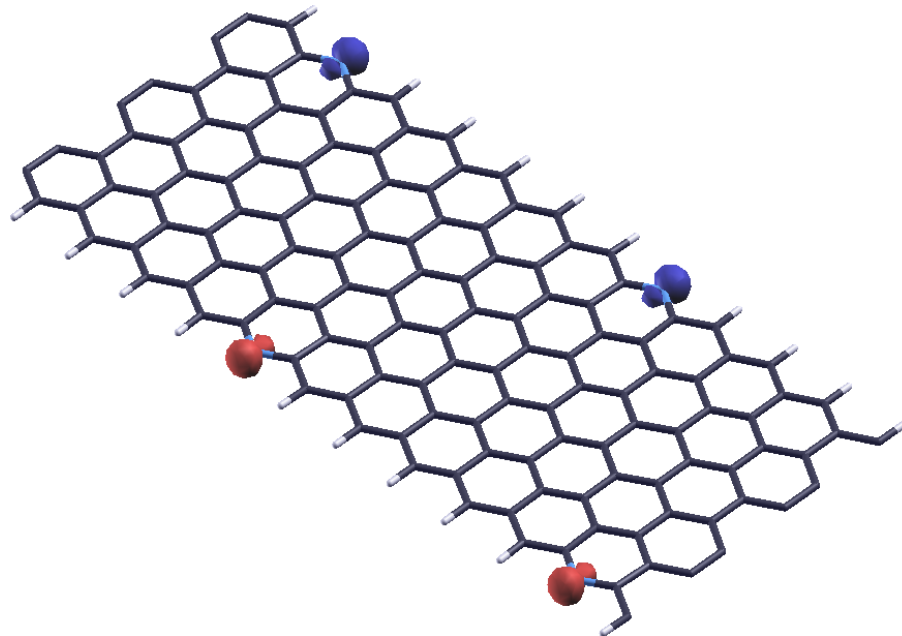


Figura 23 – LDOS em torno da energia do segundo pico ($E - E_F \approx -3,15$ eV) na PDOS da N-6-ZGNR, plotada com isovalor de 5%. A nanofita, contida no plano xy , e os estados localizados são apresentados em perspectiva, com o eixo z apontando para cima.

seção, analisamos como a energia do *gap* (E_g) responde às variações de escala e à natureza química dos dopantes. Calculamos a magnitude do *band gap* para cada uma das nanofitas e representamos graficamente os resultados obtidos com o HSE06 na Figura 25 (para comparação,

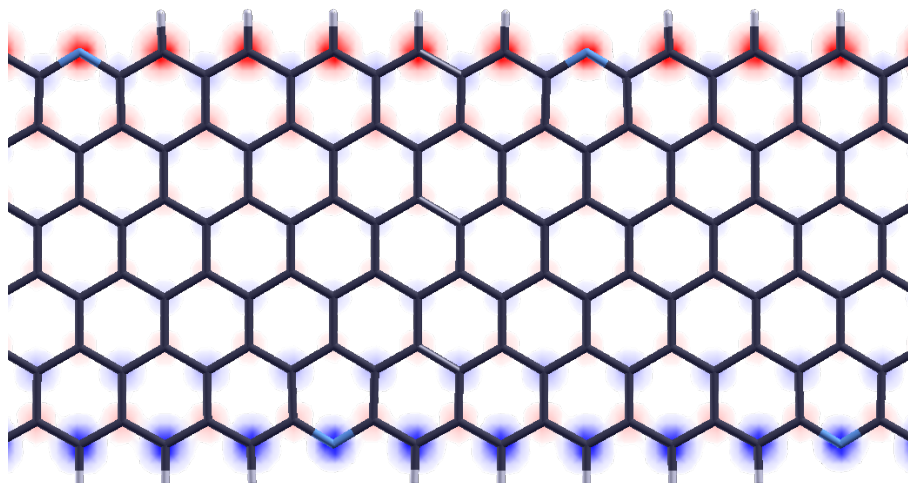


Figura 24 – Densidade de spin no plano xy (que corta a nanofita), plotada com isovalor de 5%, para a N-6-ZGNR.

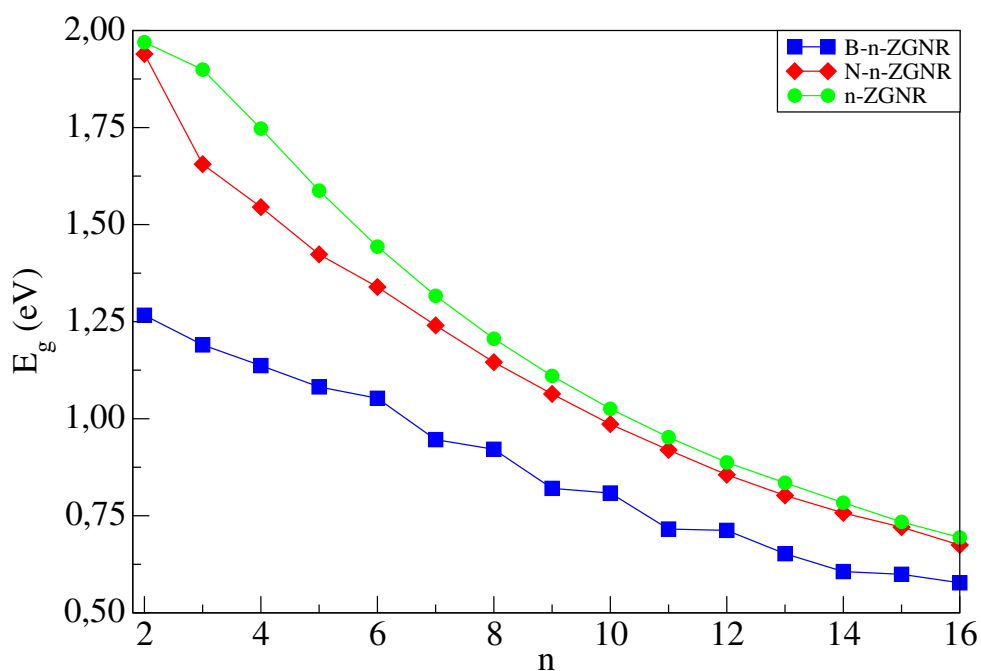


Figura 25 – Energia do gap eletrônico para as n-ZGNR (em verde), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho), em eV, em função de n , obtidas usando o funcional HSE06.

os resultados obtidos com o PBE podem ser visualizados na Figura 39 do Apêndice A). A tendência de decréscimo de E_g com o aumento da largura da nanofita, amplamente reportada na literatura para nanofitas puras, permanece consistente em ambas as nanofitas dopadas. Essa forma de evolução do *band gap* em função de n revelou o papel dominante do confinamento quântico lateral, pois o tipo de dopante exerceu influência limitada na relação entre a E_g e a largura da nanofita. Fisicamente, podemos associar esse comportamento ao enfraquecimento da interação entre os estados localizados em bordas opostas. Em fitas estreitas, a maior sobreposição

das funções de onda de borda induz uma separação energética mais pronunciada, enquanto que, com a expansão do centro da fita, o sistema tende progressivamente ao regime bidimensional do grafeno, onde a degenerescência dos pontos de Dirac conduz ao fechamento do *gap*.

Em termos quantitativos, as magnitudes dos *band gap* para as n-ZGNR e N-n-ZGNR são muito próximas, com nanofitas mais estreitas apresentando os maiores desvios, mas em ambas variando no intervalo $1.970 \text{ meV} > E_g > 670 \text{ meV}$. Por outro lado, para as B-n-ZGNR, o decaimento monótono de E_g segue um ritmo mais lento, em especial pelo valor reduzido de sua magnitude máxima verificada, como pode ser visto na Figura 25. Comparando as nanofitas dopadas de mesma largura, identificamos que a dopagem atua como uma ferramenta de ajuste fino da magnitude do *band gap*. O comportamento de E_g para as N-n-ZGNR sugere que o nitrogênio é um dopante que mantém a ajustabilidade do *band gap* via variações geométricas, tornando estas nanofitas candidatas para aplicações em spintrônica e optoeletrônica, onde a sintonização precisa do *gap* fundamental (e frequência de absorção) é crítica [106, 107, 108]. Por outro lado, a maior estabilidade do *gap* nas nanofitas dopadas com boro pode ser vantajosa em filtros de *spin* [106, 107].

Embora o HSE06 ofereça uma mitigação substancial do erro de autointeração inerente à GGA, a validação quantitativa dessa abordagem exige confronto com dados empíricos. Tomando como referência o *gap* de quase-partícula de 0,80 eV medido por espectroscopia de tunelamento (STS) para a N-6-ZGNR [30], o PBE previu $E_g = 0,44 \text{ eV}$, um desvio de -45% em relação ao valor experimental, enquanto o HSE06 resultou em $E_g = 1,34 \text{ eV}$, um desvio de $+67\%$ na mesma base de comparação. Quanto a essa discrepância, vale refletir sobre a forma como os valores calculados devem ser comparados com a literatura. O valor experimental foi obtido com a nanofita suportada em substrato, ambiente cuja blindagem dielétrica renormaliza o *gap* de quase-partícula para baixo em relação ao limite da fita isolada [109]; cálculos de muitos corpos no nível GW para ZGNRs livres no vácuo reportam, de fato, *gaps* substancialmente maiores que os valores medidos sobre substratos [110]. Assim, para uma simulação conduzida no vácuo, o resultado fisicamente consistente é um E_g *acima* do valor experimental, cenário reproduzido pelo HSE06, ao passo que a previsão do PBE, inferior até mesmo ao *gap* já blindado pelo substrato, configura uma falha qualitativa, e não apenas quantitativa, na descrição dos estados de borda. A fração de troca exata incorporada pelo funcional híbrido é, portanto, indispensável para posicionar corretamente o *gap* fundamental dessas nanoestruturas, ainda que a comparação quantitativa rigorosa com o experimento demande, adicionalmente, a inclusão explícita dos

efeitos de blindagem do ambiente.

É igualmente importante analisar esses resultados considerando os limites da aproximação de campo médio e as condições operacionais de dispositivos reais. Em primeiro lugar, a abertura do *band gap* nas ZGNRs se dá pela quebra de simetria gerada pelo ordenamento antiferromagnético (AFM) nas bordas. Em temperaturas finitas, excitações magnéticas podem suprimir essa ordem de longo alcance, induzindo transições para estados paramagnéticos que fecham o *gap* [111]. Assim, embora as N-n-ZGNRs demonstrem uma resposta geometricamente sintonizável, a viabilidade tecnológica desses materiais em transistores lógicos de temperatura ambiente dependerá da robustez termodinâmica desse estado magnético estabilizado. Para a N-6-ZGNR, Blackwell e colaboradores [30] demonstraram esta robustez ao desacoplar as nanofitas do substrato de ouro sem quebra do ordenamento AFM.

Adicionalmente, os valores de E_g apresentados na Figura 25 correspondem a cálculos para nanofitas idealizadas no vácuo. Em arquiteturas optoeletrônicas reais, essas nanoestruturas não operam isoladas. A deposição das fitas sobre substratos dielétricos introduzirá um ambiente que amplifica a blindagem das interações coulombianas [109], renormalizando o espectro de energia, reduzindo a magnitude do *band gap* fundamental em relação aos valores puramente teóricos aqui discutidos e aproximando-os do limite experimental observado. Por fim, a baixa dimensionalidade das nanofitas intensifica os efeitos de muitos corpos devido à blindagem ineficiente no vácuo, gerando altas energias de ligação dos excitons [112] que mascaram parte do *gap* eletrônico fundamental nas medidas experimentais, resultando em um *gap* óptico efetivamente menor. Essa distinção entre o *gap* eletrônico e o *gap* óptico fundamenta a análise das assinaturas espectrais e da função dielétrica, apresentadas na seção 6.

6 RESPOSTA ÓPTICA PRELIMINAR

O regime de confinamento quântico lateral intensifica os efeitos de muitos corpos, gerando altas energias de ligação excitônicas que produzem uma diferença relevante entre o *gap* eletrônico teórico (calculado através da diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução) e o *gap* óptico experimental [113]. Embora a descrição quantitativa rigorosa das interações coulombianas constitua uma etapa indispensável na caracterização rigorosa das propriedades ópticas dos materiais, a presente seção é dedicada ao mapeamento inicial da resposta óptica das nanofitas adotando a aproximação da partícula independente descrita em 2.4. Este estudo nos permitiu identificar padrões no comportamento qualitativo da função dielétrica e demais propriedades ópticas derivadas, correlacionando a estrutura eletrônica com as assinaturas ópticas das nanofitas. Verificamos ainda que há atividade óptica induzida pelos dopantes nas ZGNRs.

No contexto da IPA, a absorção de fótons pelas nanofitas é governada pelas regras de seleção de transições dipolares, entre estados eletrônicos ocupados e desocupados. Consequentemente, a parte imaginária da função dielétrica atua como a tradução macroscópica da estrutura de bandas: cada pico em $\epsilon_2(\omega)$ se vincula diretamente com as singularidades de Van Hove e os estados mapeados previamente na DOS. É por meio da correlação entre essas grandezas que se torna possível decodificar quais estados são responsáveis por habilitar novos canais de transição, em especial na região *sub-gap*.

Usando as relações 2.23 e 2.24, obtivemos o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$, mais utilizado na busca por propriedades com aplicações em dispositivos optoeletrônicos, para todas as nanofitas. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28 (os gráficos para $\epsilon_2(\omega)$ estão disponíveis nas Figuras 40, 41 e 42 do Apêndice A). As análises destes gráficos nos permitiram inferir como o relaxamento do confinamento quântico lateral e a introdução dos dopantes modularam a eficiência com que essas nanoestruturas interagem com o espectro luminoso. Por fim, visando aproximar nossas análises daquelas realizadas pelos experimentais, calculamos o *band gap* óptico das nanofitas usando o coeficiente de absorção calculado e o método gráfico de Tauc [114, 115]. Os valores de *band gap* óptico citados nesta seção são os assim calculados e a relação completa pode ser consultada na Tabela 9 do Apêndice A

6.1 Coeficiente de absorção

Uma vez que o aumento na largura das nanofitas de grafeno atua como um importante parâmetro geométrico na modulação das suas propriedades eletrônicas, como visto nas seções anteriores, é de se esperar que também o seja na modulação da sua resposta óptica. A análise dos coeficientes de absorção $\alpha(\omega)$ em função da energia do fóton incidente, revelou padrões sistemáticos de escala ditados pelo relaxamento do confinamento quântico lateral. A seguir, apresentamos os coeficientes de absorção em conjunto (para comparação) para as larguras $n = 2, 6, 10$ e 14 na Figura 26 para as nanofitas puras, Figura 27 para as nanofitas dopadas com boro e Figura 28 para as dopadas com nitrogênio. Adicionalmente, os $\alpha(\omega)$ são apresentados separadamente para todas as larguras investigadas na Figura 29 para as nanofitas puras, Figura 30 para as nanofitas dopadas com boro e Figura 31 para as dopadas com nitrogênio.

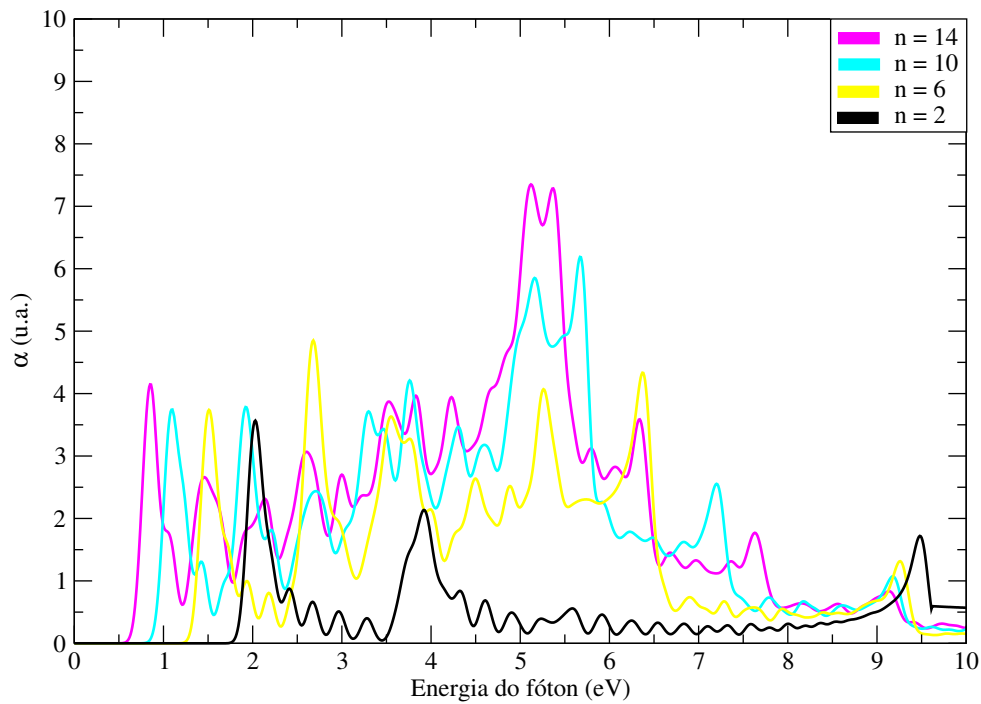


Figura 26 – Coeficiente de absorção, obtido com o HSE06, para as 2-ZGNR (em preto), 6-ZGNR (em amarelo), 10-ZGNR (em ciano) e 14-ZGNR (em magenta), em função da energia do fóton incidente, em eV.

Um efeito macroscópico evidente do aumento da largura n é o contínuo deslocamento do limiar de absorção em direção à região de menor energia (*redshift*) induzido pela geometria. Nas nanofitas puras, a quantização do vetor de onda transversal impõe um *band gap* eletrônico. Nesse regime, as nanofitas puras apresentaram *gaps* ópticos que começaram em valores $\approx 1,9$ eV para $n = 2$ e sofreram um *redshift* para $\approx 1,4$ eV em $n = 6$, $\approx 1,0$ eV em $n = 10$ e $\approx 0,7$ eV em

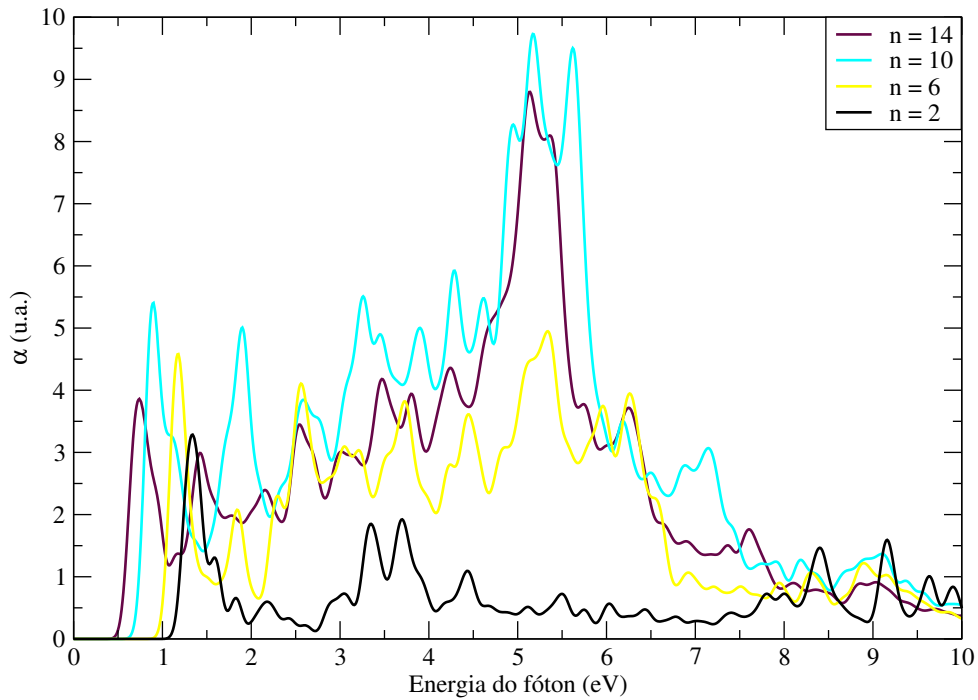


Figura 27 – Coeficiente de absorção, obtido com o HSE06, para as B-2-ZGNR (em preto), B-6-ZGNR (em amarelo), B-10-ZGNR (em ciano) e B-14-ZGNR (em magenta), em função da energia do fóton incidente, em eV.

$n = 14$. Esse *redshift* do espectro principal é matematicamente consistente com o decréscimo da magnitude do *gap* de quase-partícula discutido na seção 5. Ao compararmos o primeiro pico de absorção, que pode ser associado via PDOS aos carbonos das bordas das nanofitas, notamos que

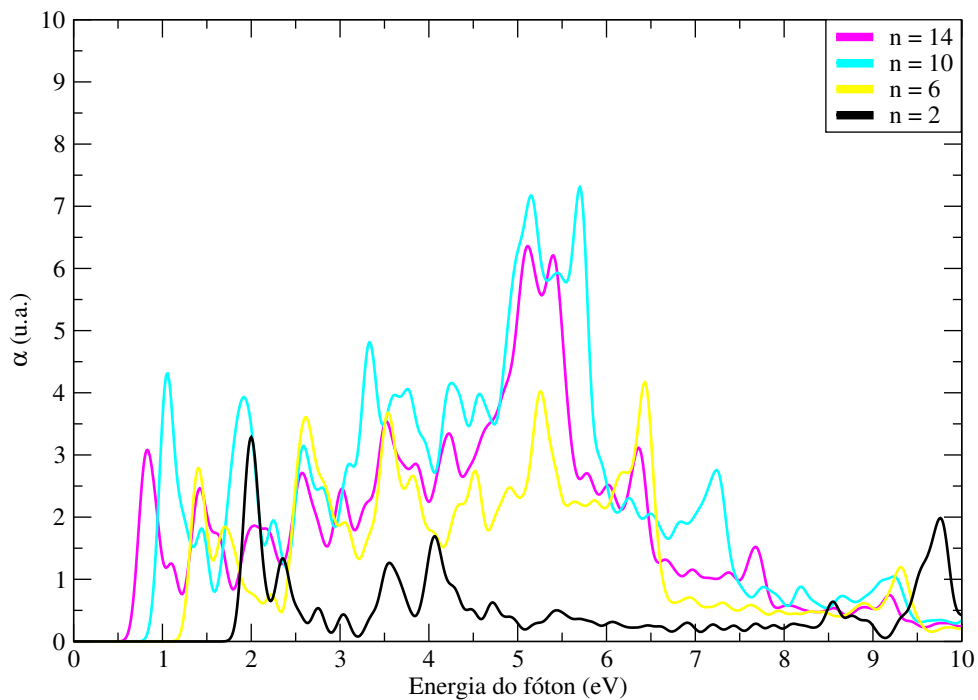


Figura 28 – Coeficiente de absorção, obtido com o HSE06, para as N-2-ZGNR (em preto), N-6-ZGNR (em amarelo), N-10-ZGNR (em ciano) e N-14-ZGNR (em magenta), em função da energia do fóton incidente, em eV.

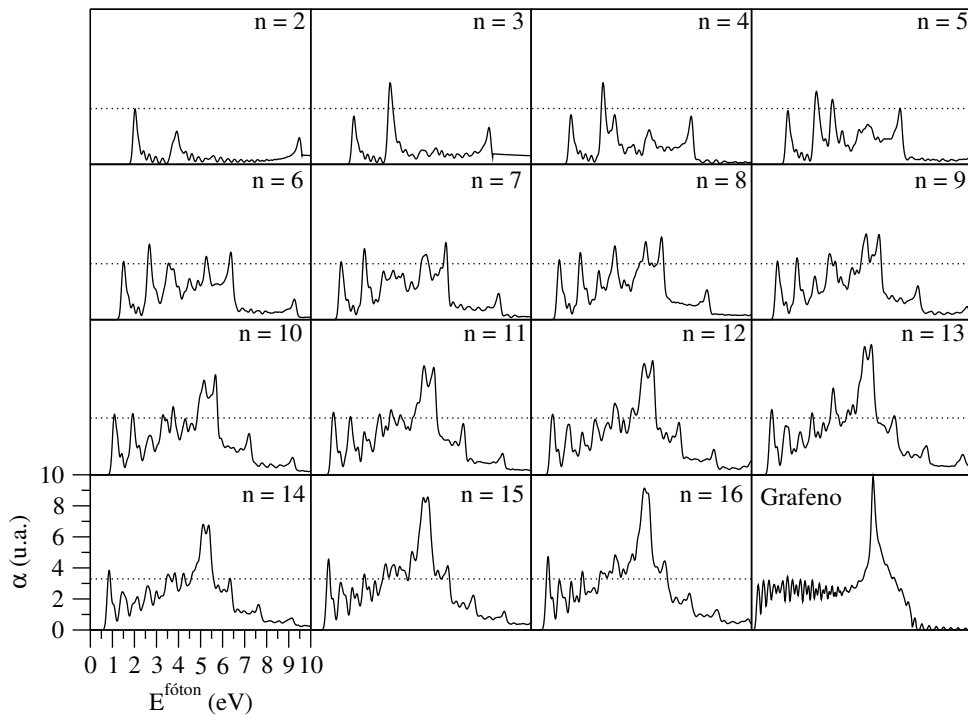


Figura 29 – Coeficiente de absorção α (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06 em função, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas puras. A linha tracejada está localizada na altura 3,6 (unidades arbitrárias). O gráfico para o grafeno está em escala diferente dos demais.

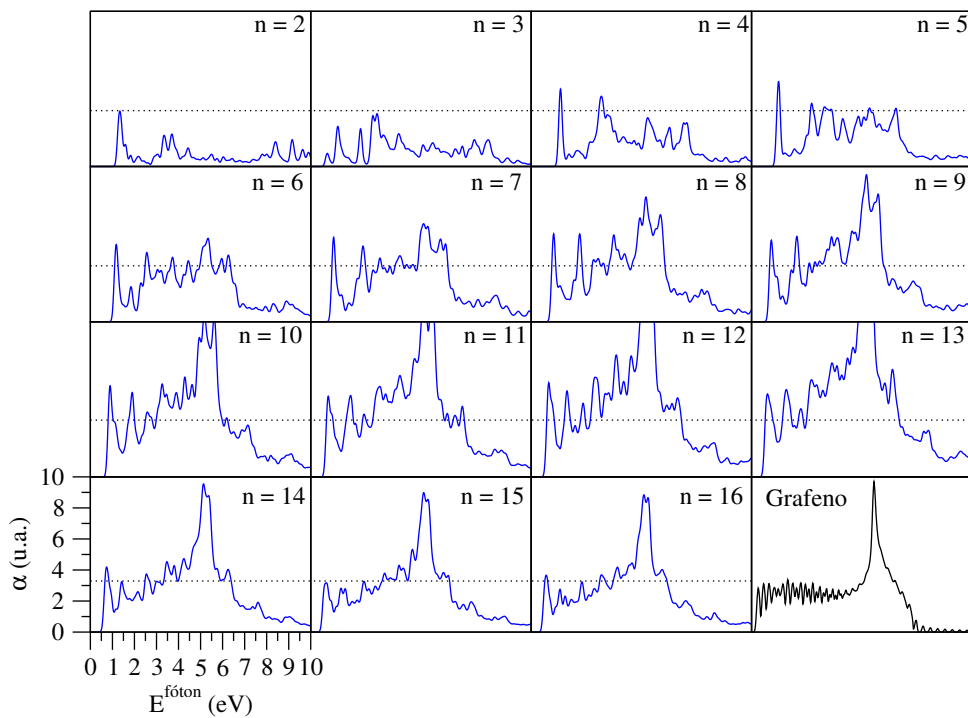


Figura 30 – Coeficiente de absorção α (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas dopadas com B. A linha tracejada está localizada na altura 3,3 (unidades arbitrárias). O gráfico para o grafeno está em escala diferente dos demais.

nas nanofitas puras a intensidade deste pico é praticamente insensível à largura até próximo de $n = 13$, quando este primeiro pico começa a aumentar sua intensidade, como pode ser observado com auxílio das linhas pontilhadas na Figura 29. Atribuímos essa mudança no comportamento de $\alpha(\omega)$ à redução da influência dos estados de borda decorrente da relaxação do confinamento lateral. Para as nanofitas dopadas, verificamos uma maior sensibilidade deste primeiro pico à largura: a intensidade do primeiro pico pode variar significativamente entre larguras próximas, como pode ser verificado nas Figuras 30 e 31.

A análise comparativa geral nos permitiu observar que a topologia do espectro de absorção sustenta alguns padrões, em especial para as larguras $n > 5$, onde os efeitos de confinamento lateral mais intensos começam a ser atenuados. Para estas larguras e independentemente da presença de dopantes, a região de máxima intensidade de absorção permanece concentrada no espectro ultravioleta, especificamente na janela energética entre 4,0 eV e 6,0 eV, conforme é possível visualizar nas Figuras 26, 27 e 28. O que o efeito de escala promove, de fato, é uma redistribuição gradual da força de oscilador e, à medida que n cresce, as transições perdem o caráter de picos estreitos separados por regiões de pouca absorção e preenchem o espectro com um fundo de absorção contínuo.

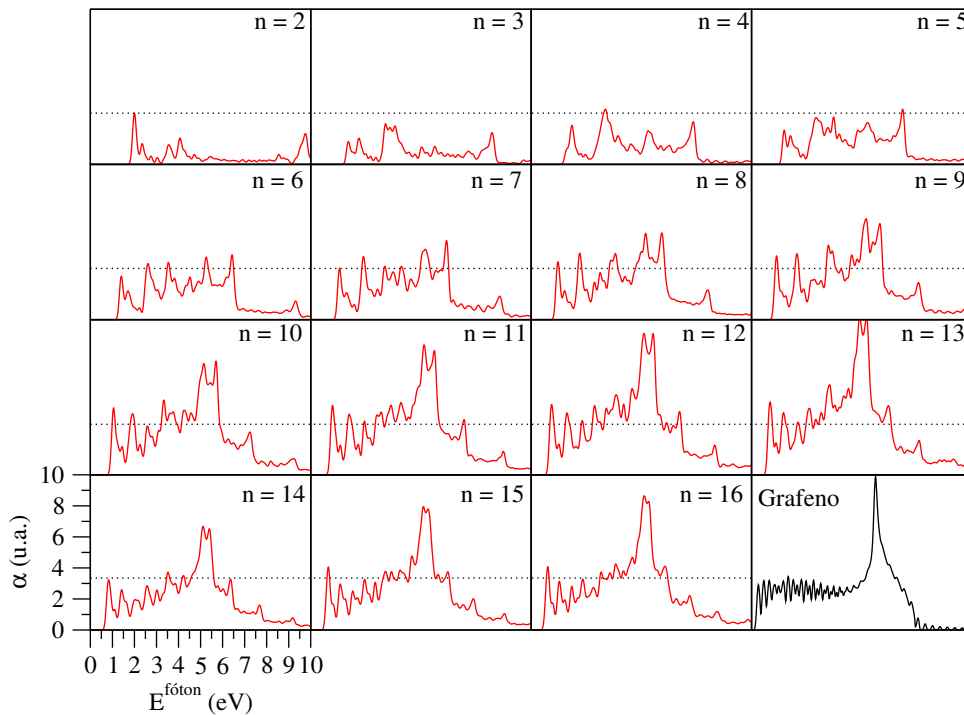


Figura 31 – Coeficiente de absorção α (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas dopadas com N. A linha tracejada está localizada na altura 3,3 (unidades arbitrárias). O gráfico para o grafeno está em escala diferente dos demais.

Adicionalmente, a comparação entre as nanofitas puras e dopadas demonstrou que a magnitude do *redshift* no limiar de absorção da nanofita é um parâmetro predominantemente governado pelo confinamento espacial, atuando de forma quase independente da natureza química da dopagem. Os dopantes inserem ressonâncias ópticas locais (discutidas na seção subsequente), mas o contorno do espectro de absorção e a sua convergência em direção ao limite bidimensional obedecem, de forma geral, às leis de escala ditadas pela largura.

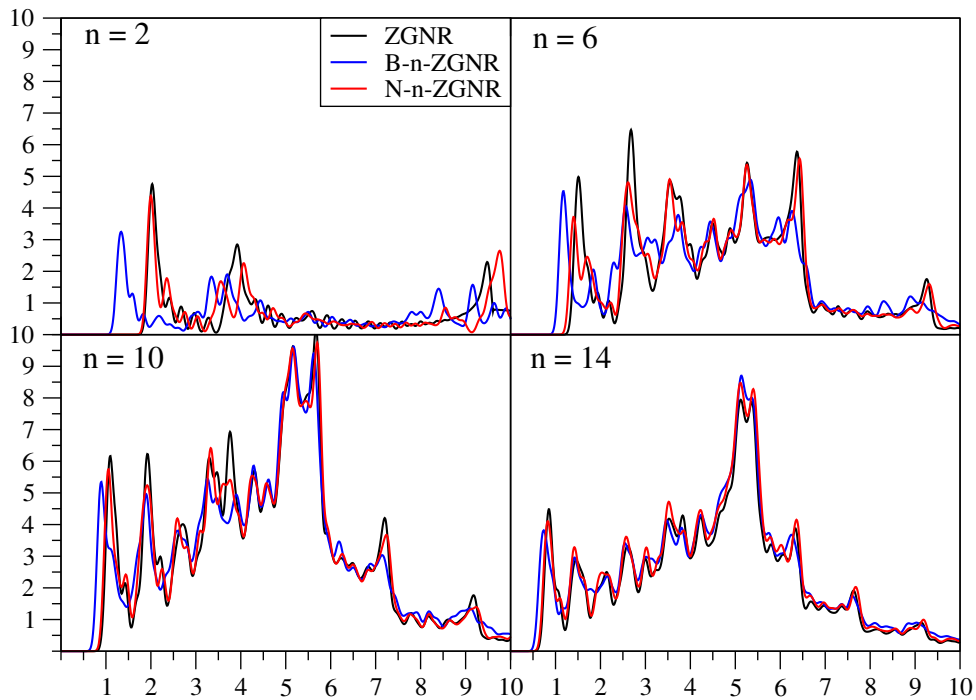


Figura 32 – Coeficiente de absorção (em unidades arbitrárias), obtido com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para as larguras $n = 2, 6, 10$ e 14 das nanofitas puras (em preto) e dopadas (com B em azul e com N em vermelho).

Em síntese, o conjunto de espectros das Figuras 29, 30 e 31 demonstra claramente uma transição de um regime dominado por efeitos de borda para um regime dominado pelas propriedades do *bulk*. Em nanofitas estreitas, a dopagem altera a simetria do sistema significativamente, introduzindo novos estados eletrônicos permitidos que reduzem o limiar de excitação óptica e aumentam a seção de choque de absorção geral, em especial nos menores valores de n . Entretanto, conforme a largura da nanofita aumenta, a razão entre o número de átomos na borda e o número de átomos de carbono no interior da fita diminui assintoticamente e isso se reflete na diluição dos efeitos do dopante e dos estados de borda. Com isso, qualquer assinatura óptica da borda é ofuscada pelas transições eletrônicas massivas da porção central grafênica intacta. Como consequência, verificamos uma sobreposição dos espectros a partir de $n = 14$, como pode ser visto na Figura 32, indicando que, para larguras em torno deste valor, a modificação química na

borda torna-se opticamente irrelevante na escala macroscópica de absorção.

6.2 Band gap óptico

Para investigar a modulação da resposta óptica das nanofitas e estimar as energias de transição óptica no regime da Aproximação da Partícula Independente (IPA), determinamos seu *gap óptico* utilizando o método gráfico de Tauc, com expoente $n=2$ (transições diretas permitidas, consistente com a aproximação adotada na Seção 2.4), a partir dos espectros de absorção $\alpha(\omega)$ discutidos na subseção anterior. Os valores obtidos com o funcional HSE06 estão representados na Figura 33 e detalhados numericamente na Tabela 9 do Apêndice A.

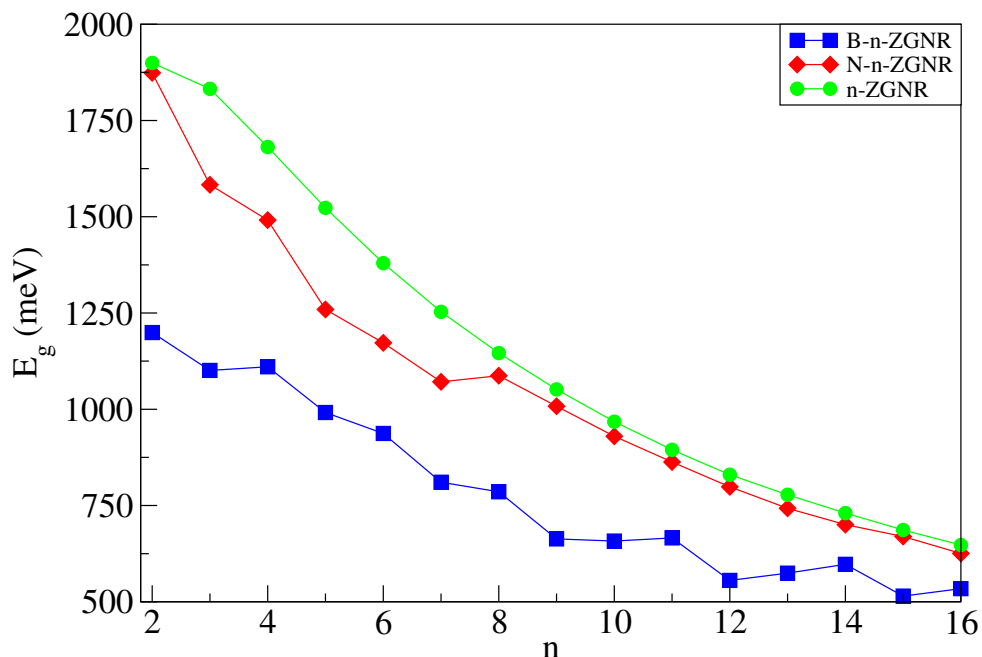


Figura 33 – Energia do *gap* óptico (no âmbito da IPA) para as n-ZGNR (em verde), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho), em meV, em função de n , obtidas usando o funcional HSE06 através do método gráfico de Tauc.

A análise da modulação do *band gap* óptico em função da largura da nanofita revelou a mesma tendência geral de decaimento, à medida que n aumenta, verificada para o *band gap* eletrônico. Mais uma vez, isso confirma que este comportamento é predominantemente governado pelo relaxamento do confinamento quântico lateral. Para as nanofitas puras (n-ZGNR) e para as dopadas com nitrogênio (N-n-ZGNR), esse decréscimo ocorre suavemente, com uma única anomalia local na transição de $n = 7$ para $n = 8$ nas nanofitas dopadas com N. É nítido, na Figura 33, que a curva do *band gap* óptico das fitas dopadas com nitrogênio aproxima-se de forma assintótica da curva das fitas puras em larguras maiores (em especial para $n \geq 8$). Esse

comportamento confirma que, à medida que a dimensão transversal se expande, os estados hibridizados associados à natureza doadora do nitrogênio perturbam minimamente o limite de absorção ditado pela porção central (que mantém a estrutura base do grafeno).

Em contrapartida, as nanofitas dopadas com boro (B-n-ZGNR) apresentam um decaimento óptico que, embora siga a mesma tendência macroscópica inversamente proporcional à largura, afasta-se de um comportamento estritamente monótono, apresentando algumas anomalias locais. A curva azul na Figura 33 mostra discretos acréscimos de energia em algumas transições de largura, como de $n = 3$ (1,10 eV) para $n = 4$ (1,11 eV) e, de forma mais evidente, o aumento na janela entre $n = 12$ (0,56 eV) e $n = 14$ (0,60 eV). Essas oscilações pontuais sugerem uma sensibilidade particular das ressonâncias aceitadoras do boro ao padrão de modulação transversal ou à paridade geométrica da rede celular, um fenômeno de interação entre bordas que o nitrogênio consegue acomodar de maneira mais contínua.

Ao compararmos os *band gaps* eletrônicos, apresentados na seção 5.2, com os valores obtidos pelo método de Tauc desta seção, estabelecemos uma correlação clara entre ambos. Observamos um deslocamento sistemático para energias menores (*redshift*) do limiar de absorção óptica (a partir do qual estimamos o *band bag* óptico) em relação ao *band gap* eletrônico. Esse resultado é consistente com o nível de teoria adotado. Como a formulação óptica neste estudo foi conduzida integralmente no escopo da IPA, todas as interações de muitos corpos foram negligenciadas, em especial a forte atração coulombiana elétron-buraco inerente a materiais de baixa dimensionalidade. Como consequência disso, o *redshift* observado nos presentes dados não constitui uma assinatura quantitativa da energia de ligação excitônica. A redução do *band gap* reportada nesta seção reflete o perfil da densidade conjunta de estados (JDOS) nas vizinhanças das bordas das bandas, aliada às modulações impostas pelas matrizes de transição dipolar permitidas. Embora o limite IPA forneça um mapa qualitativo das redistribuições da força de oscilador, a determinação rigorosa do *band gap* excitônico real (que mascara parte do *band gap* eletrônico em experimentos) demandaria um tratamento além do campo médio, como a aplicação da equação de Bethe-Salpeter (BSE).

7 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A presente tese demonstrou que a dopagem substitucional nas bordas de nanofitas de grafeno com borda zigue-zague é uma ferramenta eficaz para a engenharia de materiais, mas cuja assinatura depende fortemente da largura da nanofita. A modulação das propriedades eletrônicas e ópticas das nanofitas de grafeno estudadas opera sob um regime de competição entre o confinamento quântico lateral, mensurado indiretamente pela largura n , e a perturbação química local introduzida pelo dopante. O confinamento governa as tendências de escala estrutural, impondo o decaimento assintótico do *band gap* eletrônico e o *redshift* do espectro de absorção óptica em direção ao limite bidimensional do grafeno. A natureza química específica do dopante, por sua vez, atua como um mecanismo de sintonia fina, capaz de induzir quebras de simetria fundamentais para a customização da nanoestrutura.

A análise da estabilidade termodinâmica evidenciou contrastes na acomodação estrutural de cada dopante. Apesar do cálculo das energias de coesão sugerir que todas as estruturas estudadas são termodinamicamente ligadas e estáveis, a incorporação do nitrogênio promove uma leve contração na rede com baixo custo energético, preservando a integridade estrutural e a estabilidade global do sistema. Já a presença do boro impõe alta penalidade termodinâmica, particularmente no regime de forte confinamento verificado em nanofitas estreitas. Demonstrou-se que a alta energia de formação nas B-n-ZGNRs mais estreitas não decorre primariamente da tensão elástica induzida pela deformação mecânica, visto que a geometria da borda apresenta pouca variação em função de n . Essa instabilidade decorre, na verdade, das fortes interações eletrônicas e de *spin* interbordas transversais à nanofita, efeitos estes que aparentam se encontrar eficientemente blindados na presença do nitrogênio.

No que se refere à estrutura eletrônica, explorada por meio da aplicação do funcional híbrido HSE06, explorou-se o mecanismo pelo qual os dopantes modulam o *band gap* e geram estados localizados altamente polarizados. A comparação metodológica entre funcionais estabeleceu que, embora funcionais semilocais como o PBE capturem a topologia qualitativa das bandas, o uso do funcional híbrido é estritamente necessário para mitigar erros de autointeração e prever magnitudes de *band gap* alinhadas ao comportamento experimental disponível. Verificou-se que o nitrogênio preserva a sintonizabilidade geométrica do *gap* e induz um desdobramento de *spin* (*spin splitting*) dos estados de borda da ordem de 0,2 eV. A independência paramétrica desse desdobramento em relação à largura n confirma que o *spin splitting* induzido pelo N é um fenômeno estritamente local: ele decorre da ação do campo de troca dos estados de borda

π (p_z), ferromagneticamente ordenados, sobre o par isolado no plano (p_x) do dopante, e não de um acoplamento de longo alcance mediado pela largura da fita. Nesse quadro, o nitrogênio atua simultaneamente por duas rotas complementares: doa seu elétron p_z à rede conjugada π - π^* dos carbonos adjacentes, preservando a densidade de *spin* distribuída ao longo das borda, e hospeda, no estado isolado p_x , uma sonda local do magnetismo de borda, cujo desdobramento constitui assinatura espectroscópica direta do ordenamento magnético do sistema. Nas nanofitas dopadas com boro, constatou-se a forte localização espacial do estado de borda induzido pela impureza, cuja composição orbital define-se de maneira quase exclusiva pelo estado isolado p_x do boro. Essa localização isola os estados da borda dopada e reflete-se em uma maior resiliência da magnitude do *gap* eletrônico frente às variações de largura.

A resposta óptica refletiu diretamente o relaxamento do confinamento quântico transversal, o qual manifesta um consistente *redshift* do limite de absorção ao longo do alargamento da estrutura. Especificamente, a dopagem com boro demonstrou atuar como promotora de uma forte redistribuição da força de oscilador e alterando relevantemente a absorção óptica na janela do ultravioleta (em especial entre 4,0 e 6,0 eV). Existe, entretanto, um limite de atuação imposto pelas leis de escala desta engenharia de bordas: a partir de larguras correspondentes a $n \geq 14$, as assinaturas ópticas locais perdem relevância macroscópica. A partir desta largura, as assinaturas e perturbações induzidas pelos átomos dopantes são completamente ofuscadas, e a absorção passa a ser plenamente dominada pelas transições originárias da porção central, do tipo grafeno, preservada no interior das nanofitas.

Os resultados desta pesquisa fornecem uma base sistemática para o design tecnológico de nanomateriais. Ao mostrar a preservação da dependência geométrica do *band gap* pelo nitrogênio, este trabalho indica as N-n-ZGNRs como candidatas sólidas em arquiteturas de lógica de *spin* e aplicações em optoeletrônica de precisão. Por sua vez, ao conferir estabilidade a *gaps* reduzidos e aumentar a resposta UV da rede de carbonos, as B-n-ZGNRs apresentam-se como uma matriz validada teoricamente para alocação em filtros de *spin*. Pensando na consolidação dessas tecnologias, deve-se considerar que o uso da IPA em nossa pesquisa negligencia a substancial atração coulombiana elétron-buraco que caracteriza os sistemas 1D. Portanto, propõe-se como rota de trabalho futuro a extensão destas análises aos domínios da equação de Bethe-Salpeter (BSE) para capturar o *band gap* óptico excitônico dos sistemas. Além disso, para confirmar a aplicabilidade em sistemas spintrônicos, o estudo das propriedades de transporte destes sistemas é um desdobramento relevante deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- 1 NETO, A. H. C. et al. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 109–162, 2009.
- 2 NAKADA, K. et al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. **Physical Review B**, v. 54, p. 17954–17961, 1996.
- 3 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 4 IZQUIERDO-GARCÍA, P.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, J. M.; MARTÍN, N. Twenty years of graphene: From pristine to chemically engineered nano-sized flakes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 146, n. 47, p. 32222–32234, 2024.
- 5 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- 6 SANG, M. et al. Electronic and thermal properties of graphene and recent advances in graphene based electronics applications. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, 2019.
- 7 CHUNG, H.-C. et al. Electronic and optical properties of graphene nanoribbons in external fields. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 7573–7616, 2015.
- 8 SCHWIERZ, F. Graphene transistors. **Nature Nanotechnology**, v. 5, 2010.
- 9 HAN, M. Y. et al. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 98, p. 206805, 2007.
- 10 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 216803, 2006.
- 11 SLOTA, M. et al. Magnetic edge states and coherent manipulation of graphene nanoribbons. **Nature**, v. 557, n. 7707, p. 691–695, 2018.
- 12 CAI, J. et al. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. **Nature**, v. 466, n. 7305, p. 470–473, 2010.
- 13 RUFFIEUX, P. et al. On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology. **Nature**, v. 531, n. 7595, p. 489–492, 2016.
- 14 BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006.
- 15 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. **Nature**, v. 444, n. 7117, p. 347–349, 2006.
- 16 LOU, S. et al. Graphene nanoribbons: current status, challenges and opportunities. **Quantum Frontiers**, v. 3, n. 1, 2024.
- 17 WANG, J. et al. Magnetics and spintronics on two-dimensional composite materials of graphene/hexagonal boron nitride. **Materials Today Physics**, v. 3, p. 93–117, 2017.
- 18 YAZYEV, O. V. A guide to the design of electronic properties of graphene nanoribbons. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 10, p. 2319–2328, 2013.

- 19 PRATAP, S.; KUMAR, S.; SINGH, R. P. Certain aspects of quantum transport in zigzag graphene nanoribbons. **Frontiers in Physics**, v. 10, 2022.
- 20 MAGDA, G. Z. et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. **Nature**, v. 514, n. 7524, p. 608–611, 2014.
- 21 WIMMER, M. et al. Spin currents in rough graphene nanoribbons: Universal fluctuations and spin injection. **Physical Review Letters**, v. 100, p. 177207, 2008.
- 22 ARESHKIN, D. A.; GUNLYCKE, D.; WHITE, C. T. Ballistic transport in graphene nanostrips in the presence of disorder: Importance of edge effects. **Nano Letters**, v. 7, n. 1, p. 204–210, 2007.
- 23 WANG, H. et al. Graphene nanoribbons for quantum electronics. **Nature Reviews Physics**, v. 18, p. 7573–7616, 2016.
- 24 KOSKINEN, P.; MALOLA, S.; HÄKKINEN, H. Self-passivating edge reconstructions of graphene. **Physical Review Letters**, v. 101, p. 115502, 2008.
- 25 GIRIT, C. O. et al. Graphene at the edge: Stability and dynamics. **Science**, v. 323, n. 5922, p. 1705–1708, 2009.
- 26 WAN, H.; XIAO, X.; ANG, Y. S. Edge doping engineering of high-performance graphene nanoribbon molecular spintronic devices. **Nanomaterials**, v. 12, 2022.
- 27 HOUTSMA, R. S. K.; RIE, J. de la; STÖHR, M. Atomically precise graphene nanoribbons: interplay of structural and electronic properties. **Chemical Society Reviews**, v. 50, p. 6541–6568, 2021.
- 28 SHARMA, R. et al. Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 398–405, 2010.
- 29 YANG, G. et al. Structure of graphene and its disorders: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 613–648, 2018.
- 30 BLACKWELL, R. E. et al. Spin splitting of dopant edge state in magnetic zigzag graphene nanoribbons. **Nature**, v. 600, n. 7890, p. 647–652, 2021.
- 31 TIAN, C. et al. Graphene nanoribbons: Current status and challenges as quasi-one-dimensional nanomaterials. **Reviews in Physics**, v. 10, p. 100082, 2023.
- 32 XIAO, H.; TAHIR-KHELI, J.; GODDARD, W. A. I. Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 3, p. 212–217, 2011.
- 33 EZAWA, M. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. **Physical Review B**, v. 73, p. 045432, 2006.
- 34 RIZZO, D. J. et al. Topological band engineering of graphene nanoribbons. **Nature**, v. 560, n. 7717, p. 204–208, 2018.
- 35 GRÖNING, O. et al. Engineering of robust topological quantum phases in graphene nanoribbons. **Nature**, v. 560, n. 7717, p. 209–213, 2018.

- 36 DAS, S. R.; DUTTA, S. Spin filtering and rectification in lateral heterostructures of zigzag-edge bc3 and graphene nanoribbons: Implications for switching and memory devices. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 9, p. 5365–5372, 2019.
- 37 REZAPOUR, M. R. et al. Lower electric field-driven magnetic phase transition and perfect spin filtering in graphene nanoribbons by edge functionalization. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 7, n. 24, p. 5049–5055, 2016.
- 38 ESMAEILI, M.; JAFARI, M. R.; SANAEEPUR, M. Negative differential resistance in nanoscale heterostructures based on zigzag graphene nanoribbons anti-symmetrically decorated with bn. **Superlattices and Microstructures**, v. 145, p. 106584, 2020.
- 39 RUI, C. et al. Transport properties of b/p doped graphene nanoribbon field-effect transistor. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 130, p. 105826, 2021.
- 40 XIAO, Z. et al. Design of atomically precise nanoscale negative differential resistance devices. **Advanced Theory and Simulations**, v. 2, n. 2, p. 1800172, 2019.
- 41 THIEL, W. Semiempirical quantum–chemical methods. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 4, 03 2014.
- 42 KOHN, W. Nobel lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, p. 1253–1266, 1999.
- 43 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Hoboken, USA: Wiley, 2004.
- 44 SZABO, A.; SZABÓ, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Londres, UK: Macmillan, 1982.
- 45 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- 46 SHIKANO, Y. et al. Post-hartree–fock method in quantum chemistry for quantum computer. **The European Physical Journal Special Topics**, v. 230, n. 4, p. 1037–1051, 2021.
- 47 HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928.
- 48 FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, p. 126–148, 1930.
- 49 SLATER, J. C. Note on Hartree’s method. **Physical Review**, v. 35, p. 210–211, 1930.
- 50 MAGNASCO, V. Chapter 16 - post-hartree–fock methods. In: **Elementary Molecular Quantum Mechanics (Second Edition)**. Second edition. [S.l.]: Elsevier, 2013. p. 681–722. ISBN 978-0-444-62647-9.
- 51 TAYLOR, P. L.; HEINONEN, O. **A Quantum Approach to Condensed Matter Physics**. Nova Iorque, USA: Cambridge University Press, 2002.
- 52 KATSNELSON, M. **The Physics of Graphene**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2020.

- 53 PLIETH, W. 2 - Structure and Bonding. In: PLIETH, W. (Ed.). **Electrochemistry for Materials Science**. Amsterdam, NL: Elsevier, 2008. p. 27–69.
- 54 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010.
- 55 MUNRO, J. M. et al. An improved symmetry-based approach to reciprocal space path selection in band structure calculations. **Computational Materials**, v. 6, p. 1–6, 2020.
- 56 HINUMA, Y. et al. Band structure diagram paths based on crystallography. **Computational Materials Science**, v. 128, p. 140–184, 2017.
- 57 CHANDRASEKARAN, A.; BETOURAS, J. J. Effect of disorder on density of states and conductivity in higher-order van hove singularities in two-dimensional bands. **Physical Review B**, v. 105, p. 075144, 2022.
- 58 ADONISI, G.; CANTELE, G.; CHIOFALO, M. L. Electronic structure of nanosystems and crystals. In: _____. **Introduction to Solid State Physics and Crystalline Nanostructures**. Milão, IT: Springer Milan, 2014. p. 97–264.
- 59 BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; LICHTENSTEIN, A. I. Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 77, p. 035427, 2008.
- 60 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- 61 FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. **Rendiconti Lincei - Matematica e Applicazioni**, v. 6, p. 602–607, 1927.
- 62 BECKE, A. D. Perspective: Fiftyyears of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- 63 MOURIK, T. van; BÜHL, M.; GAIGEOT, M.-P. Density functional theory across chemistry, physics and biology. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2011, p. 20120488, 03 2014.
- 64 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 65 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 66 PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conference Proceedings**, v. 577, n. 1, p. 1–20, 07 2001.
- 67 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980.
- 68 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 23, p. 5048–5079, May 1981.

- 69 BECKE, A. D. Completely numerical calculations on diatomic molecules in the local-density approximation. **Physical Review A**, American Physical Society, v. 33, p. 2786–2788, 1986.
- 70 PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, American Physical Society, v. 46, p. 6671–6687, Sep 1992.
- 71 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996.
- 72 BORLIDO, P. et al. Large-scale benchmark of exchange–correlation functionals for the determination of electronic band gaps of solids. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 15, n. 9, p. 5069–5079, 2019.
- 73 MEDVEDEV, M. G. et al. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional. **Science**, v. 355, n. 6320, p. 49–52, 2017.
- 74 PERDEW, J. P.; KURTH, S. Density functionals for non-relativistic coulomb systems in the new century. In: FIOLHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. A. L. (Ed.). **A Primer in Density Functional Theory**. Berlim, DE: Springer Berlin Heidelberg, 2003. p. 1–55.
- 75 KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: Lsd, ggas, and meta-ggas. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 75, n. 4-5, p. 889–909, 1999.
- 76 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E. Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 3, p. 1187–1192, 2004.
- 77 FOX, M. **Optical Properties of Solids**. 2. ed. Nova Iorque, USA: Oxford University Press, 2010.
- 78 WOOTEN, F. **Optical Properties of Solids**. Nova Iorque, USA: Academic Press, 1972.
- 79 VASKO, F. T.; KUZNETSOV, A. V. **Electronic States and Optical Transitions in Semiconductor Heterostructures**. Nova Iorque, EUA: Springer Science & Business Media, 1998.
- 80 DRESSELHAUS, M. S. et al. **Solid State Properties: From Bulk to Nano**. Berlim, DE: Springer, 2018.
- 81 URADE, A. R.; LAHIRI, I.; SURESH, K. Graphene properties, synthesis and applications: A review. **The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society**, v. 75, n. 3, p. 614–630, 2022.
- 82 HOVE, L. V. The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal. **Physical Review**, v. 89, p. 1189–1193, 1953.
- 83 KHARCHE, N. et al. Effect of layer stacking on the electronic structure of graphene nanoribbons. **ACS Nano**, v. 5, n. 8, p. 6096–6101, 2011.

- 84 SANTOS, E. J. G.; AYUELA, A.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. First-principles study of substitutional metal impurities in graphene: structural, electronic and magnetic properties. **New Journal of Physics**, v. 12, n. 5, p. 053012, 2010.
- 85 FRIEDRICH, N. et al. Magnetism of topological boundary states induced by boron substitution in graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 125, p. 146801, 2020.
- 86 HSU, H.; REICHL, L. E. Selection rule for the optical absorption of graphene nanoribbons. **Physical Review B**, v. 76, p. 045418, 2007.
- 87 SASAKI, K.-i. et al. Theory of optical transitions in graphene nanoribbons. **Physical Review B**, v. 84, p. 085458, 2011.
- 88 BREY, L.; FERTIG, H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the dirac equation. **Physical Review B**, v. 73, p. 235411, 2006.
- 89 BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter**. [S.l.]: Oxford University Press, 2001. (Oxford Master Series in Condensed Matter Physics). ISBN 9780198505921.
- 90 CAVALCANTE, C. R. M.; GUERRA, T.; AZEVEDO, S. Theoretical investigation of the scaling behavior of doped edge states in zigzag graphene nanoribbons. **Applied Physics A**, v. 131, n. 7, p. 534, 2025.
- 91 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, 2002.
- 92 KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 22, p. 224106, 2006.
- 93 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, n. 3, p. 1993–2006, 1991.
- 94 MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2004.
- 95 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 1982.
- 96 MIWA, R.; VEIGA, R.; SRIVASTAVA, G. P. Structural, electronic, and magnetic properties of pristine and oxygen-adsorbed graphene nanoribbons. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5776–5782, 2010.
- 97 GUERRA, T. et al. A first-principle study of α - and γ -graphyne and its BN and BC₂N analogs. **Computational Materials Science**, v. 234, p. 112760, 2024.
- 98 ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Elements of Physical Chemistry**. 5. ed. Oxford, UK: Oxford University Press, 2009.
- 99 SINGH, S.; KAUR, I. Bandgap engineering in armchair graphene nanoribbon of zigzag-armchair-zigzag based nano-fet: A DFT investigation. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 118, p. 113960, 2020.
- 100 ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and Surface Forces**. 3. ed. San Diego, USA: Academic Press, 2011. 23-51 p. ISBN 978-0-12-375182-9.

- 101 WASSMANN, T. et al. Structure, stability, edge states, and aromaticity of graphene ribbons. **Physical Review Letters**, v. 101, p. 096402, 2008.
- 102 CERVANTES-SODI, F. et al. Edge-functionalized and substitutionally doped graphene nanoribbons: Electronic and spin properties. **Physical Review B**, v. 77, p. 165427, 2008.
- 103 CHAUHAN, S. S.; SRIVASTAVA, P.; SHRIVASTAVA, A. K. Electronic and transport properties of boron and nitrogen doped graphene nanoribbons: An *ab initio* approach. **Applied Nanoscience**, v. 4, n. 4, p. 461–467, 2014.
- 104 SHIN, H. et al. Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 11, p. 114702, 2014.
- 105 SCHIMKA, L.; HARL, J.; KRESSE, G. Improved hybrid functional for solids: The HSEsol functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 2, p. 024116, 2011.
- 106 PADILHA, J. E. et al. Ixv curves of boron and nitrogen doping zigzag graphene nanoribbons. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 111, n. 7-8, p. 1379–1386, 2011.
- 107 WANG, X.-Y. et al. Heteroatom-doped nanographenes with structural precision. **Accounts of Chemical Research**, v. 52, n. 9, p. 2491–2505, 2019.
- 108 REZAPOUR, M. R.; LEE, G.; KIM, K. S. A high performance n-doped graphene nanoribbon based spintronic device applicable with a wide range of adatoms. **Nanoscale Advances**, v. 2, p. 5905–5911, 2020.
- 109 PIZZOCHERO, M. et al. Edge disorder in bottom-up zigzag graphene nanoribbons: Implications for magnetism and quantum electronic transport. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 12, n. 19, p. 4692–4696, 2021.
- 110 YANG, L. et al. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 99, p. 186801, 2007.
- 111 RACZKOWSKI, M.; ASSAAD, F. F. Interplay between the edge-state magnetism and long-range coulomb interaction in zigzag graphene nanoribbons: Quantum monte carlo study. **Physical Review B**, v. 96, p. 115155, 2017.
- 112 SOAVI, G. et al. Exciton–exciton annihilation and biexciton stimulated emission in graphene nanoribbons. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 11010, 2016.
- 113 CHOI, J.-H. et al. Linear scaling of the exciton binding energy versus the band gap of two-dimensional materials. **Physical Review Letters**, v. 115, p. 066403, 2015.
- 114 TAUC, J. Optical properties of amorphous semiconductors. In: _____. **Amorphous and Liquid Semiconductors**. Boston, EUA: Springer US, 1974. p. 159–220.
- 115 KLEIN, J. et al. Limitations of the tauc plot method. **Advanced Functional Materials**, v. 33, n. 47, p. 2304523, 2023.

APÊNDICE A – MATERIAL SUPLEMENTAR

Este apêndice reúne o material suplementar que fundamenta numericamente as discussões qualitativas desenvolvidas nas Seções 4, 5 e 6. Embora as tendências físicas centrais dos resultados, como evolução da estabilidade termodinâmica, modulação do *band gap* e resposta óptica em função da largura n , já tenham sido devidamente analisadas e ilustradas no corpo do texto, a apresentação de todos os valores numéricos calculados, bem como das estruturas de bandas, densidades de estados resolvidas por orbital e espectros para a totalidade das larguras investigadas ($n = 2$ a $n = 16$), tornaria a leitura das seções principais excessivamente extensa e fragmentada. Optou-se, assim, por reservar a este apêndice o material de caráter reprodutível e de consulta direta: as tabelas que fundamentam os gráficos discutidos no texto, as estruturas de bandas obtidas com o funcional PBE, usadas como contraponto às calculadas com o HSE06, e a densidade projetada de estados resolvida por orbital atômico, incluindo as contribuições dos átomos de carbono adjacentes aos dopantes. A leitura deste apêndice não é, portanto, autônoma: cada item aqui apresentado é indicado no ponto correspondente do corpo da tese e deve ser consultado em conjunto com a discussão lá desenvolvida. Para garantir a consistência na ordem dos dados, algumas tabelas e gráficos precisaram ser incluídos em páginas isoladas.

Tabela 4 – Distâncias médias de ligação C–C, C–H, C–B e C–N, em Å, em função da largura n das nanofitas e coeficiente de variação (CV)

n	n-ZGNR		B-n-ZGNR			N-n-ZGNR		
	C–C	C–H	C–C	C–B	C–H	C–C	C–N	C–H
2	1,432	1,109	1,433	1,538	1,110	1,434	1,360	1,108
3	1,435	1,108	1,436	1,535	1,109	1,436	1,364	1,108
4	1,436	1,108	1,437	1,532	1,108	1,436	1,367	1,108
5	1,437	1,108	1,437	1,530	1,108	1,433	1,365	1,108
6	1,437	1,108	1,438	1,529	1,108	1,437	1,370	1,108
7	1,437	1,108	1,438	1,528	1,108	1,437	1,371	1,108
8	1,437	1,108	1,438	1,527	1,108	1,437	1,371	1,108
9	1,437	1,108	1,438	1,527	1,108	1,437	1,372	1,108
10	1,437	1,109	1,438	1,526	1,108	1,437	1,372	1,108
11	1,437	1,108	1,438	1,526	1,108	1,437	1,372	1,108
12	1,437	1,109	1,438	1,525	1,109	1,437	1,373	1,108
13	1,438	1,108	1,438	1,524	1,109	1,438	1,374	1,108
14	1,437	1,095	1,438	1,525	1,108	1,438	1,373	1,108
15	1,438	1,108	1,438	1,524	1,108	1,438	1,381	1,095
16	1,438	1,108	1,438	1,525	1,109	1,438	1,373	1,108
$\bar{d}$	1,437	1,107	1,437	1,528	1,108	1,437	1,371	1,107
CV	0,10%	0,31%	0,09%	0,28%	0,30%	0,10%	0,36%	0,30%

Nota: o coeficiente de variação corresponde ao desvio padrão amostral dividido pela média.

A Tabela 4 apresenta os valores médios das distâncias de ligação C–C, C–H, C–B e C–N para todas as larguras estudadas, acompanhados dos respectivos coeficientes de variação (CV). Esses dados fundamentam quantitativamente a análise estrutural da Seção 4.1 e a Figura 10, permitindo verificar com precisão a elongação da ligação C–B ($\approx 6,3\%$) e a contração da ligação C–N ($\approx 4,6\%$) em relação à ligação C–C de referência, bem como a maior dispersão ($CV > 0,27\%$) das ligações dopante–carbono frente à rede não dopada ($CV \approx 0,10\%$).

Tabela 5 – Energia de formação por átomo (E_{form}), em meV/átomo, comparando os funcionais PBE e HSE06 em função da largura n das nanofitas

n	n-ZGNR		B-n-ZGNR		N-n-ZGNR	
	PBE	HSE	PBE	HSE	PBE	HSE
2	-46,16	-23,68	288,86	348,81	-23,58	-1,43
3	-26,23	-13,16	219,23	263,50	-8,09	-0,92
4	-18,24	-9,82	176,59	207,76	-2,98	0,57
5	-14,03	-8,46	147,60	171,94	-0,96	0,36
6	-11,43	-7,83	126,46	145,91	0,00	0,00
7	-9,66	-7,51	110,71	126,68	0,46	-0,58
8	-8,38	-7,35	98,32	111,54	0,71	-1,13
9	-7,40	-7,26	88,48	99,57	0,82	-1,63
10	-6,36	-7,19	80,39	89,71	0,89	-2,08
11	-5,95	-7,13	73,65	81,53	0,90	-2,48
12	-5,88	-7,10	67,62	74,45	0,71	-2,94
13	-5,07	-7,08	61,78	67,58	-0,53	-3,84
14	-4,66	-7,53	58,85	63,51	0,88	-3,44
15	-4,37	-7,32	55,13	58,94	0,80	-3,89
16	-4,12	-7,31	51,86	55,08	0,78	-3,97

Tabela 6 – Energia de coesão por átomo (E_{coh}), em eV/átomo, comparando os funcionais PBE e HSE06 em função da largura n das nanofitas

n	n-ZGNR		B-n-ZGNR		N-n-ZGNR	
	PBE	HSE	PBE	HSE	PBE	HSE
2	-6,09	-8,68	-6,09	-8,60	-6,12	-8,89
3	-6,58	-9,30	-6,60	-9,27	-6,62	-9,49
4	-6,88	-9,68	-6,90	-9,67	-6,92	-9,84
5	-7,08	-9,93	-7,10	-9,93	-7,12	-10,07
6	-7,22	-10,11	-7,25	-10,12	-7,26	-10,24
7	-7,33	-10,25	-7,35	-10,25	-7,36	-10,36
8	-7,41	-10,35	-7,44	-10,36	-7,44	-10,45
9	-7,48	-10,44	-7,50	-10,44	-7,51	-10,53
10	-7,53	-10,51	-7,55	-10,51	-7,56	-10,59
11	-7,58	-10,56	-7,60	-10,57	-7,60	-10,64
12	-7,62	-10,61	-7,64	-10,62	-7,64	-10,68
13	-7,65	-10,65	-7,67	-10,66	-7,67	-10,72
14	-7,68	-10,69	-7,70	-10,70	-7,70	-10,75
15	-7,70	-10,72	-7,72	-10,73	-7,72	-10,78
16	-7,73	-10,75	-7,74	-10,76	-7,75	-10,81

As Tabelas 5 e 6 apresentam, respectivamente, os valores numéricos de energia de formação (E_{form}) e de energia de coesão (E_{coh}) por átomo, calculados com os funcionais PBE e HSE06 para todas as larguras $n = 2$ a $n = 16$ das nanofitas puras e dopadas. Esses valores constituem a base de dados das Figuras 11 e 12 (Seção 4) e permitem ao leitor verificar as magnitudes discutidas no texto, como o valor máximo de E_{form} para a B-2-ZGNR (288,86 meV/átomo no PBE e 348,81 meV/átomo no HSE06) e a rápida convergência da N- n -ZGNR para $E_{\text{form}} \approx 0$ a partir de $n=6$, com resolução superior à disponível na inspeção visual dos gráficos.

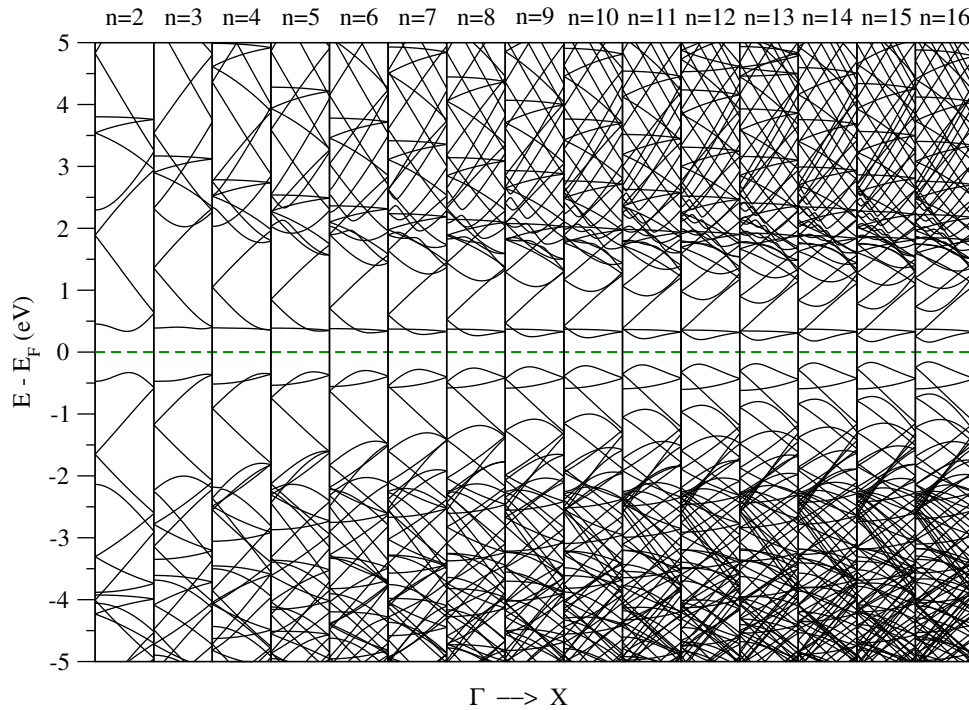


Figura 34 – Estruturas de bandas para as n -ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o PBE ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$).

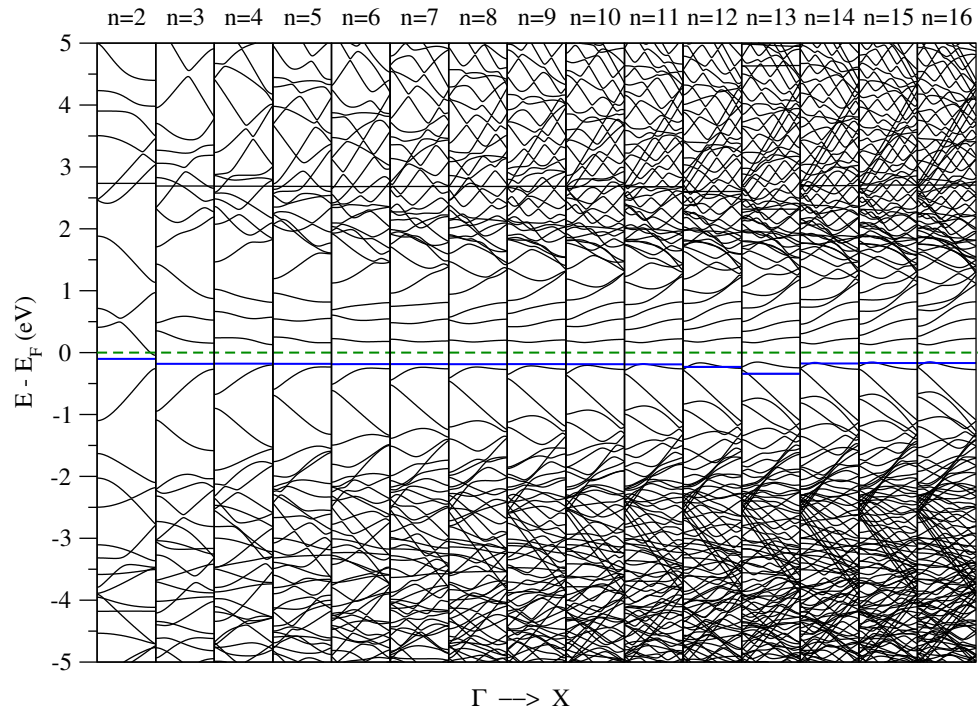


Figura 35 – Estruturas de bandas para as B- n -ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o PBE ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao B da borda estão destacados em azul.

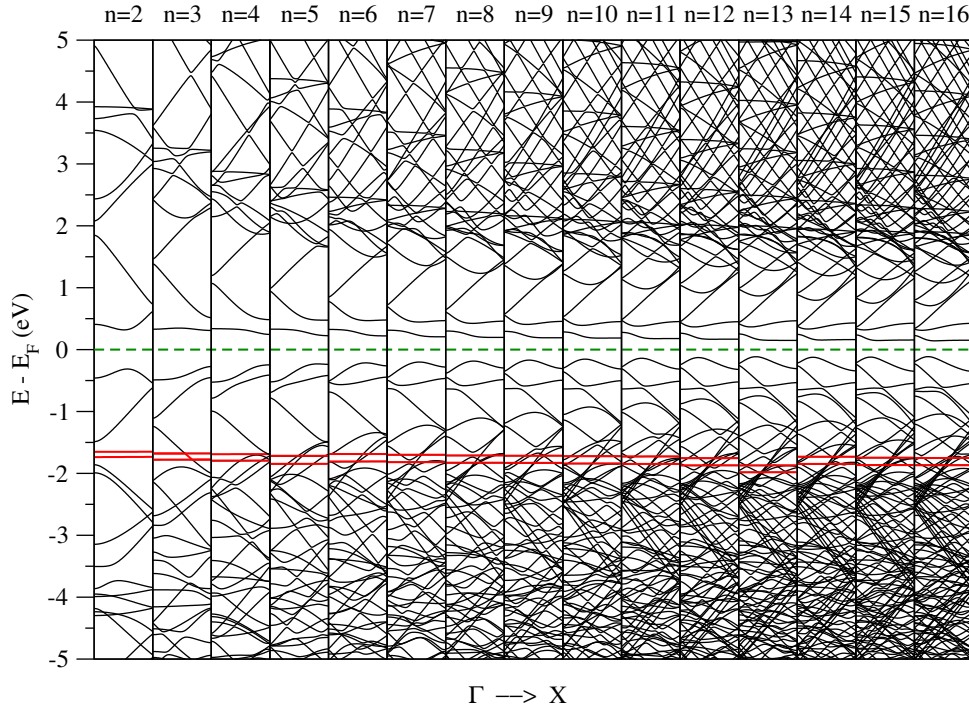


Figura 36 – Estruturas de bandas para as N- n -ZGNRs com larguras crescentes de $n = 2$ a $n = 16$ (da esquerda para a direita), calculadas usando o PBE ao longo do caminho $\Gamma \rightarrow X$. O nível de Fermi é indicado pela linha horizontal tracejada ($E - E_F = 0$) e os estados eletrônicos localizados associados ao N da borda estão destacados em vermelho.

As Figuras 34, 35 e 36 reproduzem, para o funcional PBE, as estruturas de bandas apresentadas na Seção 5.1.1 com o HSE06 (Figuras 13, 14 e 15), contemplando a série completa de larguras $n = 2$ a $n = 16$. Sua inclusão permite estender a comparação pontual realizada na Figura 16 (restrita à largura $n=6$) para todo o intervalo investigado, evidenciando que a preservação da topologia eletrônica entre os dois funcionais, discutida no corpo do texto, é uma característica sistemática da série e não um efeito particular da largura escolhida como referência.

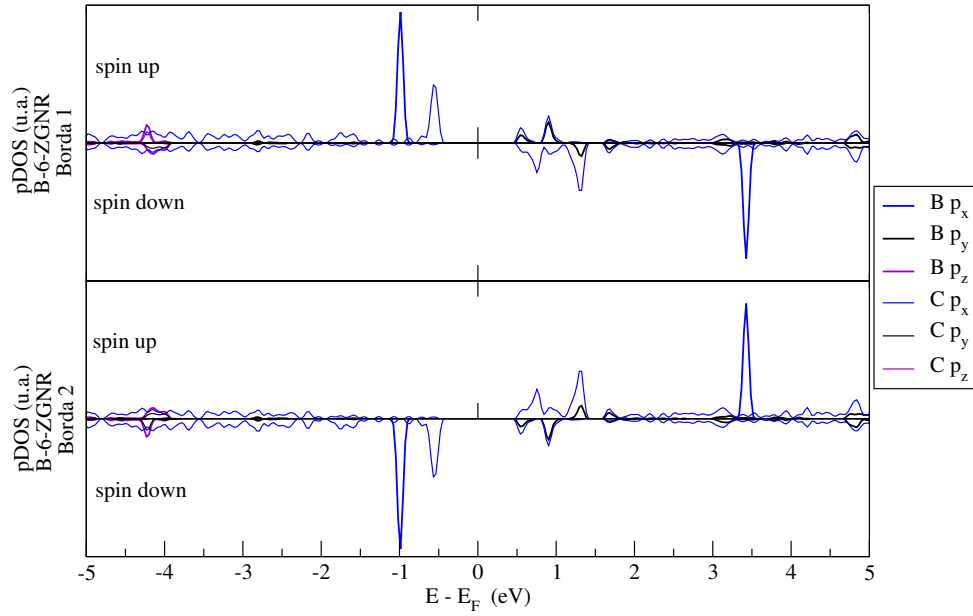


Figura 37 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (linha espessa em azul), p_y (linha espessa em preto) e p_z (linha espessa em violeta) do B e p_x (linha fina em azul), p_y (linha fina em preto) e p_z (linha fina em violeta) do C na B-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) em função de $E - E_F$, em eV.

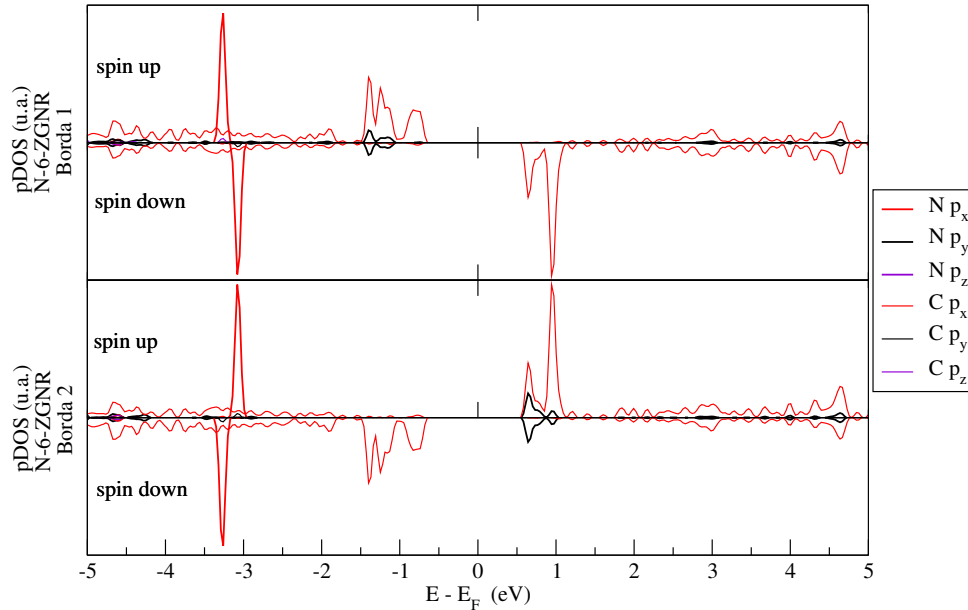


Figura 38 – Densidade projetada de estados (PDOS), em unidades arbitrárias, para os orbitais p_x (linha espessa em vermelho), p_y (linha espessa em preto) e p_z (linha espessa em violeta) do N e p_x (linha fina em vermelho), p_y (linha fina em preto) e p_z (linha fina em violeta) do C na N-6-ZGNR. Os dois gráficos superiores referem-se à borda 1 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) e os dois gráficos inferiores referem-se à borda 2 (superior para o *spin up* e o inferior para *spin down*) em função de $E - E_F$, em eV.

As Figuras 37 e 38 detalham a densidade projetada de estados (PDOS) resolvida por orbital atômico para a B-6-ZGNR e a N-6-ZGNR, respectivamente, estendendo as Figuras 18 e 19 do corpo do texto (Seção 5.1.2) com a inclusão explícita das contribuições dos átomos de carbono das bordas, discriminadas por borda e por canal de *spin*. Essa decomposição adicional permite verificar de forma quantitativa, e não apenas por inspeção da LDOS, a hibridização entre o estado localizado do dopante e a rede $\pi - \pi^*$ dos carbonos vizinhos, sustentando em particular a discussão sobre o caráter doador do nitrogênio (Seção 5.1.2). Para quantificar diretamente o sinal da polarização de *spin* em cada borda, complementarmente, integramos a PDOS dos átomos de carbono sobre cada borda separadamente. Um valor integrado positivo indica predominância do canal *spin up* na borda correspondente, enquanto um valor negativo indica predominância do canal *spin down*. Aplicando esse critério à B-6-ZGNR e à N-6-ZGNR (Figuras 37 e 38), confirmamos que os carbonos da borda 1 exibem maior contribuição do *spin up*, ao passo que os da borda 2 exibem maior contribuição do *spin down*, resultado consistente com o ordenamento antiferromagnético entre bordas opostas reportado na mesma 5.1.2.

Tabela 7 – Valores calculados para a energia do *gap* eletrônico para as n-ZGNR, B-n-ZGNR e N-n-ZGNR, em meV, em função de n , obtidas usando o funcional HSE06.

n	n-ZGNR	B-n-ZGNR	N-n-ZGNR
2	1969,8	1266,4	1939,5
3	1899,3	1119,0	1655,7
4	1747,3	1136,9	1545,1
5	1587,6	1082	1423,3
6	1443,3	1052,7	1339,4
7	1316,7	946,2	1240,4
8	1206,1	921,2	1145,6
9	1110,2	820,6	1063,8
10	1025,7	808,6	986,1
11	952,4	715,8	919,5
12	887,5	712,3	855,7
13	834,9	652,4	802,3
14	783,7	606,3	757,4
15	734,2	599,2	720,7
16	694,1	577,4	674,7

A Tabela 7 lista os valores numéricos da energia do *band gap* eletrônico, calculados com o funcional HSE06, para todas as larguras das nanofitas puras e dopadas, constituindo a base de dados da Figura 25 (Seção 5.2). A disponibilização desses valores discretos permite a verificação exata das tendências discutidas no texto, como a janela $1.970 \text{ meV} > E_g > 670 \text{ meV}$ observada para as n-ZGNR e N-n-ZGNR.

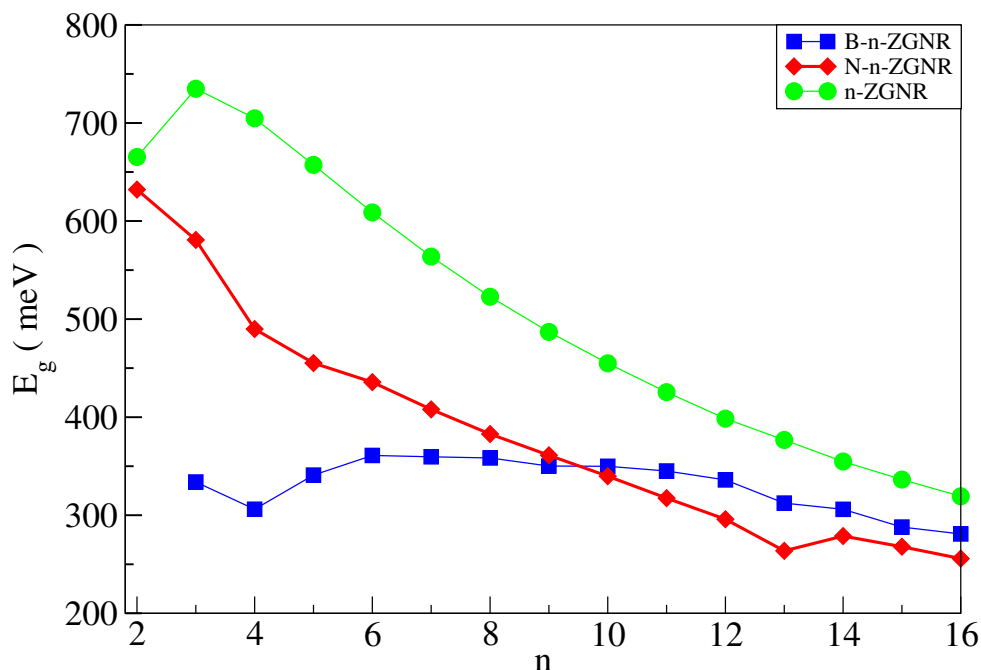


Figura 39 – Energia do *gap* eletrônico para as n-ZGNR (em verde), B-n-ZGNR (em azul) e N-n-ZGNR (em vermelho), em meV, em função de n , obtidas usando o funcional PBE.

Tabela 8 – Valores calculados para a energia do *gap* eletrônico para as n-ZGNR, B-n-ZGNR e N-n-ZGNR, em meV, em função de n , obtidos usando o funcional PBE.

n	n-ZGNR	B-n-ZGNR	N-n-ZGNR
2	665,3	0	632,1
3	734,9	333,9	580,7
4	704,8	306,1	489,9
5	657,3	340,9	455,2
6	608,8	361,0	435,7
7	563,8	359,6	407,9
8	522,8	358,4	382,8
9	487,0	350,2	361,1
10	454,9	349,9	339,8
11	425,5	345,1	317,4
12	398,5	336,0	295,9
13	376,7	312,4	263,7
14	354,8	306,0	278,8
15	336,4	287,9	267,9
16	319,3	280,9	255,8

A Figura 39 e a Tabela 8 apresentam, respectivamente, a representação gráfica e os valores numéricos da energia do *band gap* eletrônico obtidos com o funcional PBE, citados na Seção 5.2 como contraponto aos resultados do HSE06 (Figura 25 / Tabela 7). A comparação direta entre as duas séries de dados evidencia a subestimação sistemática do *gap* pelo PBE, discutida no corpo do texto a partir do caso da N-6-ZGNR, e permite ao leitor verificar a magnitude dessa

subestimação para qualquer largura da série, não apenas para o ponto de validação experimental destacado no corpo da tese. Um caso particularmente ilustrativo é o da B-2-ZGNR, para a qual o PBE prevê gap nulo (caráter metálico), enquanto o HSE06 prevê $E_g = 1,27$ eV: esse contraste reforça, já na largura mais estreita da série, a necessidade do tratamento híbrido discutido na Seção 5.1.1.

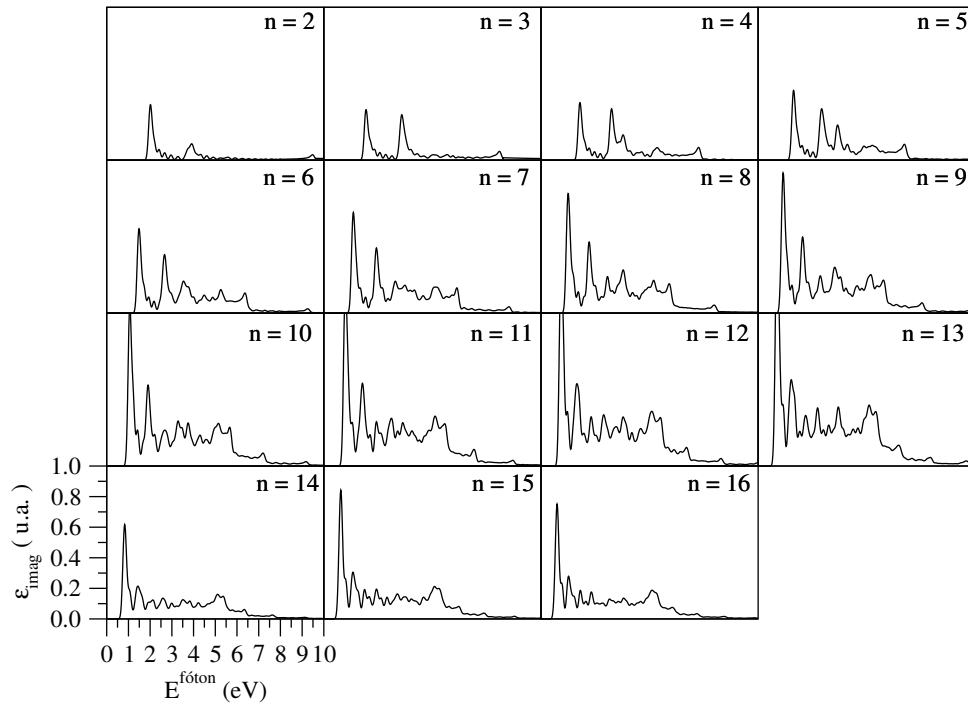


Figura 40 – Parte imaginária da função dielétrica complexa ϵ_{imag} (em unidades arbitrárias), obtida com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das nanofitas puras.

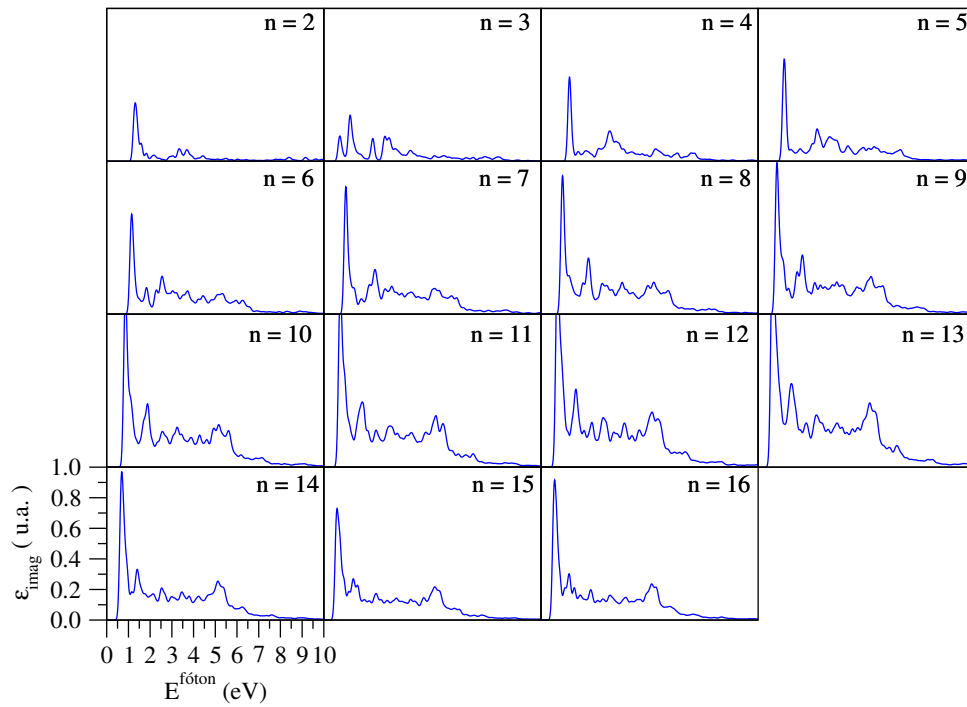


Figura 41 – Parte imaginária da função dielétrica complexa ϵ_{imag} (em unidades arbitrárias), obtida com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das dopadas com B.

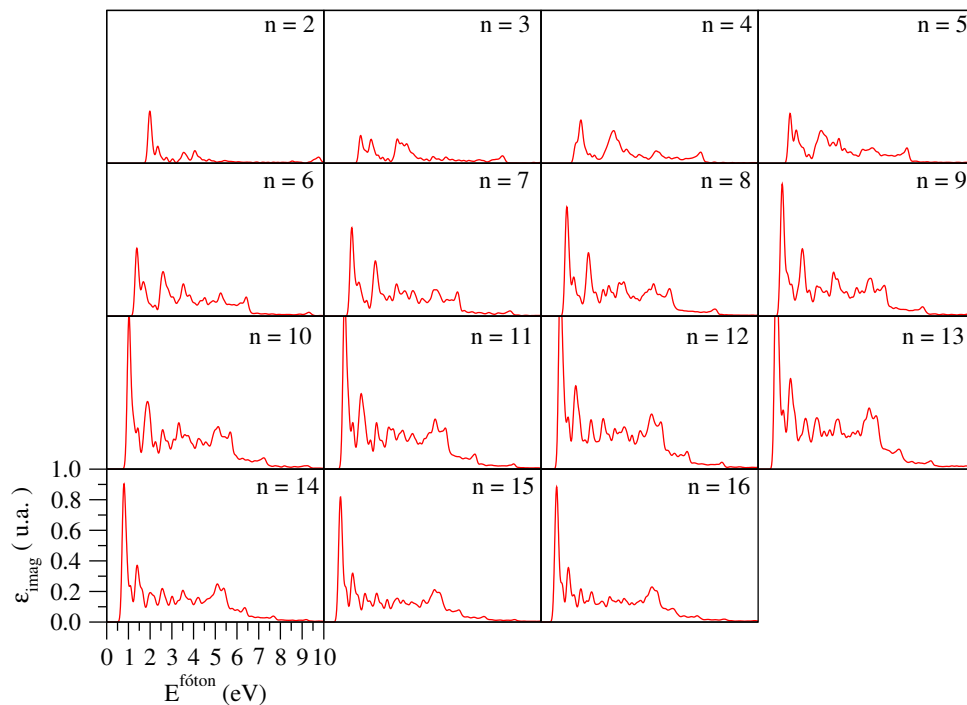


Figura 42 – Parte imaginária da função dielétrica complexa ϵ_{imag} (em unidades arbitrárias), obtida com o HSE06, em função da energia do fóton incidente, em eV, para cada largura n das dopadas com N.

As Figuras 40, 41 e 42 apresentam a parte imaginária da função dielétrica complexa, $\varepsilon_2(\omega)$, para as nanofitas puras, dopadas com boro e dopadas com nitrogênio, respectivamente, calculadas com o funcional HSE06 para toda a série de larguras investigada. Conforme indicado na abertura da Seção 6, esses espectros constituem a grandeza microscópica da qual o coeficiente de absorção $\alpha(\omega)$, discutido extensivamente nas Figuras 26 a 32 do corpo do texto, é diretamente derivado pela Equação 2.24. Sua disponibilização permite relacionar diretamente os picos de $\varepsilon_2(\omega)$ às transições dipolares específicas entre estados de Kohn-Sham, sem a renormalização introduzida pelo termo $1/n(\omega)$ presente no coeficiente de absorção.

Tabela 9 – Valores calculados pelo método gráfico de Tauc do *band gap* óptico para as n-ZGNR, B-n-ZGNR e N-n-ZGNR, em eV, em função de n (obtidos usando o funcional HSE06).

n	n-ZGNR	B-n-ZGNR	N-n-ZGNR
2	1,90	1,20	1,87
3	1,83	1,10	1,58
4	1,68	1,11	1,49
5	1,52	0,99	1,26
6	1,38	0,94	1,17
7	1,25	0,81	1,07
8	1,15	0,79	1,09
9	1,05	0,66	1,01
10	0,97	0,66	0,93
11	0,89	0,67	0,86
12	0,83	0,56	0,80
13	0,78	0,57	0,74
14	0,73	0,60	0,70
15	0,69	0,51	0,67
16	0,65	0,53	0,63

A Tabela 9 reúne os valores numéricos do *band gap* óptico, estimado pelo método gráfico de Tauc a partir dos espectros de absorção, para todas as larguras e todos os sistemas estudados, constituindo a base de dados da Figura 33 (Seção 6.2). Esses valores permitem a verificação precisa das anomalias locais discutidas no texto para as B-n-ZGNR, como o pequeno acréscimo de energia entre $n = 3$ (1,10 eV) e $n = 4$ (1,11 eV), e fundamentam a comparação quantitativa entre o *gap óptico* e o *gap eletrônico* (Tabela 7) que sustenta a discussão sobre o *redshift* induzido por efeitos de muitos corpos (Seção 6.2).

APÊNDICE B – PARÂMETROS COMPUTACIONAIS COMPLETOS

Tabela 10 – Parâmetros computacionais empregados no cálculo DFT das n-ZGNR e D-n-ZGNR, executado no código HONPAS com o funcional híbrido HSE06. Os valores foram extraídos diretamente dos arquivos de saída das simulações.

Parâmetro	Valor	Observação
Código e ambiente de execução		
Módulo de troca exata	HONPAS/NAO2GTO	Biblioteca libint 1.1.5
Compilador	GNU Fortran 13.3.0	mpif90 -O2 -fPIC
Bibliotecas de álgebra	ScaLAPACK, LAPACK 3.11, BLAS	
Sistema e célula		
Direção periódica	y (14,868 Å)	$\approx 6 \times$ o parâmetro da ZGNR
Vácuo	≈ 30 Å em x; ≈ 30 Å em z	Evita interação entre imagens
Formato das coordenadas	NotScaledCartesianAng	Geometria lida do arquivo .XV
Supercélula auxiliar	$1 \times 3 \times 1$	
Temperatura eletrônica ¹	300 K	
Pseudopotenciais		
Tipo	Norma conservada	Troullier–Martins (formato ATM3)
Funcional de geração	GGA-PBE	Empregado também nos cálculos HSE06
Carga de valência	C: 4; H: 1; N: 5	Configuração de estado fundamental
Raios de corte r_c (bohr)	C: 1,25; H: 1,25; N: 1,24	Iguais para todos os canais l
Momento angular máximo (KB)	C e N: $l_{\max} = 3$; H: $l_{\max} = 2$	Heurística padrão do SIESTA
Projetores por canal	1	Nkbl = 1

continua na próxima página

¹ O valor de 300 K ($\approx 0,0019$ Ry) corresponde à temperatura eletrônica, isto é, à largura do alargamento da distribuição de Fermi-Dirac aplicada às ocupações dos autoestados de Kohn-Sham. Trata-se de um parâmetro numérico de suavização, destinado a estabilizar a convergência do ciclo autoconsistente, e não da temperatura termodinâmica do sistema. Os núcleos permanecem estáticos: o cálculo é de ponto único (*single point*), sem dinâmica molecular nem termostato, e a energia cinética iônica é nula ($T_{\text{iônica}} = 0$) na decomposição final de energia. Efeitos térmicos sobre a rede, incluindo a energia vibracional de ponto zero, não foram considerados.

Tabela 10 – continuação

Parâmetro	Valor	Observação
Estados fantasma	Ausentes	Verificado para todos os l
Conjunto de base (orbitais pseudoatômicos)		
Tipo de base	split	
Tamanho da base	DZP	Dupla- ζ com polarização
PAO.EnergyShift	0,01 Ry	Define os r_c dos PAO
PAO.SplitNorm	0,15	
Orbitais por átomo	C: 13; H: 5; N: 13	Inclui orbitais de polarização
Orbital de polarização	C e N: d ($l = 2$); H: p ($l = 1$)	Perturbativo
Funcional de troca e correlação (híbrido)		
XC.functional / XC.authors	GGA / HSE06	Heyd–Scuseria–Ernzerhof (2006)
Parâmetro de blindagem ω	$0,11 \text{ bohr}^{-1}$	HFX.Omega
Ajuste NAO $\rightarrow$ GTO	s : 5; p : 4; d : 3 gaussianas	HFX.MaximumNumberGaussians
Expoente de separação	1,40	HFX.SeparationExponents
Tolerância do ajuste	1×10^{-3}	HFX.ToleranceFit
Pontos do ajuste radial	500	HFX.FitDataPoints
NAO ajustados como base	Sim	HFX.UseFittedNAOs = T
Truncamento da matriz densidade	Sim	HFX.TruncatedDM = T
Blindagem de campo distante	Sim	HFX.FarField = T
Tolerâncias de triagem	1×10^{-6}	Campo distante, lista de pares, Schwarz e armazenamento de ERIs
HFX.GaussianEPS	1×10^{-4}	
Paralelismo dinâmico de ERIs	Não	HFX.FragSize = 1000
Malhas de integração		
MeshCutoff (requerido)	600 Ry	
Pontos da malha real	$450 \times 240 \times 450$	$4,86 \times 10^7$ pontos
Malha de pontos k	Monkhorst–Pack $8 \times 8 \times 1$	Sem deslocamento, usado nos cálculos de estrutura eletrônica
Pontos k irredutíveis	25	
Corte efetivo em k	$18,979 \text{ \AA}$	

continua na próxima página

Tabela 10 – continuação

Parâmetro	Valor	Observação
Caminho de bandas	$\Gamma \rightarrow X$, 100 pontos	BandLinesScale = π/a
Ciclo autoconsistente		
Polarização de spin	Colinear (2 componentes)	SpinPolarized = T
Configuração inicial de spin	+ e – em bordas opostas	6 sítios por borda (DM.InitSpin)
Método de solução	Diagonalização	Algoritmo <i>divide and conquer</i>
Esquema de mistura	Pulay (variante <i>stable</i>)	Grandeza misturada: hamiltoniano
Histórico de Pulay	7	DM.NumberPulay
Peso de mistura	0,10	DM.MixingWeight
Tolerância na matriz densidade	1×10^{-5}	DM.Tolerance
Tolerância no hamiltoniano	1×10^{-3} eV	
Máximo de iterações	1000	MaxSCFIterations
Iterações até a convergência	25	Critério DM + H satisfeito
Temperatura eletrônica	0,0019 Ry (299,99 K)	Ocupação de Fermi–Dirac
Extrapolação da matriz densidade	Ativa (profundidade 5)	DM.AllowExtrapolation
Propriedades ópticas (aproximação de partícula independente)		
OpticalCalculation	Ativado	
Faixa de energia	0–40 eV	
Alargamento gaussiano	0,10 eV	
Malha óptica	$15 \times 15 \times 1$	Sem deslocamento
Tipo de polarização	Não polarizada	Plano definido por (1,0,0) e (0, –1,0)
Operador <i>scissor</i>	0 eV	Não aplicado
Bandas incluídas	variável	Todas as bandas da base

Tabela 11 – Raios de corte r_c (em bohr) dos orbitais pseudoatômicos gerados automaticamente a partir de `PA0.EnergyShift = 0,01 Ry` e `PA0.SplitNorm = 0,15`, para a base DZP empregada. Para os orbitais de segunda ζ indica-se o raio de casamento (*matching radius*).

Espécie	Camada	1^a ζ	2^a ζ	Polarização
C	2s	4,518	3,432	—
	2p	5,519	3,608	5,519 (<i>d</i>)
H	1s	5,205	3,903	5,205 (<i>p</i>)
N	2s	3,971	2,905	—
	2p	4,850	3,016	4,850 (<i>d</i>)