

RAFAEL FREITAS DIAS

**INVESTIGAÇÃO DE BORDAS EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS:
PROPRIEDADES DE DOBRAS E FUROS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

D541i
2018
Dias, Rafael Freitas, 1988-
Investigação de bordas em materiais bidimensionais :
propriedades de dobras e furos / Rafael Freitas Dias. – Viçosa,
MG, 2018.
ix : 75 (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexo.

Inclui apêndices.

Orientador: Ronaldo Júnio Campos Batista.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Grafeno. 2. Simulação (Computadores). I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de
Pós-Graduação em Física. II. Título.

CDD 22. ed. 547.61

RAFAEL FREITAS DIAS

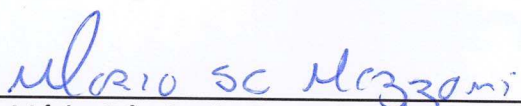
**INVESTIGAÇÃO DE BORDAS EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS:
PROPRIEDADES DE DOBRAS E FUROS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

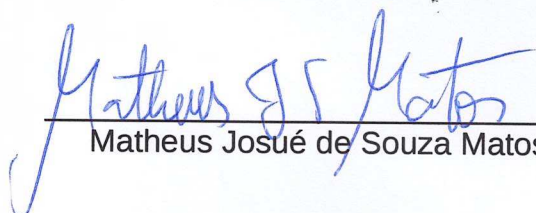
APROVADA: 16 de março de 2018.



Ana Paula Moreira Barboza



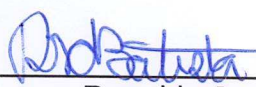
Mário Sérgio de Carvalho Mazzoni



Matheus Josué de Souza Matos



Sérgio André Fontes Azevedo



Ronaldo Junio Campos Batista
(Orientador)

Aos meus pais.

Agradecimentos

A Deus;

Ao Professor Ronaldo Junio Campos Batista, pela orientação, incentivo e paciência;

Aos Professores Alan Barros de Oliveira, Taíse Matte Manhabosco, Matheus Josué de Souza Matos, Ana Paula M. Barboza da UFOP e Hélio Chacham da UFMG pela colaboração;

A todos os professores que contribuíram para minha formação;

Aos companheiros de curso, sempre presentes em momentos delicados da pesquisa;

Aos meus pais Carlos Alberto Fortuna Dias e Cecília da Assunção Freitas Dias, pelo incentivo e amor imprecindíveis;

Ao meu irmão, Carlos Gabriel Freitas Dias pela confiança;

Aos amigos Bruno e Debora pela motivação,

À minha namorada, Jaciara, pelo carinho e porque não, amizade sincera;

Enfim, a todos que participaram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração do modelo de rugas proposto por Barboza.	3
Figura 2 – Figura retirada da referência (1), onde é mostrado o crescimento de um buraco triângular na estrutura.	4
Figura 3 – Figura mostra o Constante de rede Vs Energia total por átomo de carbono no grafeno, usando conjunto de base DZ. A figura mostra a existência de um mínimo de energia para determinado valor de comprimento de ligação.	5
Figura 4 – Painel superior: imagem de AFM, perfil de altura de uma dobra de grafeno com cerca de 17 monocamadas. Painel inferior: geometria obtida via dinâmica molecular para a dobra em uma monocamada de grafeno, cuja a forma é consistente com o perfil de altura mostrado no painel superior obtido via AFM.	16
Figura 5 – Painel esquerdo: geometria obtida via dinâmica molecular para uma dobra em monocamada de grafeno. Painel direito: seção transversal da dobra mostrada no painel da esquerda (círculos cinzas no plano de fundo) sobreposta ao modelo proposto para a dobra, o qual é composto por meio tubo (semicírculo vermelho) e meio sóliton (arcos de círculo pretos).	17
Figura 6 – A energia da dobra em relação à camada depositada terá a custo de descolar a camada (painel esquerdo) e o custo de curvar a camada (painel direito).	18
Figura 7 – A evolução do tamanho do sóliton mostrando que o seu raio não varia na medida que seu tamanho aumenta. O arco de círculo aumenta a medida que o sóliton cresce.	19
Figura 8 – Ilustração da dimensão dos círculos obtidas através da simulação. Os círculos pretos marcam as posições dos átomos na dinâmica molecular e as curvas vermelha e azul são as previsões do modelo usando $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 7,0\text{Å}$	20
Figura 9 – Figura representando a seção transversal de uma dobra no grafeno sendo apertada por um plano na dinâmica molecular. A figura mostra a superposição do resultado da dinâmica molecular (círculos cinzas) com a previsão do modelo 2D. Agora o modelo tem uma região plana ($L_S + L_T$) entre a junção do meio tudo (semicírculo em vermelho) e o meio sóliton (arcos de círculos pretos). Para seções transversais da dobra onde a deformação é nula $L_S + L_T = 0$ e $R = R_0$ (valor do raio da dobra quando ela não está sendo apertada).	21

- Figura 10 – Força por unidade de comprimento que o plano exerce na dobra em função de Z (intitulado na figura (9)). A linha vermelha é o ajuste do modelo aos pontos que foram obtidos via dinâmica molecular 2D, onde a dobra é apertada por um plano. O plano e a dobra são periódicos na direção do comprimento da dobra. 23
- Figura 11 – Figura representando a posição dos átomos na dinâmica molecular de uma dobra de grafeno sendo apertada por uma superfície de raio 10 nm , simulando uma sonda de AFM. A variável $z = 2R - d$ assume valores entre h (para a seção onde a deformação é máxima, logo abaixo da parte mais baixa da sonda) e $2R_0 - d$ (onde a deformação é nula). Assim, definimos a deformação causada pela sonda como: $D = 2R_0 - d - h$ 23
- Figura 12 – Força como função de deformação ($D = 2R_0 - d - h$) obtida por meio de simulações de dinâmica molecular de uma cilindro rígido que comprime uma dobra de grafeno, como é mostrado no painel inferior da figura (11). A curva vermelha é o ajuste do modelo proposto (equação(3.20)). O valor obtido para β ($0,06\text{ nNnm}$) concorda bem com os resultados experimentais disponíveis, $0,1\text{ nNnm}$ (2). O valor obtido de α ($0,12\text{ N/m}$) está dentro do intervalo de valores experimentais relatados na literatura, de $0,12$ a $0,72\text{ N/m}$ (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). 25
- Figura 13 – Painel superior: representação esquemática das dobras de várias camadas. Painel intermediário: imagem de AFM em dobra de talco com floco de aproximadamente 10 camadas de espessura. Os painéis intermediário e inferior mostram, respectivamente, a vista superior e a vista em perspectiva da região dentro do retângulo. A visão em perspectiva (painel inferior) mostra que, para uma espessura de floco dada, as dobras com diferentes alturas podem ser formadas e que a altura de uma dobra pode variar ao longo do seu comprimento. 26
- Figura 14 – Força da AFM Vs Deformação da dobra em grafeno de $5,7\text{ nm}$ de espessura. A curva vermelha representa o ajuste do modelo (equação (3.20)) onde R_0 ($7,9\text{ nm}$), d ($11,5\text{ nm}$) e $a = 2R_0 - d = 3,7\text{ nm}$ são parâmetros fixos obtidos a partir do perfil de altura AFM. Do ajuste obtemos $\alpha = 0,5\text{ N/m}$ e $\beta = 14,0\text{ nNnm}$. O valor de α obtido pode ser comparado com medidas experimentais recentes, $0,39\text{ N/m}$ (8). 27

- Figura 15 – Painel superior: imagem de AFM de uma dobra em talco com cerca de 5 camadas, $h = 5,41\text{nm}$. Painel intermediário: vista em perspectiva da dobra de talco mostrada no painel superior. Painel inferior: curva Força Vs Deformação da dobra mostrada no painel superior obtida por AFM, círculos pretos. A curva vermelha é o ajuste dos pontos experimentais através da equação (3.20). α e β são parâmetros ajustáveis, enquanto h e $a = 2R_0 - d$ são obtidos através do perfil de altura da imagem de AFM. A partir do encaixe, obtemos a energia de descolar o talco, $\alpha = 2,05\text{ N/m}$ e a energia de flexão $\beta = 105,0\text{ nN/nm}$ 28
- Figura 16 – Força versus deformação para várias dobras em talco. 29
- Figura 17 – $\ln(\beta)$ versus $\ln(h)$ 30
- Figura 18 – Painéis a direita correspondem às estruturas de grafeno dopadas com BN (acima da estrutura está indicado número do par dopante, N_{BN} e o número de ligações $B-C$ (N_{B-C})). Painéis à esquerda correspondem ao h-BN dopado com carbono (sendo N_C número de dopante e N_{B-C} o de ligações $B-C$). Removendo as ilhas obtem-se os furos mostrados na figura (20). 35
- Figura 19 – Painéis (a) e (c) mostram a energia de formação em relação ao número de átomos arrancados (N^{Rem}) das estruturas sem dopantes (curvas pretas) e com dopantes (em vermelho) para o grafeno e h-BN respectivamente. Os painéis (b) e (d) mostram a variação entre as energias de formação do furo em estruturas de grafeno e h-BN sem dopantes e com dopantes em função do número de ligações, $C - B + C - N$, respectivamente. O coeficiente de correlação linear das curvas dos painéis (b) e (d) mostram uma relação próxima da unidade ($r = 0,99$ para o grafeno e $r = 0,93$ para o h-BN), o que indica uma correlação linear positiva próxima do total. 36
- Figura 20 – Furos em grafeno (painéis a esquerda) e h-BN (painéis à direita). Na parte superior de cada estrutura está indicado o valor da energia de formação (E^{Form}) e o número de átomos removidos (N). Os círculos cinzas, azuis e verdes se referem aos átomos de carbono, nitrogênio e boro respectivamente. 39

- Figura 21 – Painéis (a) e (b) indicam a energia de formação de furos (E^{Form}) em grafeno e h-BN em função do número de ligações $C - C$ para o grafeno e $B - N + B - B + N - N$ para o h-BN do contorno do furo respectivamente. Painel (c) mostra a relação do número de átomos arrancados (vacância) por ligações $C - C$ do contorno do furo. O painel (d) relaciona a energia de formação do furo em grafeno (pontos pretos) e h-BN (pontos vermelho) com o tamanho do furo (número de átomos arrancados). 40
- Figura 22 – Valores da energia de formação de furos em matrizes h-BN dopadas com carbono. A direita, a folha com defeito contém apenas átomos da matriz enquanto, o painel da direita mostra o contorno do furo mantendo átomos do dopante. 42
- Figura 23 – Valores da energia de formação do furo encontrada em cada estrutura (tetravacância). 43
- Figura 24 – Painel superior: energia de formação (E_{Form} calculada através da equação (4.12)) dos furos triangulares em grafeno (cujas terminações são tratadas na figura 23) em função \sqrt{N} (em que N é o número de átomos arrancados). Painel inferior: E_{Form} Vs \sqrt{N} em uma escala de energia que mostra apenas as três terminações de borda com os menores valores de E_{Form} 45
- Figura 25 – Estrutura eletrônica do grafeno perfeito e dopado próximo ao nível de Fermi. 47
- Figura 26 – A comparação entre os modelos de ligação propostos e os resultados do cálculo ab initio do capítulo 4. Os círculos pretos referem-se às energias de formação do grafeno furado, enquanto os quadrados azuis se referem às energias de formação do h-BN furado. A linha vermelha é a linha $y = x$. Os valores médios da quantidade $E_f^{(Modelo)} / E_f^{(abinitio)}$ são 0,99 e 1,03 para o grafeno e h-BN furados, respectivamente. Os desvios padrões (erros) são 0,07 (7%) e 0,09 (9%) para o grafeno e h-BN, respectivamente. 50
- Figura 27 – Modelo proposto inicialmente para a folha de grafeno com dobra. . . . 72

Resumo

DIAS, Rafael Freitas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2018. **Investigação de bordas em materiais bidimensionais: propriedades de dobras e furos**. Orientador: Ronaldo Junio Campos Batista. Coorientador: Afrânio Rodrigues Pereira.

Desde a síntese do grafeno em 2004, materiais bidimensionais têm atraído a atenção da comunidade científica e têm sido apontados como promessas para aplicações tecnológicas em diversas áreas. Neste trabalho, aplicamos diferentes métodos teóricos para investigar propriedades estruturais de dobras/bordas e furos de materiais bidimensionais. Desenvolvemos modelos elásticos capazes de descrever a resposta de dobras e bordas de materiais bidimensionais à deformação mecânica. O ajuste do modelo aos dados experimentais permite determinar a energia de coesão entre camadas de materiais bidimensionais (que é um desafio do ponto de vista teórico e experimental) e a dependência da rigidez flexural em função do número de camadas do material. Aplicamos métodos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade e investigamos as propriedades estruturais de furos em grafeno, nitreto de boro hexagonal e em estruturas híbridas destes dois materiais. Mais especificamente, fizemos: (i) a comparação da estabilidade energética de furos em grafeno e nitreto de boro (observando que furos em nitreto de boro são mais estáveis que em grafeno); (ii) a investigação da dependência da energia de formação com o tamanho e forma dos furos (observando que a energia de formação tem uma dependência linear com o perímetro dos furos); (iii) a investigação da energia de formação de grafeno dopado com nitreto de boro hexagonal em grafeno furado (explicando a diminuição linear da energia de formação da monocamada dopada em relação a energia de formação a partir do grafeno perfeito usando um modelo de ligação); e (iv) a investigação dos efeitos de passivação/dopagem de bordas de furos em grafeno por N, B, BN e C-H (observando que a tetravacância dopada com N é mais estável que a tetravacância nativa em grafeno, que a estabilidade da tetravacância é aumentada pela adição de N quaternários e que furos terminados em N são mais estáveis que os passivados com H). Desenvolvemos um modelo de ligação capaz de reproduzir com boa concordância a energia total obtida por cálculos de primeiros princípios em furos em grafeno e nitreto de boro. Este modelo requer uma fração extremamente pequena do tempo requerido para a obtenção da energia via cálculos de primeiros princípios, o que possibilita a investigação da estrutura de furos em uma rede hexagonal usando métodos de Monte-Carlo.

Abstract

DIAS, Rafael Freitas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2018. **Investigation of edges in two-dimensional materials: properties of folds and holes**. Adviser: Ronaldo Junio Campos Batista. Co-adviser: Afrânio Rodrigues Pereira.

Since the synthesis of graphene in 2004, two-dimensional materials have attracted the attention of the scientific community and have been singled out as promises for technological applications in many areas. In this work, we apply different theoretical methods to investigate structural properties of folds/edges and holes of two-dimensional materials. We developed elastic models capable of describing the response of folds and edges of two-dimensional materials to mechanical deformation. Such models agree quantitatively with results of molecular dynamics and with results obtained by our experimental collaborators through scanning probe microscopy for talc and graphene. The adjustment of the model to the experimental data allows to determine the cohesion energy between layers of two-dimensional materials (which is a challenge from a theoretical and experimental point of view) and the dependence of flexural stiffness as a function of the number of layers of the material. Applying first principles methods based on density functional theory we investigated the structural properties of holes in graphene, hexagonal boron nitride and in hybrid structures of these two materials. More specifically, we have done: (i) comparing the energy stability of holes in graphene and boron nitride (noting that holes in boron nitride are more stable than in graphene); (ii) investigation of the energy dependence of formation with the size and shape of the holes (noting that the formation energy has a linear dependence with the perimeter of the holes); (iii) the investigation of energetic conversion of graphene doped with hexagonal boron nitride into bored graphene (explaining the linear decrease of the conversion energy with respect to formation from the perfect graphene using a bonding model); and (iv) investigating the passivation/doping effects of graphene borehole edges by N, B, BN, and CH (noting that N-doped tetravacavity is more stable than native graphene. Stability of the tetra-vacancy is increased by the addition of quaternary N and that N-terminated holes are more stable than those with H). We have developed a bonding model capable of reproducing with good agreement the total energy obtained by calculations of first principles in holes in graphene and boron nitride. This model requires an extremely small fraction of the time required to obtain the energy through first principles calculations, which makes it possible to investigate the structure of holes in a hexagonal lattice using Monte Carlo methods.

Sumário

1	Introdução	1
	Introdução	1
2	Metodologia	5
2.1	Cálculos de Energia Total	5
2.2	Potencial Clássico de Interação	6
2.3	Métodos de Primeiros Princípios	7
2.3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	8
2.3.2	A Teoria do Funcional da Densidade	9
2.3.3	A Teoria do Pseudopotencial	13
2.4	Dinâmica Molecular Clássica (Algoritmo de Verlet)	14
3	Estrutura e Resposta à Deformação de Bordas em Materiais 2D	16
3.1	Introdução	16
3.2	Modelo Sóliton-Tubo para Dobras em Materiais 2D	17
3.3	Modelo Sóliton-Tubo para Dobras Comprimidas	21
3.4	Modelo 3D (Convolução com a Sonda)	22
3.5	Comparação com Dados Experimentais	25
3.5.1	Grafeno	26
3.5.2	Talco	27
4	Furos em Grafeno e em Nitreto de Boro Hexagonal: Efeito do Precursor e da Terminação da Borda	32
4.1	Introdução	32
4.2	Energia de Formação de Furos a Partir de Estruturas de h-BCN	32
4.3	Estabilidade Energética de Furos em Monocamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal	37
4.4	Energética de Furos em Grafeno com Bordas BN, B, N e C-H	41
5	Modelo de Ligação para Furos em Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal	46
5.1	Introdução	46
5.2	Descrição dos Modelos de Ligação para Grafeno e h-BN Furados	47
6	Conclusões Finais	53
	Referências	55

APÊNDICE A	Teorema de Hellmann-Feynman	63
APÊNDICE B	Teoremas de Hohenberg-Kohn	65
APÊNDICE C	Interação Núcleo-Núcleo como Funcional da Densidade	67
APÊNDICE D	Método LCAO	69
APÊNDICE E	Termostato de Nosé-Hoover	71
APÊNDICE F	Detalhes Técnicos	72
F.0.1	LAMMPS	72
F.0.2	SIESTA	72
Anexos		74
ANEXO A	Publicação Relacionada com a Tese	75

1 Introdução

Com o acesso cada vez mais fácil a recursos computacionais, popularizou-se o uso de uma ferramenta que possibilita a compreensão dos fenômenos físicos e químicos. Esta ferramenta, a simulação computacional, realiza uma ponte unindo a teoria com a experiência e tem se mostrado de grande valor. À partir da simulação computacional, podemos direcionar à novas descrições teóricas e fazer previsões que podem ser verificadas experimentalmente, como saber de antemão o comportamento das moléculas e reações químicas em sistemas complexos (12). No entanto, simulações que condizem com a realidade requerem, na maioria das vezes, um número considerável de átomos e tempos longos de simulação. Sendo assim, mesmo com a popularização de recursos computacionais, simulações de dinâmica molecular ainda são, na grande maioria das vezes, executadas com o uso de potenciais empíricos nos quais os efeitos eletrônicos são incluídos fenomenologicamente, ou seja, este tipo de potencial não considera de forma explícita as coordenadas dos elétrons (13). Isto impõe limites ao alcance dos resultados obtidos usando potenciais empíricos, em muitos casos a descrição correta da realidade requer uma descrição mais rigorosa do comportamento dos elétrons (por exemplo, em situações em que ocorrem quebra de ligações ou grandes mudanças no ambiente químico). Mesmo nestes casos, o resultado das posições dos átomos obtidas com o potencial empírico nos auxilia como referência de geometria para iniciarmos cálculos que incluem explicitamente os elétrons, cálculos de primeiros princípios. Estes, justamente por descreverem os elétrons, são ordens de grandeza computacionalmente mais dispendiosos que cálculos com potenciais empíricos. Sendo assim, o uso da ferramenta simulação computacional requer um balanço não trivial entre qualidade e exequibilidade dos cálculos. Um exemplo de situação em que tal balanço tem sido alcançado é no estudo de materiais em escala nanométrica. Sendo estes definidos pela sua dimensionalidade: 0D (materiais em que todas suas 3 dimensões são nanométricas, por exemplo, fulerenos (14)); 1D (materiais em que 2 de suas 3 dimensões são nanométricas (14, 15, 16)); 2D (materiais em que 1 de suas 3 dimensões estão em escala nanométricas, por exemplo, grafeno). Dentre estes, materiais 2D têm atraído especial atenção desde a síntese do grafeno em 2004 (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26). De fácil síntese e manipulação, tais materiais apresentam propriedades de interesse tal como resistência, leveza, podendo ser excelentes condutores tanto de calor como de eletricidade (17, 18, 27, 28, 29, 30, 31, 32). O entendimento dessas propriedades é interessante e de fundamental importância para obter o domínio do uso destes materiais em aplicações práticas.

Os átomos que constituem materiais 2D, tal como a grafite, o dissulfureto de bolibdênio e o talco, entre outros, são mantidos coesos por fortes ligações covalentes dentro das camadas e por interações entre camadas pela fraca ligação de Van der Waals. Essas características permitem que os materiais em camadas sejam facilmente esfoliados e, por essa característica têm sido usados há séculos como lápis e como lubrificantes sólidos. Ultimamente, materiais em camadas também foram empregados como fonte primária para obter, através do processo de esfoliação, os chamados materiais 2D; isto é, monocamadas ou folhas de camadas. Desde a sua descoberta (18), os materiais 2D foram objeto de intensos trabalhos de pesquisa, o que revelou que suas propriedades estruturais (33, 34, 35) e dinâmicas (10) também são determinadas pelas interações de Van der Waals entre planos e pela resposta elástica devido às distorções no plano. Por exemplo, os materiais 2D, ao contrário dos materiais 3D, podem formar dobras, cujos raios de curvatura são funções da relação entre a energia coesiva entre planos e a energia de flexão da camada (33). Apesar da influência geral sobre as propriedades macroscópicas dos materiais em camadas comumente empregados e sobre as propriedades dos materiais 2D, a energia coesiva entre camadas (α) é uma grandeza difícil de ser determinada com precisão. As medições sobre a energia coesiva da grafite referem-se ao ano de 1950 quando experiências realizadas por Girifalco e Lad resultaram em uma energia coesiva de $0,26 \frac{N}{m}$ (36, 37). Nas últimas duas décadas, outros métodos experimentais produziram energias coesivas para a grafite que variam de $0,12$ até $0,72 \frac{N}{m}$ (3, 4, 5, 38, 7, 8, 9). Do ponto de vista teórico, a determinação das energias coesivas através de cálculos de primeiros princípios também é um desafio. Dentro da teoria do funcional da densidade (DFT), foram propostos funcionais de densidade não local (39, 40, 41, 42) para melhorar a descrição das interações dispersivas de Van der Waals, mal descritas pelos funcionais semi-local amplamente empregado (43, 44). Tais funcionais não locais predizem valores de energia coesiva da grafite que se espalham entre $0,15$ e $0,31 \text{ N/m}$ (41, 45, 46).

Como mencionado acima, a energia de coesão entre camadas é determinante na formação de rugas e dobras em materiais 2D. Estas por sua vez são responsáveis por efeitos como a compressibilidade negativa dinâmica (10) e o endurecimento mesoscópico (11). Sendo o primeiro destes primeiramente observado por Barboza e colaboradores (10) usando microscopia de força atômica, do inglês *Atomic Force Microscopy (AFM)*, e simulação computacional. Neste trabalho, foi observado que um aumento na força aplicada pela sonda em camadas de grafeno induz à formação de rugas (devido ao aumento do coeficiente de atrito sonda-camada) que levantam a sonda durante o seu movimento de varredura como mostra a figura (1). Barboza observou que este efeito acontece com outros lubrificantes sólidos, a saber, talco e MOS_2 , sendo provável que ocorra de forma universal durante o uso de lubrificantes sólidos em geral (10) devido a fraca ligação entre camadas adjacentes na estrutura cristalina destes materiais (47, 48, 49). Além de serem induzidas, rugas e dobras em folhas de grafeno ocorrem naturalmente em aplicações reais,

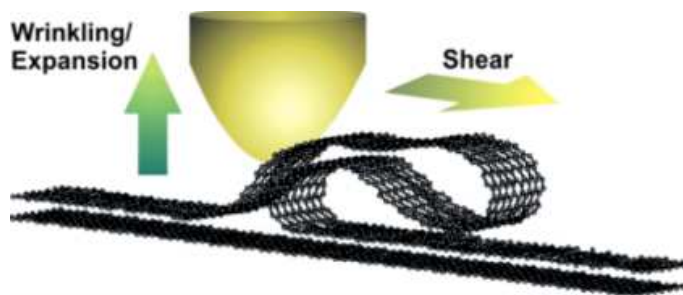


Figura 1: Ilustração do modelo de rugas proposto por Barboza.

alterando suas propriedades inclusive as eletrônicas e magnéticas (50, 51, 52, 53). Temos como exemplo, estudos teóricos onde o grafeno dobrado sob campos magnéticos externos atua como um interferômetro (54). Zheng e colaboradores demonstraram que o módulo de Young, a resistência à tração e a quebra do grafeno dobrado são equiparáveis às do grafeno plano porém, a resistência a compressão e deformação de tais regiões sobrepostas são superiores às do grafeno plano (55). As dobras foram estudadas em várias condições e em diferentes formas como em camadas superiores de grafite (56, 57) e em borda de grafeno (58, 59, 60, 61, 62). Além disso, modelos teóricos sugerem que as dobras no grafeno podem alterar sua afinidade química, devido às deformações nas ligações σ da rede proveniente da curvatura. Este fato pode induzir momentos de dipolo localizados na superfície do grafeno (63). No capítulo (3) apresentamos o estudo sobre a estrutura e resposta a deformação de bordas em materiais 2D.

O grafeno possui uma forte interação das ligações $\pi - \pi$ entre camadas que tendem a se recompor para formar pós ou filmes semelhantes à grafites, resultando em capacidades gravimétricas insatisfatórias e baixas taxas de carga/descarga. Entretanto, foi demonstrado recentemente que o grafeno poroso ou grafeno furado pode aumentar a área superficial acessível, aumentar a capacitância gravimétrica e proporcionar capacidades de carga/descarga superiores às do grafeno convencional (64, 65). Já o h-BN quando poroso apresenta a área de superfície específica mais elevada relatada até à data e apresenta um excelente desempenho de sorção para uma vasta gama de solventes orgânicos, óleos e corantes que os tornam eficazes para a limpeza de água. Recentemente, Liao e colaboradores desenvolveram um método simples para produzir nitreto de boro furado com estrutura de buraco definido e estruturas de borda do furo através do ataque oxidativo. Ele mostrou que as nanoestruturas controláveis exibiram uma alteração significativa nas propriedades eletrônicas tornando-as adequadas para aplicações como catálise e transporte/separação molecular (66). Ruy e colaboradores, estudaram de forma experimental o dano causado no mecanismo de formação de furos em grafeno e h-BN incluindo descoberta de fatores que aumentam a velocidade de crescimento do buraco e constataram que a forma triangular era constantemente obtida para furos em h-BN (1), como mostra a figura (2) (retirada deste artigo). Devido a semelhança das propriedades estruturais entre monocamadas de grafeno

e nitreto de boro hexagonal (h-BN), o qual possui grande estabilidade térmica e química (67), é possível combinar ambas as estruturas e formar redes hexagonais híbridas compostas por boro, carbono e nitrogênio (h-BCN). Estas apresentam propriedades eletrônicas e magnéticas intermediárias àquelas das folhas de grafeno e h-BN (68, 69, 70, 71, 72). Kim et al. desenvolveram um processo de produção destas heteroestruturas de h-BCN sem necessitar de uma máscara protetora e sim utilizando simplesmente um substrato de platina modelado no qual a forma das regiões de BN podem ser controladas numa matriz de grafeno. Este modelo substitui o processo de reação de substituição de conversão direta que vinha sendo empregado (71). Seguindo a mesma linha, num estudo recente porém utilizando um substrato de cobre desempenhando um papel de catalisador na reação, Wang et al., conseguiram transferir carbono para folhas de h-BN segundo o qual permite uma investigação da possibilidade com um crescimento epitaxial (72). Na literatura, existem outras formas de associações de B e N com o grafeno. Uma delas é a produção de nitretos de carbono pela combinação de nitrogênio e carbono no qual possuem interesse em suas propriedades ópticas, mecânica, química e eletrônica (73).

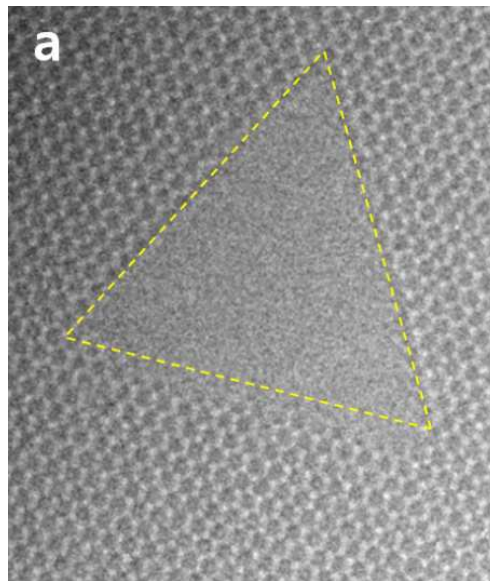


Figura 2: Figura retirada da referência (1), onde é mostrado o crescimento de um buraco triangular na estrutura.

Esta tese é organizada da seguinte maneira: no capítulo (2) apresentamos uma revisão da metodologia teórica empregada (para tornar o texto mais fluido provas de teoremas e detalhes técnicos foram movidos para os apêndices); no capítulo (3) apresentamos o estudo sobre a estrutura e resposta a deformação de bordas em materiais 2D; no capítulo (4) apresentamos resultados de uma investigação sobre furos em grafeno, h-BN e h-BCN; no capítulo (5) apresentamos um modelo de ligação para energia de formação de furos em grafeno e h-BN e finalmente no capítulo (6) apresentamos as conclusões dos trabalhos.

2 Metodologia

2.1 Cálculos de Energia Total

Em um sistema multiatômico as propriedades eletrônicas e estruturais podem ser obtidas através da minimização da energia total do sistema (a figura (3) mostra o comprimento de ligação onde ocorre o mínimo de energia total para os átomos de carbono em uma monocamada de grafeno). Tal energia pode ser obtida de forma simplificada considerando que átomos são partículas clássicas que interagem via potenciais parametrizados (como o de Lennard-Jones, por exemplo), ou por métodos mais gerais (métodos de primeiros princípios) que levam em conta explicitamente as coordenadas dos elétrons. Em ambos os casos, a força em qualquer partícula pode ser obtida tomando o gradiente da energia total ($\vec{F} = -\vec{\nabla}U$, ver apêndice A). \vec{F} pode ser usada para obter as trajetórias dos átomos em uma simulação de dinâmica molecular (mesmo em cálculos de primeiros princípios o movimento dos núcleos é, quase sempre, tratado classicamente), fazendo $\vec{F} = 0$ pode-se obter as geometrias de equilíbrio, a partir das quais pode-se investigar a estabilidade energética de diferentes estruturas.

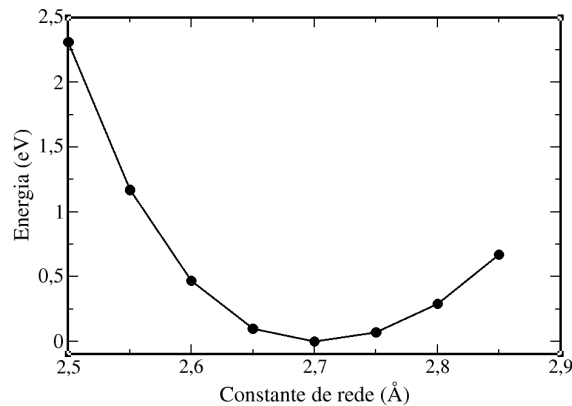


Figura 3: Figura mostra o Constante de rede Vs Energia total por átomo de carbono no grafeno, usando conjunto de base DZ. A figura mostra a existência de um mínimo de energia para determinado valor de comprimento de ligação.

Nas próximas seções, descreveremos em detalhes como a energia total de um sistema multi-atômico pode ser obtida via potenciais clássicos e por métodos de primeiros princípios.

2.2 Potencial Clássico de Interação

Foi utilizado o potencial de interação AIREBO (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order*) na simulação de dinâmica molecular. Este potencial foi criado para tratar ligações covalentes de carbono e hidrocarbonetos em geral (74). Desenvolvido por Stuart, Tutein e Harrison a partir do potencial REBO (*Reactive Empirical Bond Order*) proposto por Brenner (75) o potencial AIREBO, permite a formação e a quebra de ligações covalentes durante a simulação, mantendo suas propriedades de formação e dissociação incluindo um tratamento adaptativo para interações de longo alcance e de ângulo diedral. Portanto, com este caráter dinâmico, o potencial AIREBO fornece uma reprodução realista da ligação covalente, sendo considerado assim um potencial interessante para simulações de materiais com estas características, como é o caso do grafeno.

Do trabalho de Stuart e colaboradores (74) pode ser visto que o potencial AIREBO é representado por uma soma sobre as interações entre pares de átomos, incluindo interações entre ligações covalentes, Lennard Jones (LJ) e interações de torções:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \left[E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i} \sum_{l \neq i, j, k} E_{kjil}^{TORSION} \right] \quad (2.1)$$

no qual os pares de átomos ligados covalentemente interagem via o termo REBO (75) por ligação covalente,

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R + b_{ij} V_{ij}^A. \quad (2.2)$$

V_{ij}^R e V_{ij}^A são potenciais aos pares, repulsivos e atrativos, determinados pelo tipo de átomos, i ou j , e a distância entre eles. E_{ij}^{REBO} também depende da posição e da identidade química dos átomos próximos à ligações $i - j$ através do termo de ordem de ligação b_{ij} . Este termo é um interruptor das interações atrativas entre os átomos quando excedem o comprimento específico da ligação entre os átomos i e j . O termo REBO repulsivo da equação (2.2) é:

$$V_{ij}^R = w_{ij}(r_{ij}) \left[1 + \frac{Q_{ij}}{r_{ij}} \right] A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}} \quad (2.3)$$

onde os parâmetros A_{ij} , Q_{ij} e α_{ij} dependem dos tipos de átomos i e j e seus valores podem ser encontrados no artigo de Steven e colaboradores (74). O termo w_{ij} desliga a interação REBO, quando os pares de átomos excedem a distância típica de suas ligações. Já o termo atrativo da equação (2.2) é

$$V_{ij}^A = -w_{ij}(r_{ij}) \sum_i B_{ij}^n e^{-\beta_{ij}^n r_{ij}}, \quad (2.4)$$

em que os resultados dos parâmetros B_{ij}^n e β_{ij} são encontrados no artigo de Steven e colaboradores (74).

A energia de torção, $E_{kjl}^{TORSION}$, associada às ligações σ (não apenas às ligações π como no potencial REBO) leva em conta a rotação do átomo em torno da ligação. A forma usual para o potencial de torção é uma série de cossenos no ângulo diedro onde os coeficientes são escolhidos para cada molécula individual com base nas energias relativas e barreiras de rotação (76). As expressões adotadas para cada termo, assim como as regras para a determinação das constantes de interação podem ser encontradas no artigo original de Steven e colaboradores. (74).

As interações não ligadas de Van der Waals são descritas por um potencial de Lennard-Jones. Assim, a contribuição da E_{ij}^{LJ} para as interações de LJ entre os átomos i e j é dada por:

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 + S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \quad (2.5)$$

na qual, está incluído o termo de LJ,

$$V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.6)$$

O termo C_{ij} na equação (2.5) é um interruptor nas interações entre os átomos associados ao potencial de LJ e vizinhos próximos a eles. A função de comutação $S(t_r(r_{ij}))$ modifica a força de interação entre os átomos baseada no potencial de LJ e a função de comutação $S(t_b(b_{ij}^*))$ filtra as interações repulsivas de LJ entre os átomos mais distantes que as ligações covalentes mas, com interações devido ao número de átomos vizinhos. Os parâmetros ϵ_{ij} e σ_{ij} são encontrados no artigo de Steven e colaboradores (74).

2.3 Métodos de Primeiros Princípios

Cálculos de primeiros princípios levam em consideração a natureza ondulatória dos elétrons. Sendo assim, a teoria que disserta sobre um sistema físico de muitos elétrons e íons interagindo é a mecânica quântica (77), onde as informações sobre a estrutura eletrônica do sistema estão contidas em suas funções de onda. Neste sentido, é necessário resolver a equação de Schrödinger (78) para obter tais funções de onda.

Em sistemas em que a energia é conservada a dependência temporal da função de onda toma uma forma simples e é suficiente resolver a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.7)$$

Em que ψ é a função de onda, representada por

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \equiv \psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.8)$$

onde, \vec{r} se refere às coordenadas dos elétrons e \vec{R} se refere às coordenadas dos núcleos.

O hamiltoniano não relativístico que descreve um sistema de N elétrons interagentes e M núcleos é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}. \quad (2.9)$$

Em sequência, os termos do hamiltoniano acima são:
operador energia cinética eletrônica,

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2; \quad (2.10)$$

operador energia cinética nuclear,

$$\hat{T}_N = - \sum_{j=1}^M \frac{1}{2M_j} \nabla_j^2; \quad (2.11)$$

operador referente à atração elétron-núcleo,

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}; \quad (2.12)$$

operador energia potencial repulsiva elétron-elétron,

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}; \quad (2.13)$$

e operador energia potencial repulsiva núcleo-núcleo,

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \quad (2.14)$$

Nas expressões acima foram usadas unidades atômicas, onde a massa do elétron e as constantes \hbar e $4\pi\epsilon_0$, têm valor unitário.

A equação (2.7) para o hamiltoniano multi-atômico não tem soluções analíticas conhecidas e soluções numéricas "exatas" são, para maioria dos sistemas de interesse, impossíveis de serem obtidas. Consequentemente, aproximações capazes de simplificar o problema são usualmente empregadas. Nas próximas seções, iremos descrever com maior detalhes estas aproximações.

2.3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer permite o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares (79). Isso é possível devido ao fato do núcleo possuir massa muito superior à massa do elétron. Com isso, os núcleos deslocam-se com uma velocidade muito inferior à dos elétrons viabilizando uma aproximação adiabática na qual os elétrons reagem instantaneamente aos movimentos dos núcleos. Nesta aproximação, a configuração dos núcleos são fixas.

Devido os elétrons moverem em um potencial de núcleos fixos subtraímos a energia cinética dos núcleos do hamiltoniano molecular. Além disso, a interação repulsiva núcleo-núcleo pode ser tratada como uma constante. Portanto,

$$\hat{H} = [\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}] + \hat{T}_N \equiv \hat{H}_T + \hat{T}_N. \quad (2.15)$$

onde \hat{H}_T é o hamiltoniano eletrônico que depende das coordenadas dos elétrons \vec{r} e parametricamente das coordenadas dos núcleos \vec{R} . Assim, temos:

$$\hat{H}_T \lambda(\vec{r}, \vec{R}) = U \lambda(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.16)$$

sendo, $\lambda(\vec{r}, \vec{R})$ a função de onda eletrônica e $U(\vec{R})$ a energia eletrônica ($E_e(\vec{R})$) acrescida da repulsão núcleo-núcleo ($V_{NN}(\vec{R})$).

Na equação (2.16) as variáveis são as coordenadas eletrônicas já que $V_{NN}(\vec{R})$ é uma constante para uma dada configuração nuclear. Desta forma, pode ser omitido $V_{NN}(\vec{R})$ pois não afeta a função de onda, mas simplesmente decrece cada autovalor de energia por essa constante. Sendo assim, podemos ocultar V_{NN} em (2.16):

$$\hat{H}_e \lambda(\vec{r}, \vec{R}) = E_e \lambda(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.17)$$

onde $E_e = U - V_{NN}$ e $\hat{H}_e = \hat{H}_T - \hat{V}_{NN}$.

Assim, pode-se resolver a equação (2.17) e logo em seguida apenas adicionar o termo da repulsão na energia puramente eletrônica.

O passo seguinte seria resolver a equação de *Schrödinger* para o movimento dos núcleos. Entretanto, neste trabalho, vamos tratar o movimento dos núcleos classicamente (ver subseção 2.4) onde a força que atua nos núcleos é obtida através da seguinte expressão (ver apêndice A):

$$\vec{F}_R = -\vec{\nabla}_R U(\vec{R}). \quad (2.18)$$

Feita a aproximação de Born-Oppenheimer nosso problema consiste em resolver a equação de Schrödinger para \hat{H}_e (2.17), que em si já é um problema formidável. Na próxima seção discutiremos umas das formas mais usadas de resolução do problema de muitos elétrons, a teoria do funcional da densidade.

2.3.2 A Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (80) (DFT, do inglês Density Functional Theory) é uma teoria da mecânica quântica usada em química quântica e física do estado sólido para resolver sistemas de muitos corpos. Ela produz resultados que concordam bem com os

resultados experimentais a um custo computacional baixo quando comparado a métodos baseados em funções de onda de muitos elétrons, tais como a teoria de Hartree-Fock. Isto ocorre porque a densidade eletrônica é um objeto que depende apenas de três coordenadas espaciais enquanto a função de onda depende de $3N$ variáveis (onde N é o número de elétrons), isto sem levar em conta o spin.

Na década de 60, P. Hohenberg e W.Kohn (HK) (81) mostraram que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$, definida na equação (C.10), pode ser tratada como uma variável e todas as propriedades do sistema podem ser consideradas funcionais¹ únicos da densidade do estado fundamental. Dois teoremas de Hohenberg-Kohn são utilizados na teoria do funcional da densidade pois permitem formular o problema de muitos elétrons em termos da densidade eletrônica como variável básica. Estes teoremas dizem o seguinte:

Teorema 1: Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$ ², é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Teorema 2: Um funcional para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ pode ser definido válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $n(\vec{r})$, que minimiza o funcional, é a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

As provas destes teoremas são mostradas no apêndice B.

O primeiro teorema estabelece a correspondência entre densidade e o potencial externo (note que se um certo potencial levasse a diferentes densidades, a densidade não definiria o sistema e, logo, não poderia substituir a função de onda). O segundo teorema nos diz que é possível obter a energia do estado fundamental (E_0) variacionalmente, ou seja:

$$E_0 = E[n_0] = \min_n E[n]. \quad (2.19)$$

O funcional energia é dado por:

$$E[n] = T[n] + V_{ee}[n] + V_{ext}[n]. \quad (2.20)$$

Onde, $T[n]$ é o funcional energia cinética eletrônica, $V_{ee}[n]$ o funcional da interação elétron-elétron e $V_{ext}[n]$ o funcional da interação elétron-núcleos. Este último pode ser escrito como: $V_{ext}[n] = \int d^3\vec{r} v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})$, como mostrado no apêndice C.

Para encontrarmos os extremos de $E[n]$ basta fazer $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$ ³.

¹ Um funcional é um mapeamento de uma função, $n(\vec{r})$, resultando no número $F[n(\vec{r})]$.

² Em nossos cálculos $V_{ext}(\vec{r}) = V_{Ne}(\vec{r})$.

³ $\frac{\delta E[n]}{\delta n}$ é uma derivada funcional, a qual depende da forma funcional dos termos que compõe $E[n]$. Por exemplo: $\frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n} = \frac{\delta \int d^3\vec{r} v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r})}{\delta n} = v_{ext}(\vec{r})$.

Usando a técnica dos multiplicadores de Lagrange com o vínculo $\int n(\vec{r})d^3\vec{r} = N$ (N é o número total de elétrons no sistema que assumimos constante), minimizamos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\{E[n] - \varepsilon \int n(\vec{r})d^3\vec{r}\}}{\delta n} &= \\ \frac{\delta\{T[n] + V_{ee}[n] + \int d^3\vec{r}v_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) - \varepsilon \int n(\vec{r})d^3\vec{r}\}}{\delta n} &= \\ \frac{\delta\{T[n] + V_{ee}[n]\}}{\delta n} + v_{ext}(\vec{r}) - \varepsilon &= 0. \end{aligned} \quad (2.21)$$

A forma funcional de $T[n]$ e $V_{ee}[n]$ não é conhecida, o que nos impede de continuarmos e obtermos E_0 variacionalmente. Para contornar esse problema, Kohn e Sham(82) usaram como referência um gás de elétrons não interagentes, para o qual $V_{ee}[n] = 0$ e:

$$T_{non}[n] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d^3\vec{r} \Psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}). \quad (2.22)$$

Onde o termo T_{non} é o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e Ψ_i são estados de uma partícula, sendo que:

$$n(r) = \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.23)$$

Somando e subtraindo a $T_{non}[n]$ e a repulsão que os elétrons sentem devido ao campo médio dos demais elétrons (termo de Hartree $U[n]$ ⁴) a $T[n] + V_{ee}[n]$, temos

$$T[n] + V_{ee}[n] = T_{non}[n] - T_{non}[n] + U[n] - U[n] + T[n] + V_{ee}[n] = T_{non}[n] + U[n] + E_{xc}[n]. \quad (2.24)$$

onde $E_{xc}[n] = T[n] + V_{ee}[n] - T_{non}[n] - U[n]$ é denominada energia de troca e correlação. Substituindo (2.24) em (2.21) temos:

$$\frac{\delta\{T_{non}[n] + U[n] + E_{xc}[n]\}}{\delta n} + v_{ext}(\vec{r}) - \varepsilon = 0 \quad (2.25)$$

Em vista das equações (2.22) e (2.23), $\frac{\delta T_{non}}{\delta n} = \frac{\delta T_{non}}{\delta \Psi_i^*} \frac{\partial \Psi_i^*}{\partial n} = -\frac{\nabla^2 \Psi_i}{2\Psi_i}$, e assim temos um conjunto de equações de 1 elétron, equações de Kohn-Sham, análogas à equação de Schrödinger de uma partícula.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}\right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad (2.26)$$

onde o potencial efetivo v_{eff} :

$$v_{eff} = v_{ext} + \frac{\delta U}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} \quad (2.27)$$

⁴ $U[n] = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \int d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}$.

As equações (2.26) e (2.23) apresentam o esquema autoconsistente de Kohn-Sham, no qual a partir de uma densidade eletrônica inicial, v_{eff} é obtido e os autovalores (ε_i) e as autofunções (Ψ_i) da equação de Kohn-Sham (2.26) são calculados (ver apêndice D). Com as autofunções determina-se através da relação (2.23) uma nova densidade eletrônica. Este procedimento é repetido um número suficiente de vezes até que não ocorram mais mudanças significativas na densidade eletrônica. No esquema de Kohn-Sham, a densidade do estado fundamental de um sistema de elétrons interagentes é gerada a partir da solução de um sistema de elétrons que não interagem definido de forma a fornecer a mesma densidade do estado fundamental (83, 84).

A energia de troca e correlação pode ser interpretada como a soma de duas contribuições:

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n] \quad (2.28)$$

em que o termo $E_x[n]$ surge devido ao princípio de exclusão de Pauli pertinente à elétrons de mesmo spin se repelirem mutuamente e $E_c[n]$ corresponde às correções quânticas. Embora o formalismo da DFT seja exato, a expressão para o funcional de troca e correlação não é conhecida em sua forma exata. Ao realizar os cálculos, usamos aproximações para o E_{xc} .

A primeira aproximação para o funcional de troca e correlação foi a LDA (*Local Density Approximation*), a qual apresenta bons resultados para sólidos cuja a densidade $n(\vec{r})$ varie lentamente nas vizinhanças de \vec{r} . Assumindo que a energia de troca e correlação por elétron, $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ seja igual a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons interagentes de mesma densidade em \vec{r} , temos:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (2.29)$$

A energia de troca e correlação por partícula (ε_{xc}) de um gás de elétrons homogêneo com densidade n é obtida a partir de cálculos de Monte Carlo (85).

A fim de melhorarmos a aproximação para o funcional $E_{xc}[n]$, podemos incluir informações sobre a taxa de variação de $n(\vec{r})$ em relação a \vec{r} . A aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*) (86), onde a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{xc}^{GGA}[n; \vec{\nabla}n] = \int d^3\vec{r} f(n; \vec{\nabla}n), \quad (2.30)$$

onde substituímos a equação (2.29) por uma função que dependa não só de $n(\vec{r})$, como também de seu gradiente. A escolha de $f(n; \vec{\nabla}n)$ define diferentes GGAs.

Além dessas duas aproximações diversas outras foram propostas, sendo a busca por melhores funcionais de troca e correlação uma área de pesquisa muito ativa.

2.3.3 A Teoria do Pseudopotencial

É possível distinguir duas regiões atômicas em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos: a região do caroço e a região de valência. A primeira é formada pelo núcleo e pelos elétrons fortemente ligados a ele e, a segunda pelos elétrons de valência. A forma dos orbitais do caroço permanecem quase que inalteradas em diferentes ambientes químicos e somente os elétrons de valência participam das reações químicas. Esta separação é a motivação da teoria do pseudopotencial (87). Neste método, a forma real da parte radial da função de onda ($R(r)$) dentro da região do caroço é substituída por uma função analítica conveniente de tal forma que:

$$rR(r) = r^{l+1}f(r), \quad (2.31)$$

onde l é o número quântico do momento angular. A função $f(r)$ é escolhida de forma a não gerar um potencial singular na origem. Ela pode ser, por exemplo, um polinômio (sem o termo linear):

$$f(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \zeta, \quad (2.32)$$

ou uma exponencial:

$$f(r) = \exp[\alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2]. \quad (2.33)$$

Para determinarmos os coeficientes em $f(r)$, aplicamos as seguintes condições:

1. os autovalores de valência da pseudo-função de onda devem ser iguais aos da função real;
2. a pseudo-função de onda não deve ter nós, para não haver singularidades no potencial, e deve ser igual a função de onda real fora do caroço;
3. a pseudo-carga contida em uma esfera com raio r_c deve ser igual a carga real da mesma esfera,

$$\int_0^{r_c} |R_l^{Ps}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 dr; \quad (2.34)$$

4. as derivadas primeira e segunda da função $F(r)$ devem ser iguais as derivadas primeira e segunda da função de onda real, no ponto $r = r_c$.

O pseudopotencial é obtido invertendo-se a equação radial de Kohn-Sham,

$$V^{Ps}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{1}{F(r)} \frac{d^2 F(r)}{dr^2} \quad (2.35)$$

e para podermos utilizar o pseudopotencial em diversos ambientes químicos, devemos remover a blindagem dos elétrons da valência. Isto é feito subtraindo do pseudopotencial a contribuição do potencial de Hartree e de troca de correlação devido a carga de valência,

$$V_{ion}^{Ps} = V^{Ps} - \int \frac{n^v(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - V_{xc}^v[n(\vec{r})]. \quad (2.36)$$

Em cálculos autoconsistentes o potencial iônico é dividido em uma parte local, coulombiana de longo alcance que depende apenas da distância do núcleo, e uma parte não local, dependente de l e de curto alcance,

$$\hat{V}_{ion}^{Ps} = \hat{V}_{ion,local}^{Ps}(\vec{r}) + \sum_l V_l^{Ps} |l\rangle\langle l|. \quad (2.37)$$

2.4 Dinâmica Molecular Clássica (Algoritmo de Verlet)

A metodologia de dinâmica molecular (DM) empregada neste trabalho se apoia nos fundamentos da Mecânica Clássica, e está implementada nos códigos LAMMPS (do inglês: “*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*”) e SIESTA (do inglês: “*Spanish Initiative for Electronic Simulations With Thousands os Atoms*”). Tal metodologia viabiliza a obtenção de informações do comportamento dinâmico microscópico das partículas que integram o sistema. Algumas configurações e propriedades do sistema são mantidas constantes ao longo das integrações das equações de Newton, atribuindo desta forma vínculos à sua representação macroscópica (88). Neste estudo adotamos o número de partículas, o volume e a temperatura constantes (ensemble NVT), ou seja, o ensemble canônico. Sendo assim, fica por conta da mecânica estatística estabelecer a analogia entre a termodinâmica do mundo macroscópico (pressão, energia, volume, temperatura e etc) e o microscópico.

Como mencionado anteriormente, na dinâmica molecular (DM) os átomos são encarados como partículas sujeitas a forças obtidas a partir da energia total do sistema.

$$\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i U \quad (2.38)$$

onde m_i , \vec{r}_i e \vec{F}_i são a massa, posição e a força sentida pela partícula i qualquer do sistema.

Discretizando o tempo em intervalos, Δt , suficientemente pequenos, podemos considerar que a vizinhança do i -ésimo átomo não se altera significavelmente durante um intervalo de tempo. Com isso, consideramos que a força no i -ésimo átomo (e conseqüentemente a aceleração) é constante durante um intervalo de tempo, Δt .

Tendo em vista este pensamento, vamos utilizar a equação do movimento uniformemente variado que relaciona a posição do corpo em instante futuro ($t + \Delta t$) em relação ao tempo em questão (t). Ou seja:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(\Delta t)^2}{2}. \quad (2.39)$$

Realizando a troca de Δt por $-\Delta t$,

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(\Delta t)^2}{2}, \quad (2.40)$$

onde encontramos a seguinte expressão ao somarmos as equações (2.39) e (2.40)

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{r}(t) + \vec{a}(\Delta t)^2 \quad (2.41)$$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(\Delta t)^2, \quad (2.42)$$

que é a forma original do algoritmo de Verlet. Ele fornece a próxima posição das átomos a partir de cálculos que dependem apenas das posições anterior e atual, e das forças que atuam no corpo ($\vec{a} = \frac{\vec{F}(t)}{m}$).

Para manter o controle da temperatura em cada passo o sistema é colocado em contato com um banho térmico, neste trabalho, o termostato de Nosé-Hoover (89) (o qual propõe a temperatura como variável dinâmica do hamiltoniano possibilitando uma distribuição no ensemble canônico).

3 Estrutura e Resposta à Deformação de Bordas em Materiais 2D

3.1 Introdução

Estruturas bidimensionais (tal como grafeno) podem ser obtidas a partir da esfoliação mecânica de lubrificantes sólidos (tal como grafite) (90, 91), ou crescidos por deposição química de vapor (CVD)(92). Em ambos os casos observou-se a ocorrência de dobras, as quais podem levar a diferentes propriedades eletrônicas (28) e tribológicas (30). Estas dobras podem ser vistas, ao adquirir o perfil de altura através de imagem de microscopia de força atômica (AFM), como a apresentada para o grafeno na figura (4).

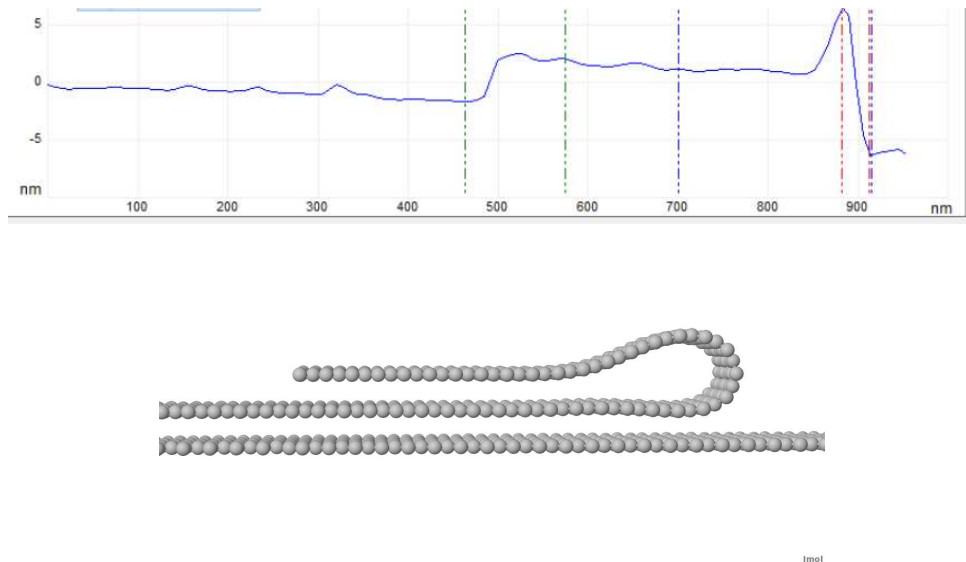


Figura 4: Painel superior: imagem de AFM, perfil de altura de uma dobra de grafeno com cerca de 17 monocamadas. Painel inferior: geometria obtida via dinâmica molecular para a dobra em uma monocamada de grafeno, cuja a forma é consistente com o perfil de altura mostrado no painel superior obtido via AFM.

Diante disso, realizamos simulações de Dinâmica Molecular Clássica (ver apêndice F.0.1 onde estão os detalhes técnicos da simulação) em dobras de grafeno a fim de investigarmos sua estrutura e resposta à deformação mecânica. Os resultados da dinâmica nos auxiliaram a propor um método para obter a partir de curvas de força as energias de coesão entre camadas (α) e a energia de curvatura (β) de materiais 2D. Esse método é baseado em um modelo para as dobras que fornece uma expressão analítica para a força como função da deformação que depende apenas do raio da sonda, α e β . Essa expressão pode ser ajustada contra dados experimentais obtidos através de medições de microscopia de força atômica (AFM) ou dados simulados obtidos através de simulações de dinâmica molecular.

Nas seções seguintes apresentaremos: (i) um modelo para descrever o perfil da dobra e sua comparação com resultados de dinâmica molecular (Seção 3.2); (ii) um modelo bidimensional para descrever a resposta elástica do perfil da dobra à deformação e sua comparação com resultados de dinâmica molecular (Seção 3.3); (iii) um modelo tridimensional da interação da dobra com uma sonda cilíndrica e sua comparação com resultados de dinâmica molecular (Seção 3.4); (iv) e o ajuste dos modelos aos resultados experimentais (Seção 3.5).

3.2 Modelo Sóliton-Tubo para Dobras em Materiais 2D

Sempre que uma camada se dobrar sobre si mesma, uma estrutura como mostrada no painel da esquerda da figura (5) ocorrerá. Representamos tal borda (dobra) pela junção de parte de um nanotubo (meio tubo) de raio R e meio sóliton (50) de raio r (neste caso os sólitons são objetos cuja seção transversal são arcos de círculo de raios iguais unidos por um ponto de inflexão, curvas pretas no painel da direita da figura (5)). O painel da direita da figura (5) mostra o perfil ou a seção transversal desta dobra com os respectivos raios (curvas vermelha e preta) sobreposto aos átomos de carbono (círculos cinzas) cujas coordenadas foram obtidas via dinâmica molecular. É possível ver que tal modelo reproduz muito bem a posição dos átomos.

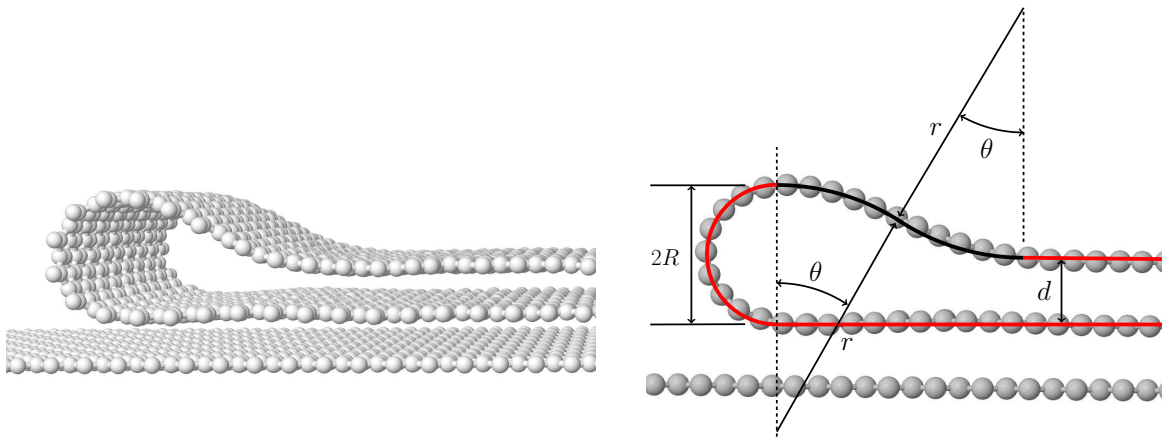


Figura 5: Painel esquerdo: geometria obtida via dinâmica molecular para uma dobra em monocamada de grafeno. Painel direito: seção transversal da dobra mostrada no painel da esquerda (círculos cinzas no plano de fundo) sobreposta ao modelo proposto para a dobra, o qual é composto por meio tubo (semicírculo vermelho) e meio sóliton (arcos de círculo pretos).

A energia de formação por unidade de comprimento deste objeto em relação a folha depositada em um substrato plano (E) terá duas contribuições (33), como ilustrado na figura (6: (i) uma parte devido ao custo de descolar do substrato uma tira de largura ($L = \pi R + 2\theta r$) para formar a dobra, este termo é proporcional a L ; (ii) uma parte devida ao custo elástico de se curvar esta tira na forma de arcos de círculo, que depende do ângulo

de dobramento e da curvatura ($k = \frac{1}{r}$ para o arco de círculo), ou seja, para um segmento de arco de ângulo $d\phi$ e curvatura $\frac{1}{r}$ a energia é $dE = \frac{d\phi}{r}$. Assim, no nosso modelo (o qual tem 2 raios de curvatura distintos), a energia por unidade de comprimento será dada por:

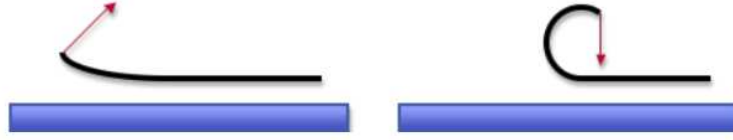


Figura 6: A energia da dobra em relação à camada depositada terá a custo de descolar a camada (painel esquerdo) e o custo de curvar a camada (painel direito).

$$E = \pi \left(\alpha R + \frac{\beta}{R} \right) + 2\theta \left(\alpha r + \frac{\beta}{r} \right). \quad (3.1)$$

Onde, $\pi\alpha R$ ($2\theta\alpha r$) é o custo energético para descolar a camada e $\frac{\pi\beta}{R}$ ($\frac{2\theta\beta}{r}$) a energia da curvatura.

Da figura (5) é possível obter a seguinte relação:

$$2(r - r\cos\theta) = 2R - d. \quad (3.2)$$

Realizando a expansão em série de Taylor para o cosseno até segunda ordem em θ ($\cos\theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$) e substituindo na equação (3.2) obtemos a seguinte expressão para θ ,

$$\theta = \sqrt{\frac{2R - d}{r}}. \quad (3.3)$$

Assim, podemos eliminar a variável θ da equação (3.1):

$$E = \pi\alpha R + \frac{\beta}{R}\pi + 2\sqrt{\frac{2R - d}{r}} \left(\alpha r + \frac{\beta}{r} \right). \quad (3.4)$$

Além disso, A. L. de Lima et al. (33) mostraram que raio do sóliton não varia com o tamanho, o que está ilustrado na figura (7), e que vale $\sqrt{\frac{2\beta}{\alpha}}$.

Motivados por este resultado, determinamos o raio r que minimiza a energia da dobra para valores fixos de R fazendo $\frac{dE}{dr} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dr} &= \alpha \sqrt{\frac{2R - d}{r}} - 3\beta \frac{\sqrt{2R - d}}{r^{\frac{5}{2}}} = 0 \\ 0 &= \alpha - 3\frac{\beta}{r^2} \\ r &= \sqrt{\frac{3\beta}{\alpha}}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Obtemos que de fato r não depende de R e nem de d mas apenas das constantes α e β , o que está condizente com o resultado apresentado por A. L. de Lima et al. (33).

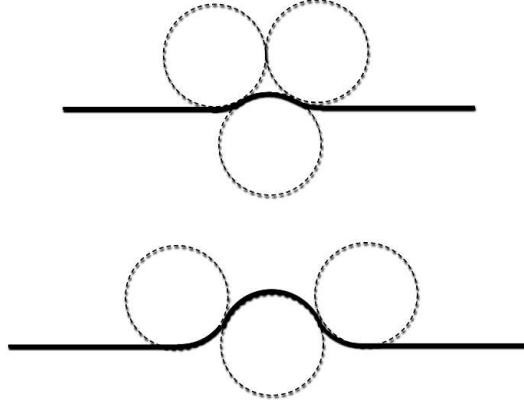


Figura 7: A evolução do tamanho do sóliton mostrando que o seu raio não varia na medida que seu tamanho aumenta. O arco de círculo aumenta a medida que o sóliton cresce.

Estabelecendo r constante, podemos minimizar a energia em relação a R . Sendo assim, fazendo $\frac{dE}{dR} = 0$ chegamos,

$$\frac{dE}{dR} = \alpha\pi - \frac{\beta\pi}{R^2} + \frac{2}{\sqrt{2R-d}} \frac{1}{\sqrt{r}} \left(\alpha r + \frac{\beta}{r} \right) = 0. \quad (3.6)$$

Ou:

$$\pi - \frac{\beta\pi}{\alpha R^2} + \frac{2}{\sqrt{2R-d}} \frac{1}{\sqrt{r}} \left(r + \frac{\beta}{\alpha r} \right) = 0. \quad (3.7)$$

Da equação (3.5) conseguimos uma relação para $\frac{\beta}{\alpha}$ sendo $\frac{\beta}{\alpha} = \frac{r^2}{3}$. Assim, substituindo este resultado na equação (3.7) temos:

$$\begin{aligned} \pi - \frac{r^2\pi}{3R^2} + \frac{2}{\sqrt{2R-d}} \frac{1}{\sqrt{r}} \left(r + \frac{r}{3} \right) &= 0 \\ 3\pi - \frac{r^2\pi}{R^2} + \frac{8\sqrt{r}}{\sqrt{2R-d}} &= 0 \\ -\frac{8\sqrt{r}}{\sqrt{2R-d}} &= 3\pi - \frac{r^2\pi}{R^2}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

da qual, elevando ao quadrado,

$$\begin{aligned} \frac{64r}{2R-d} &= 9\pi^2 - \frac{6\pi^2 r^2}{R^2} + \frac{\pi^2 r^4}{R^4} \\ \frac{64rR^4}{2R-d} &= 9\pi^2 R^4 - 6\pi^2 r^2 R^2 + \pi^2 r^4. \\ 64rR^4 &= (2R-d)(9\pi^2 R^4 - 6\pi^2 r^2 R^2 + \pi^2 r^4) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para encontrarmos solução para equação (3.9), vamos usar $r = \sqrt{3}\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 12,12\text{\AA}$ (para o grafeno usaremos $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 7,0\text{\AA}$ como determinado por A. L. de Lima et al. (33)) e

$d = 3,35\text{\AA}$. Com isso,

$$\begin{aligned} 64rR^4 &= 18\pi^2R^5 - 9d\pi^2R^4 - 12\pi^2r^2R^3 + 6d\pi^2r^2R^2 + 2\pi^2r^4R - d\pi^2r^4 \\ 18\pi^2R^5 - (9d\pi^2 + 64r)R^4 - 12\pi^2r^2R^3 + 6d\pi^2r^2R^2 + 2\pi^2r^4R - d\pi^2r^4 &= 0 \\ 177,47R^5 - 1072,95R^4 - 17379,84R^3 + 29111,23R^2 + 425500,2R - 712712,84 &= 0 \end{aligned}$$

onde, resolvendo a equação de quinto grau utilizando o método descrito por Scal et al. (93), obtemos o valor de $R = 4,7\text{\AA}$, já que as outras raízes reais se encontram fora do intervalo permitido¹. A figura (8) mostra uma comparação do resultado do modelo usando $r = 12,12\text{\AA}$ e $R = 4,7\text{\AA}$ com o perfil obtido via dinâmica molecular usando o potencial reativo AIREBO (cujos raios de equilíbrio são $r = 12,7\text{\AA}$ e $R = 4,13\text{\AA}$). Na dinâmica impomos uma temperatura baixa (10 K) e uma viscosidade para garantir que os átomos fiquem muito próximos da sua posição de equilíbrio. É possível ver a boa concordância entre os resultados e vale a pena ressaltar que o modelo não leva dado algum da dinâmica na sua previsão dos raios.

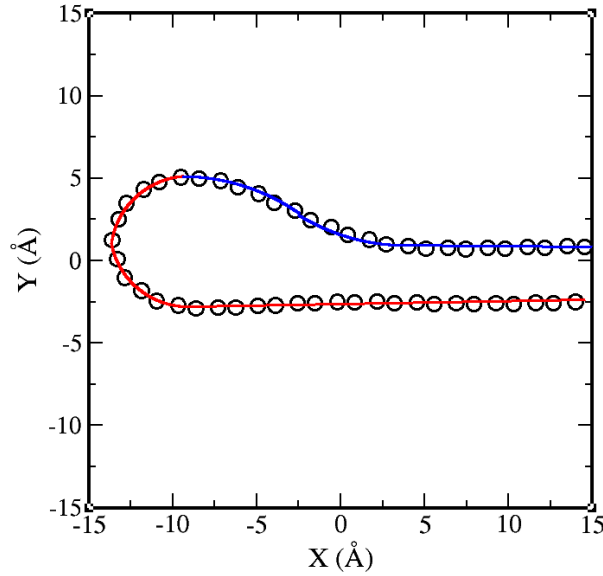


Figura 8: Ilustração da dimensão dos círculos obtidas através da simulação. Os círculos pretos marcam as posições dos átomos na dinâmica molecular e as curvas vermelha e azul são as previsões do modelo usando $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 7,0\text{\AA}$.

Para $2R \gg d$ é possível mostrar que $R = 0,72\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}$, ver seção 3.5, ou $R \approx 5,0\text{\AA}$ para $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 7,0\text{\AA}$. Na seção 3.5 será mostrada uma comparação de $R = 0,72\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}$ com resultados experimentais para o talco com camadas de diferentes espessuras, mostrando também uma boa concordância.

¹ Pela equação (3.8) vemos que o limite inferior de R pode ser estabelecido pelo argumento que $2R - d > 0$ onde temos, $R > \frac{d}{2} = 1,67\text{\AA}$. Já o limite superior pelo fato de $3\pi - \frac{r^2\pi}{R^2} < 0$ concluímos que $R < \frac{r}{\sqrt{3}} = 7\text{\AA}$. Portanto, $1,67\text{\AA} < R < 7\text{\AA}$.

3.3 Modelo Sóliton-Tubo para Dobras Comprimidas

Embora a resposta à deformação de rugas e dobras levem a efeitos interessantes, como a compressibilidade negativa dinâmica (10), esta ainda não é bem estudada, sendo que não existem modelos universais (como os que existem para nanotubos (94)) capazes de descrever a respostas das dobras. Da mesma forma que foi feito para nanotubos (94), um modelo para resposta à deformação da dobra pode ser testado usando nano-manipulação por sonda de AFM (do inglês: Atomic Force Microscopy).

Para obtermos *insights* para a construção de um modelo analítico, realizamos simulações de dinâmica molecular da dobra mostrada na figura (5) sendo apertada por uma sonda de AFM. Tal sonda é representada neste caso por uma superfície plana, isto porque o raio da sonda (>10 nm) é muito maior que a largura da dobra, conseqüentemente, o efeito da curvatura da sonda é muito pequeno. A figura (9) mostra uma seção transversal da dobra apertada obtida via simulações de dinâmica molecular. Neste caso, podemos observar que a seção transversal possui um segmento reto de comprimento $L_T + L_S$ (onde L_T é a contribuição devido ao aperto do meio tubo e L_S se refere ao sóliton) devido ao aperto, quando comparado ao modelo 2D da figura (5). Desta forma, a energia por unidade de comprimento (E_{2D}) terá um termo adicional devido a este segmento plano (de comprimento $L_T + L_S$), em comparação com a equação (3.1), sendo dada por:

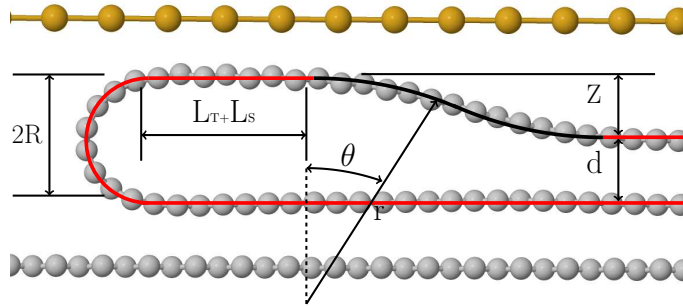


Figura 9: Figura representando a seção transversal de uma dobra no grafeno sendo apertada por um plano na dinâmica molecular. A figura mostra a superposição do resultado da dinâmica molecular (círculos cinzas) com a previsão do modelo 2D. Agora o modelo tem uma região plana ($L_S + L_T$) entre a junção do meio tubo (semicírculo em vermelho) e o meio sóliton (arcos de círculos pretos). Para seções transversais da dobra onde a deformação é nula $L_S + L_T = 0$ e $R = R_0$ (valor do raio da dobra quando ela não está sendo apertada).

$$E_{2D} = \alpha(L_T + L_S) + \pi\alpha R + \frac{\beta}{R}\pi + 2\theta \left(\alpha r + \frac{\beta}{r} \right). \quad (3.10)$$

No qual R , raio do tubo apertado, assume o valor R_0 quando a dobra não está apertada. Assumindo que o perímetro do meio tubo não varia à medida que a dobra é apertada temos: $L_T = \frac{\pi(R_0 - R)}{2}$. Também iremos assumir que a soma de L_S com o excesso de material necessário para gerar o meio sóliton ($2r\theta_0 - 2r\text{sen}\theta_0$) seja constante e desta

forma, temos: $L_S = 2r(\text{sen}\theta_0 - \text{sen}\theta + \theta - \theta_0)$, onde θ é o valor que θ_0 assume quando a dobra não é apertada. Portanto,

$$E_{2D} = \alpha \left(\frac{\pi}{2}(R_0 - R) + 2r(\text{sen}\theta_0 - \text{sen}\theta + \theta - \theta_0) \right) + \pi\alpha R + \frac{\beta\pi}{R} + 2\theta \left(\alpha r + \frac{\beta}{r} \right). \quad (3.11)$$

Usando o fato do raio do sólton, r , não variar podemos derivar a energia em relação ao raio do meio tubo ($\frac{dE_{2D}}{dR}$). Para esse fim, utilizamos das relações $\theta = \sqrt{\frac{2R-d}{r}}$ (equação (3.3)) e $r = \sqrt{\frac{3\beta}{\alpha}}$ (equação (3.5)) encontradas na seção 3.2. Assim, $\frac{dE_{2D}}{dR}$ fica:

$$\frac{E_{2D}}{dR} = \frac{-\alpha\pi}{2} - 2\alpha r \cos\theta \frac{d\theta}{dR} + 2\alpha r \frac{d\theta}{dR} + \alpha\pi - \frac{\beta\pi}{R^2} + \frac{8\alpha r}{3} \frac{d\theta}{dR} \quad (3.12)$$

pois, θ depende de R . Aplicando a equação (3.2), $2r - 2r\cos\theta = 2R - d$, e reorganizando os termos podemos reescrever a equação (3.12) da forma,

$$\frac{dE_{2D}}{dR} = \alpha \left(\frac{\pi}{2} + (2R - d) \frac{d\theta}{dR} - \frac{\beta\pi}{\alpha R^2} + \frac{8r}{3} \frac{d\theta}{dR} \right). \quad (3.13)$$

Reescrevendo a equação (3.13) chamando $2R - d = z$ (intitulado na figura (9)) e derivando θ da equação (3.3) ($\frac{d\theta}{dR} = \frac{1}{\sqrt{r}\sqrt{R-d}}$) temos:

$$\frac{dE_{2D}}{dR} = \alpha \left(\frac{\pi}{2} + \frac{\sqrt{z}}{\sqrt{r}} - \frac{4r^2\pi}{3(z+d)^2} + \frac{8\sqrt{r}}{3\sqrt{z}} \right). \quad (3.14)$$

Sendo a força por unidade comprimento $f_{2D}(z) = -\frac{dE_{2D}}{dz} = -\frac{1}{2} \frac{dE_{2D}}{dR}$ obtemos,

$$f_{2D}(z) = \alpha \left(-\frac{\pi}{4} - \frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{r}} + \frac{2\pi r^2}{3(z+d)^2} - \frac{4\sqrt{r}}{3\sqrt{z}} \right). \quad (3.15)$$

A figura (10) mostra o ajuste do modelo aos dados da simulação de dinâmica molecular na qual a dobra é apertada por um plano. É possível ver o excelente ajuste do modelo aos resultados da dinâmica.

3.4 Modelo 3D (Convolução com a Sonda)

Embora a largura da dobra seja muito menor que o raio da sonda, seu comprimento é muito maior que o raio desta. Sendo assim, a dobra não irá ser pressionada de forma idêntica em todos os pontos, como feito na Seção 3.3, e a comparação com resultados experimentais exige que o perfil de aperto ao longo do comprimento da dobra seja levado em conta. A figura (11) mostra um resultado de simulação de dinâmica molecular onde a dobra é apertada por uma superfície cilíndrica de raio 10 nm e o contorno da figura está uma representação esquemática do sistema (modelo) onde, h corresponde à altura da parte mais baixa da sonda até a camada superior da dobra, $2R_0$ e d foram definidos na figura (5).

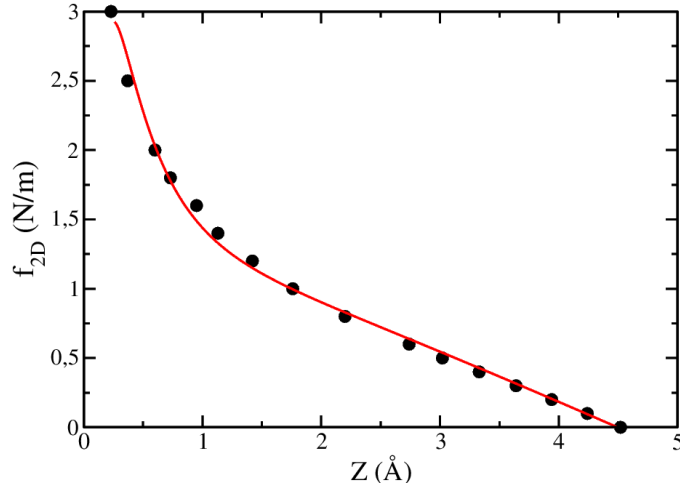


Figura 10: Força por unidade de comprimento que o plano exerce na dobra em função de Z (intitulado na figura (9)). A linha vermelha é o ajuste do modelo aos pontos que foram obtidos via dinâmica molecular 2D, onde a dobra é apertada por um plano. O plano e a dobra são periódicos na direção do comprimento da dobra.

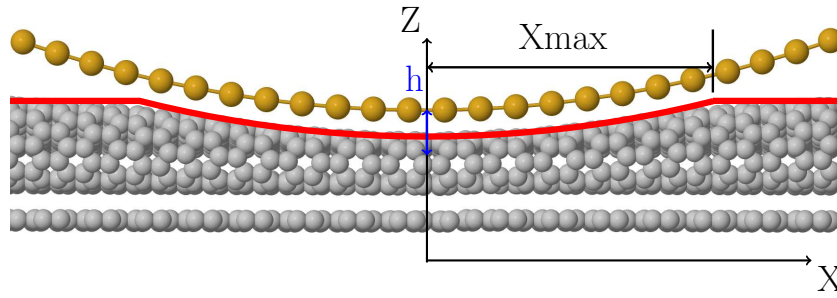


Figura 11: Figura representando a posição dos átomos na dinâmica molecular de uma dobra de grafeno sendo apertada por uma superfície de raio 10 nm , simulando uma sonda de AFM. A variável $z = 2R - d$ assume valores entre h (para a seção onde a deformação é máxima, logo abaixo da parte mais baixa da sonda) e $2R_0 - d$ (onde a deformação é nula). Assim, definimos a deformação causada pela sonda como: $D = 2R_0 - d - h$.

Definindo a direção paralela à dobra como sendo o eixo x , podemos obter a força exercida na sonda pela dobra fazendo:

$$F(h) = \int_{x_{min}}^{x_{max}} f_{2D}(x) dx = 2 \int_0^{x_{max}} f_{2D}(x) dx, \quad (3.16)$$

onde $f_{2D}(x)$ é a força por unidade de comprimento exercida pela dobra na sonda e x é a distância da seção reta ao ponto mais baixo da sonda. É conveniente fazer a seguinte transformação de variáveis:

$$F(h) = 2 \int_0^{x_{max}} f_{2D}(x) dx = 2 \int_h^{2R_0-d} f_{2D}(z) \frac{dx}{dz} dz = 2 \int_h^{2R_0-d} f_{2D}(z) \frac{(R_s + h - z)}{\sqrt{R_s^2 + (R_s + h - z)^2}} dz. \quad (3.17)$$

No qual z é a altura da superfície da sonda a uma distância x do seu ponto mais baixo. Foi usado que $x = \sqrt{R_s^2 - (R_s + h - z)^2}$ para a sonda de ponta esférica de raio R_s . Com

isso, reescrevemos:

$$F(h) = 2 \int_h^{2R_0-d} f_{2D}(z) \frac{dz}{\sqrt{\frac{R_s^2}{(R_s+h-z)^2} - 1}} = 2 \int_h^{2R_0-d} f_{2D}(z) \frac{dz}{\sqrt{\frac{1}{(1-\frac{z-h}{R_s})^2} - 1}}$$

$$F(h) = 2 \int_h^{2R_0-d} f_{2D}(z) \frac{dz}{\sqrt{[1 + (\frac{z-h}{R_s}) + (\frac{z-h}{R_s})^2 + \dots]^2 - 1}}.$$

A equação acima é simplificada desprezando todos os termos de ordem $(\frac{z-h}{R_s})^2$ ou superior já que o raio da sonda é muito maior que a deformação que ela causa ($z - h \leq 2R_0 - d \ll R_s$). Sendo assim:

$$F(h) \approx 2\sqrt{\frac{R_s}{2}} \int_h^{2R_0-d} \frac{f_{2D}(z) dz}{\sqrt{z-h}}. \quad (3.18)$$

Substituindo nesta equação a expressão para $f_{2D}(z)$ obtida na Seção (3.3), dada pela equação (3.15) temos:

$$\frac{F(h)}{\alpha\sqrt{2R_s}} = \int_h^{2R_0-d} \left(-\frac{\pi}{4} - \frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{r}} + \frac{2\pi r^2}{3(z+d)^2} - \frac{4\sqrt{r}}{3\sqrt{z}} \right) \frac{dz}{\sqrt{z-h}} \rightarrow \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{F(h)}{\alpha\sqrt{2R_s}} &= - \int_h^{2R_0-d} \frac{\pi}{4} \frac{dz}{\sqrt{z-h}} - \int_h^{2R_0-d} \frac{\sqrt{z}}{2\sqrt{r}} \frac{dz}{\sqrt{z-h}} \\ &+ \int_h^{2R_0-d} \frac{2\pi r^2}{3(z+d)^2} \frac{dz}{\sqrt{z-h}} - \int_h^{2R_0-d} \frac{4\sqrt{r}}{3\sqrt{z}} \frac{dz}{\sqrt{z-h}}. \end{aligned}$$

Resolvendo as integrais percebendo que $2R_0 - d - h$ é a deformação, D , e nomeando $2R_0 - d = a$, obtemos:

$$\begin{aligned} \frac{F(D)}{\alpha\sqrt{2R_s}} &= \sqrt{D} \left[\frac{\pi}{2} + \sqrt{\frac{a}{4r}} - \frac{(2\pi r^2/3)}{(a-D+d)(a+d)} \right] \\ &+ \left(\frac{a-D}{4\sqrt{r}} - \frac{4\sqrt{r}}{3} \right) \ln \left(\frac{1 + \sqrt{D/a}}{1 - \sqrt{D/a}} \right) \\ &- \frac{2\pi r^2}{3} \left(\frac{\text{atan} \left(\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{a-D+d}} \right)}{(a-D+d)^{3/2}} \right). \end{aligned} \quad (3.20)$$

R_0 pode ser obtido a partir de d , α e β do material fazendo $\frac{dE}{dR} = 0$, equação (3.14). Assim, dado as constantes d , α e β podemos obter F ou podemos usar medidas de F vs D para encontrarmos tais constantes, como veremos a seguir (seção 3.5).

A figura (12) mostra o ajuste dos valores de força obtidos via simulação de dinâmica molecular de uma sonda dura de raio 10 nm apertando uma dobra de grafeno, figura (11), onde a interação entre átomos de carbono é descrita pelo potencial AIREBO. É

possível ver que o modelo (curva vermelha) ajusta muito bem aos resultados da dinâmica. O valor de β encontrado (0,06 nNnm) está em bom acordo com resultados experimentais, 0,1 nNnm (2). O valor de α obtido está dentro da gama de valores experimentais relatados na literatura, de 0,12 a 0,72 N/m (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9). No entanto, é importante mencionar que α obtido através de simulações de dinâmica molecular é cerca de um terço do valor experimental mais recente encontrado (0,39 N/m (8)). O desvio de α , neste caso, poderia ser atribuído à parametrização do campo de força AIREBO, que não pretendia descrever o grafeno, mas os hidrocarbonetos (75). Além disso, a razão $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 7,0\text{\AA}$ está em acordo com o valor encontrado por A. L. de Lima (33) e utilizado na seção 3.2.

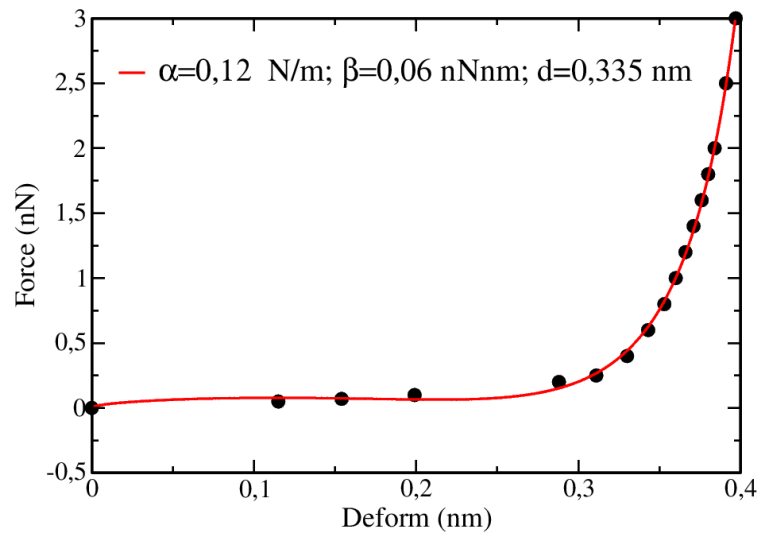


Figura 12: Força como função de deformação ($D = 2R_0 - d - h$) obtida por meio de simulações de dinâmica molecular de uma cilindro rígido que comprime uma dobra de grafeno, como é mostrado no painel inferior da figura (11). A curva vermelha é o ajuste do modelo proposto (equação(3.20)). O valor obtido para β (0,06 nNnm) concorda bem com os resultados experimentais disponíveis, 0,1 nNnm (2). O valor obtido de α (0,12 N/m) está dentro do intervalo de valores experimentais relatados na literatura, de 0,12 a 0,72 N/m (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

3.5 Comparação com Dados Experimentais

A figura (4) é exemplo de resultado de medida de AFM (perfil de altura) para uma dobra em grafeno com cerca de 17 camadas ou cuja espessura é 5,7 nm. Para aplicarmos o modelo da seção (3.4) em flocos que apresentem diferentes espessuras, devemos levar em conta que a espessura (h) das camadas muda o valor do parâmetro d como mostra o painel superior da figura (13), $d = 2h + \gamma$ (onde h é a espessura do floco e γ a separação entre camadas). Assim, d é igual à separação entre camadas apenas para dobras em flocos de camada única de um átomo de espessura. Felizmente, os valores do parâmetro d para qualquer dobra pode ser obtido com precisão a partir dos perfis de altura do AFM, no qual também obtemos os valores de R_0 . Em princípio, R_0 pode ser um parâmetro ajustável, como no caso das simulações de dinâmica molecular (onde temos uma dobra

perfeitamente uniforme e um número muito grande de pontos na curva F versus D). Entretanto, no ajuste experimental preferimos usar o valor obtido a partir do perfil de altura porque a dobra real não é tão uniforme (dobras com diferentes alturas e dobras cuja altura varia ao longo do seu comprimento podem ocorrer em um único floco como mostrado no painel inferior da figura (13)) e, além disso, temos uma menor quantidade de pontos na curva F versus D .

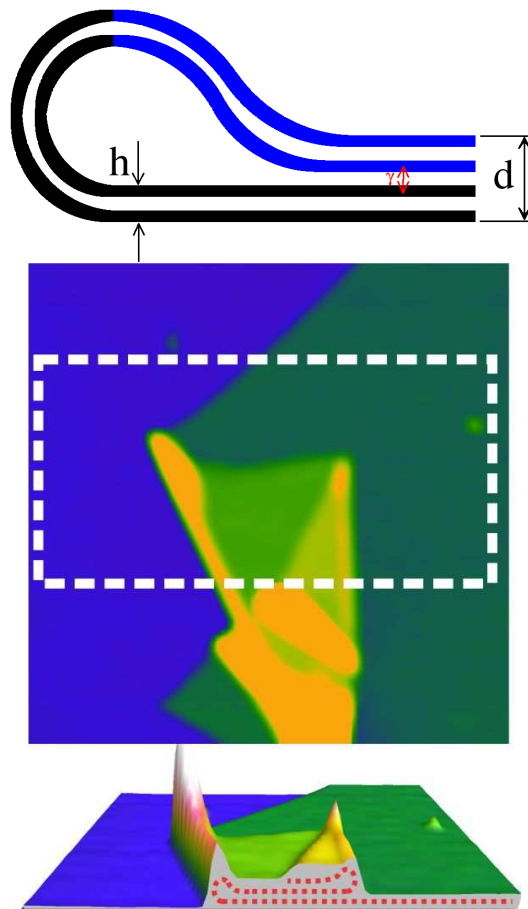


Figura 13: Painel superior: representação esquemática das dobras de várias camadas. Painel intermediário: imagem de AFM em dobra de talco com floco de aproximadamente 10 camadas de espessura. Os painéis intermediário e inferior mostram, respectivamente, a vista superior e a vista em perspectiva da região dentro do retângulo. A visão em perspectiva (painel inferior) mostra que, para uma espessura de floco dada, as dobras com diferentes alturas podem ser formadas e que a altura de uma dobra pode variar ao longo do seu comprimento.

3.5.1 Grafeno

A figura (14) mostra a curva sobre os dados experimentais de força obtidos por meio de medições de AFM em uma dobra de grafeno cuja espessura é $h = 5,7$ nm. Os parâmetros fixos são o raio da ponta da sonda de AFM empregada (10 nm), as medidas do raio da do-

bra, R_0 (7,9 nm), e a distância entre as camadas, d (11,5 nm). A curva vermelha é o ajuste dos pontos experimentais ao modelo, equação (3.20). Do ajuste obtemos $\alpha = 0,5$ N/m e $\beta = 14,0$ nNnm. O valor de α está dentro da gama de valores obtidos experimentalmente (de 0,12 até 0,72 N/m (37, 4, 5, 38, 7, 8, 9)). Em particular, também está em bom acordo os mais recentes resultados experimentais (8), $\alpha = 0,39$ N/m. Quanto a energia de curvatura, β , obtivemos 14 nNnm, o que é muito maior que 17 vezes a energia de curvatura de uma dobra de camada única (0,1 nNnm (94))). Portanto, deduzimos que β não aumenta linearmente com o número de camadas em um material 2D, o que será discutido com mais detalhes na próxima subseção.

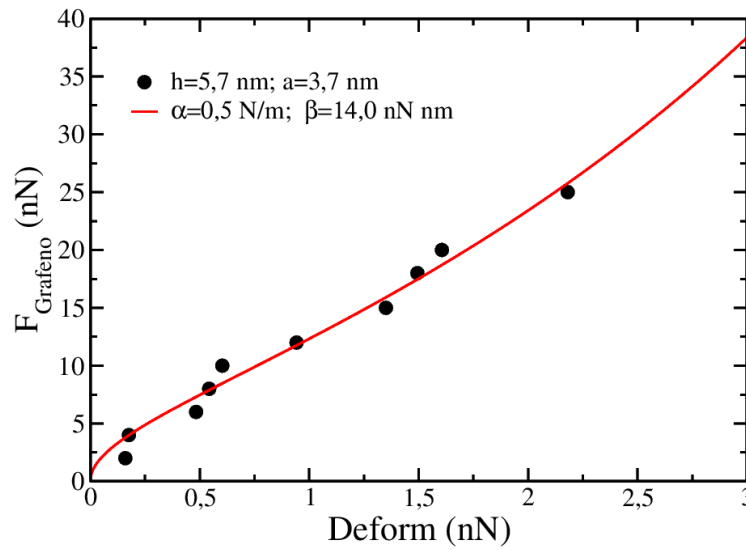


Figura 14: Força da AFM Vs Deformação da dobra em grafeno de 5,7 nm de espessura. A curva vermelha representa o ajuste do modelo (equação (3.20)) onde R_0 (7,9 nm), d (11,5 nm) e $a = 2R_0 - d = 3,7$ nm são parâmetros fixos obtidos a partir do perfil de altura AFM. Do ajuste obtemos $\alpha = 0,5$ N/m e $\beta = 14,0$ nNnm. O valor de α obtido pode ser comparado com medidas experimentais recentes, 0,39 N/m (8).

3.5.2 Talco

A fim de investigar a dependência da energia de curvatura, β , com o número de camadas em materiais 2D, nós empregamos talco de poucas camadas em vez de grafeno porque dobras em talco são mais fáceis de serem observadas e manipuladas. Uma dobra muito regular em um floco de talco de 5,41 nm de espessura, cuja geometria se encaixa muito bem a geometria ideal do modelo proposto, é mostrada no painel superior da figura (15). O painel inferior da mesma figura mostra as medidas de força na dobra mostrada no painel superior como função da deformação. Pode-se ver que o modelo, a curva vermelha, se encaixa muito bem aos resultados experimentais, mesmo para grandes valores de deformação, onde os efeitos não descritos pelo modelo, como a deformação da ponta e a diminuição da distância entre camadas, seriam esperados. Assim, adotamos o valor de α obtido para a dobra mostrada na figura (15), 2,05 N/m, como nosso valor padrão

para a energia de descolar o talco e a empregamos como parâmetro fixo aos nossos demais dados experimentais de talco (mostrados na figura (16)). Então, para estes demais perfis de altura obtidos experimentalmente, o único parâmetro ajustável em todas as curvas mostradas na figura (16) é a energia de curvatura, β .

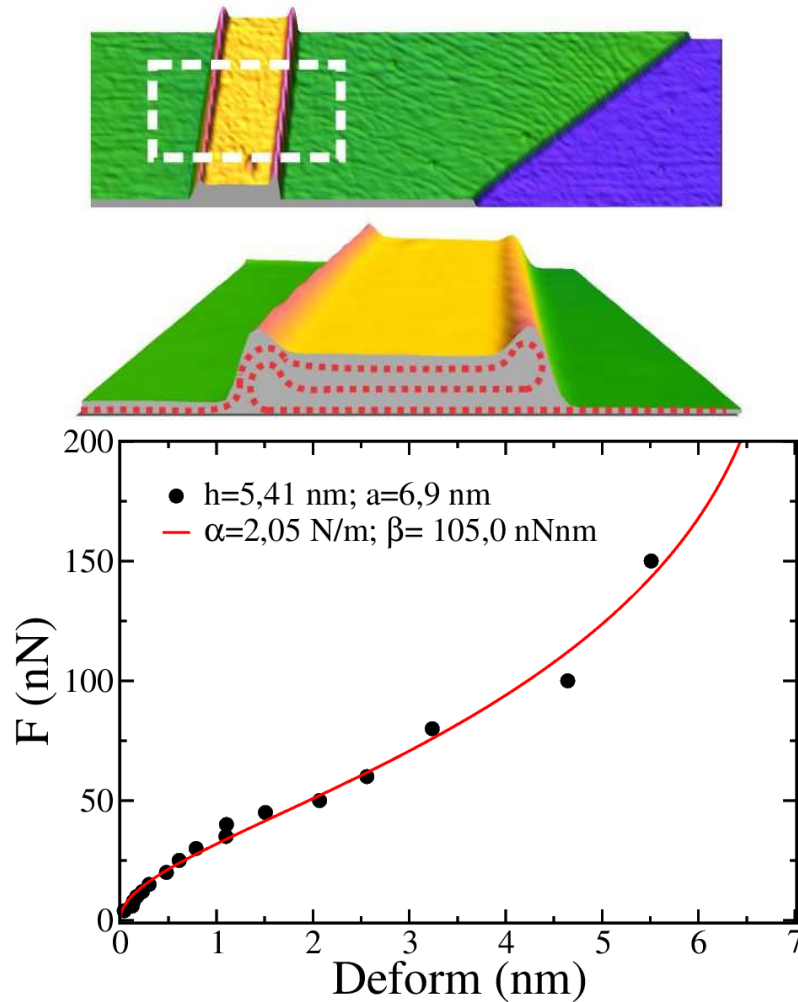


Figura 15: Painel superior: imagem de AFM de uma dobra em talco com cerca de 5 camadas, $h = 5,41$ nm. Painel intermediário: vista em perspectiva da dobra de talco mostrada no painel superior. Painel inferior: curva Força Vs Deformação da dobra mostrada no painel superior obtida por AFM, círculos pretos. A curva vermelha é o ajuste dos pontos experimentais através da equação (3.20). α e β são parâmetros ajustáveis, enquanto h e $a = 2R_0 - d$ são obtidos através do perfil de altura da imagem de AFM. A partir do encaixe, obtemos a energia de descolar o talco, $\alpha = 2,05$ N/m e a energia de flexão $\beta = 105,0$ nN/nm.

Apesar de ter apenas um parâmetro ajustável o modelo se aplica bem aos pontos experimentais como mostrado ao longo dos painéis da figura (16), para dobras com uma ampla gama de espessura, h . A dependência de β com a espessura dos flocos, é melhor vista no gráfico de $\ln(\beta)$ Vs $\ln(h)$ mostrado no painel superior da figura (17). O gráfico sugere dois regimes distintos: (i) $\beta \propto h^{1,36}$ para dobras cujo número de camadas vai até sete ($1,18 \leq h \leq 7,4$ nm); e (ii) $\beta \propto h^{3,82}$ para dobras cujo número de camadas é maior que sete. Quando as camadas podem deslizar livremente sobre si mesmas o comportamento

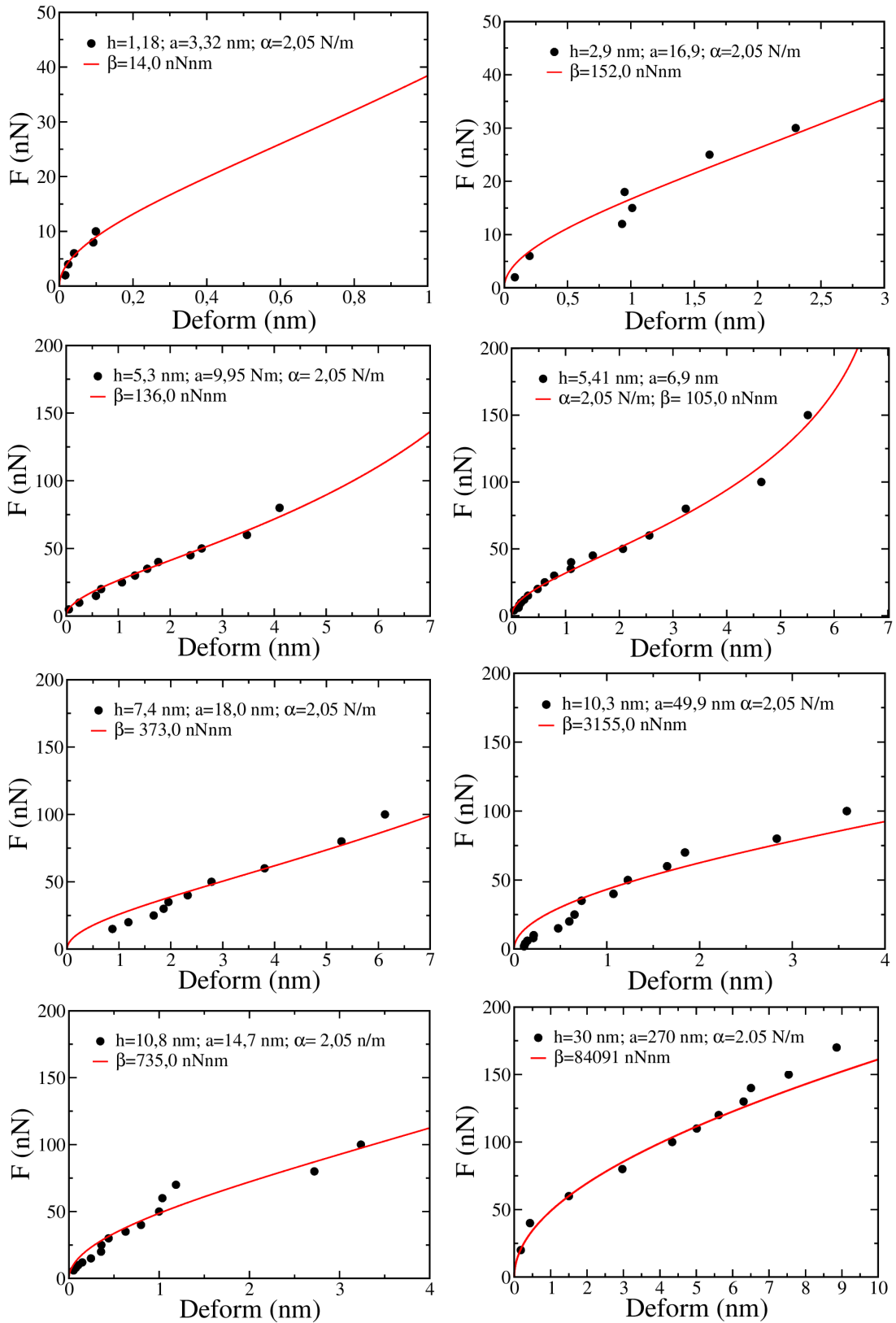


Figura 16: Força versus deformação para várias dobras em talco.

$\beta \propto h$ seria o esperado, assim o expoente 1,36 sugere um regime em que o movimento relativo entre camadas ocorre mas não é completamente irrestrito. Para as dobras cujo

número de camadas é maior que sete ($\beta \propto h^{3,82}$) sugere, que o floco se comporta como um material rígido onde as camadas não podem deslizar entre si.

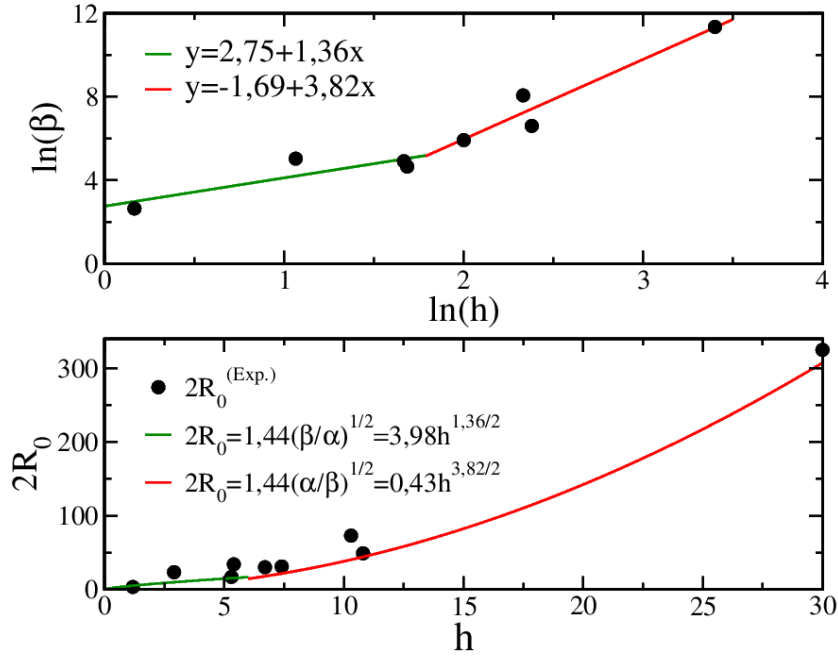


Figura 17: $\ln(\beta)$ versus $\ln(h)$.

Se assumirmos por simplicidade, $2R_0 \gg d$ na equação (3.4) e utilizando o resultado encontrado de r (equação (3.5)) podemos obter uma expressão analítica para R_0 considerando, $R_0 = c\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}$. Logo, a expressão (3.4) fica:

$$E = \alpha\pi c\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} + \beta\pi c^{-1}\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} + \left[2\sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \left(\alpha\sqrt{\frac{3\beta}{\alpha}} + \beta\sqrt{\frac{\alpha}{3\beta}} \right) \right] c^{\frac{1}{2}}$$

$$E = \pi c\sqrt{\beta\alpha} + \pi c^{-1}\sqrt{\alpha\beta} + \left[2\sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \left(\sqrt{3}\sqrt{\beta\alpha} + \sqrt{\frac{1}{3}}\sqrt{\alpha\beta} \right) \right] c^{\frac{1}{2}}.$$

Passando $\sqrt{\alpha\beta}$ para o outro membro da equação temos,

$$\frac{E}{\sqrt{\alpha\beta}} = \pi c + \pi c^{-1} + \left[2\sqrt{\frac{2}{\sqrt{3}}} \left(\sqrt{3} + \sqrt{\frac{1}{3}} \right) \right] c^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{E}{\sqrt{\alpha\beta}} = \pi c + \pi c^{-1} + 4,96c^{\frac{1}{2}}$$

na qual dividindo tudo por π dá:

$$\frac{E}{\pi\sqrt{\alpha\beta}} = c + c^{-1} + 1,58c^{\frac{1}{2}}. \quad (3.21)$$

Chamando $\frac{E}{\pi\sqrt{\alpha\beta}} = f(c)$ e encontrando seu mínimo ($\frac{df(c)}{dc} = 0$) obtemos:

$$1 - c^{-2} + 0,79c^{-\frac{1}{2}} = 0. \quad (3.22)$$

Para resolver a expressão (3.22) iremos chamar $c^{-\frac{1}{2}} = x$. Desta forma teremos: $1 - x^4 + 0,79x = 0$ da qual, resolvendo pelo método descrito por Scal et al (93) encontramos $x = 1,18$ (única raiz real e positiva) que nos leva a $c = 0,72$. Assim, R_0 analítico é: $R_0 = 0,72\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}}$. Isso nos dá, usando $\sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} = 7\text{Å}$ para o grafeno do trabalho de A. L. de Lima e colaboradores (33), um raio para o meio tubo, $R_0 \approx 5\text{Å}$, concordando com nosso valor encontrado na seção 3.2.

Usando as curvas $\beta(h)$ mostradas nos painéis superiores da figura (17), podemos obter $R_0(h)$ para os dois regimes, ou seja, $R_0(h) = 3,98h^{1,36/2}$ e $R_0(h) = 0,43h^{3,82/2}$. O painel inferior da figura (17) mostra a comparação destas previsões com os valores de $R_0(h)$ obtidos a partir do perfil de altura experimental. A boa concordância destes resultados, apesar da suposição $2R_0 \gg d$, dão suporte extra à capacidade do modelo em prever as características da geometria das dobras e corrobora os resultados mostrados no painel superior da figura (17) que sugerem dois regimes para a energia de curvatura (β) em relação a espessura (h) dos flocos.

4 Furos em Grafeno e em Nitreto de Boro Hexagonal: Efeito do Precursor e da Terminação da Borda

4.1 Introdução

Grafeno e nitreto de boro hexagonal (h-BN) com furos são candidatos promissores a aplicações tecnológicas de supercapacitores, filtragem e dessalinização de água (95). Neste trabalho, investigamos o uso de estruturas híbridas destes (h-BCN, que pode ser tanto o grafeno dopado com h-BN ou o contrário) como precursores para a formação de grafeno e h-BN furados (Seção 4.2). A motivação desta linha reside no fato de que fases de h-BN em grafite (e vice-versa) com as mais variadas formas foram sintetizadas recentemente e que é possível crescer uma das fases obtendo h-BN ou grafeno furado (66). Foi verificada a estabilidade energética de furos em grafeno e h-BN pristine (Seção 4.3) e continuando, investigamos bordas de furos com diferentes tipos de terminações e comparamos sua estabilidade com furos com bordas hidrogenadas (Seção 4.4) pois o H é um excelente agente estabilizador (96).

Os modelos empregados neste trabalho para representar o grafeno e o h-BN consistem em supercélulas retangulares (figuras (20) e (18)) periódicas cujos vetores de rede são: $\vec{a}_1 = 12a\hat{i}$ e $\vec{a}_2 = 6a\sqrt{3}\hat{j}$, em que a é um valor intermediário entre os comprimentos de ligação $C - C$ e $B - N$ em suas respectivas redes hexagonais. Enquanto isso, a rede de supercélulas mostrada na figura (23): $\vec{a}_1 = 18a\hat{i}$ e $\vec{a}_2 = 10a\sqrt{3}\hat{j}$. Para simular apenas uma monocamada de grafeno ou de h-BN foi utilizado uma grande separação no eixo Z para evitar interações entre a estrutura e sua imagem periódica. Já ao longo dos demais eixos, X e Y o comprimento do sistema é finito com condições periódicas de contorno proporcionando a interação da estrutura com sua imagem periódica simulando monocamadas infinitas. Toda otimização de geometria e cálculo de estrutura eletrônica foram feitos utilizando o código computacional SIESTA (97), que possui base na teoria do funcional da densidade (DFT) descrita no capítulo Metodologia. Os detalhes técnicos dos cálculos estão no apêndice F.0.2.

4.2 Energia de Formação de Furos a Partir de Estruturas de h-BCN

Havendo um controle adequado do processo de crescimento das monocamadas envolvendo átomos de carbono, nitrogênio e boro (h-BCN) é possível obter grande variedade de

propriedades físicas (98). Tendo em vista que as ligações entre os átomos $C - N$ e $C - B$ possuem um custo elevado quando comparado ao da energia de ligação dos átomos $B - N$ (99), a monocamada de carbono gerada com a intrusão de átomos de nitrogênio e boro tende a possuir concentrações (ilhas) destes dopantes. Da mesma forma, na dopagem da monocamada de h-BN com carbono, há o surgimento de domínios de átomos de carbono nas estruturas h-BCN (100). Além disso, é possível controlar a forma das ilhas usando um substrato adequado (101, 102). É possível também corroer posteriormente as ilhas formando furos com geometrias desejadas (66). Tais heteroestruturas apresentam propriedades interessantes e podem, em princípio, ser utilizadas como precursores para obter grafeno furado (ou h-BN furado) com geometrias muito bem definidas. Nesse sentido, investigamos a energia de formação das heteroestruturas h-BCN em estruturas furadas e as comparamos com seus correspondentes sem dopantes (furos em estruturas puras na seção (4.3)).

Para obter as geometrias de grafeno dopadas com h-BN, mostradas nos painéis à esquerda na figura (18), consideramos que para formar um único furo por supercélula, a fase h-BN na matriz de grafeno precursora deve ser contínua. Além disso, consideramos, por razões de simplicidade, proporções estequiométricas de átomos B e N , e que as ligações $B - B$ e $N - N$ homopolares de alto custo de energia estão ausentes. Assim, para uma supercélula de grafeno dopada com um único par de átomos B e N , há apenas uma geometria possível, que esta mostrada no primeiro painel superior esquerdo da figura (18). Existem duas configurações não-equivalentes para a célula de grafeno contendo 2 pares de átomos B e N : uma onde os átomos B e N se encontram ao longo da direção armchair (segundo painel superior esquerdo da figura (18)) e outra onde esses átomos estão com direção em zigzag. O número de configurações possíveis cresce muito rápido com o número de átomos dopantes. Por exemplo, trocando um par de átomos de C por B e N nas estruturas com 4 átomos de dopante (primeiro painel da segunda linha da figura (18)), é possível obter 26 configurações de h-BCN que são contínuas e sem ligações homopolares¹. Cada uma dessas 26 geometrias podem levar de 12 até 24 novas configurações pela troca de outros 2 átomos de C por um par BN . Portanto, não é prático realizar um estudo usando todas as configurações possíveis mesmo para uma folha de grafeno dopada com um pequeno número de átomos B e N . Então, consideramos, para um dado número de átomos dopantes, uma geometria única para cada número de ligações $C - B$ (que é sempre igual ao número de ligações $C - N$ devido à estequiometria e à ausência de ligações homopolares $B - B$ e $N - N$). É importante mencionar, que primeiro empregamos um processo de recozimento (tratamento térmico) de simulação (103, 99) para obter uma geometria de baixa energia para as estruturas contendo 8, 10, 12, 14 e 16 átomos dopantes. Então, trocamos as posições dos átomos para obter as geometrias com número

¹ Algumas dessas 26 geometrias são equivalentes por operações de simetria

variável de ligações $B - C$ ($N - C$) mostradas na figura (18) (diferentes formatos de furos para o mesmo número de dopantes). As geometrias para estruturas de h-BN dopadas com grafeno (painéis à direita da figura (18)) são obtidas invertendo as fases grafeno e h-BN nas estruturas de grafeno dopadas com h-BN (painéis à esquerda da figura (18)).

Para estudar o efeito do precursor na energia de formação dos furos, definimos a energia para remover átomos de B e N de h-BCN (grafeno dopado com ilhas de h-BN neste caso, ver painéis à esquerda da figura (18)) em equilíbrio químico com um reservatório de átomos B e N como:

$$E_F^{Grafeno} = (E_{Buraco}^{Grafeno} + N_B^{Rem} \mu_B + N_N^{Rem} \mu_N) - E_{h-BCN}. \quad (4.1)$$

Onde, E_{h-BCN} é a energia total da estrutura h-BCN, $E_{Buraco}^{Grafeno}$ é a energia total do grafeno furado, N_B^{Rem} e N_N^{Rem} são respectivamente o número de átomos de B e N que são removidos da estrutura h-BCN para formar o grafeno furado. Para monocamadas de h-BCN com quantidades estequiométricas de N e B ($N_B^{Rem} = N_N^{Rem} = N_{BN}^{Rem}$), a energia de formação fica:

$$E_F^{Grafeno} = (E_{Buraco}^{Grafeno} + N_{BN}^{Rem} \mu_{BN}) - E_{h-BCN}. \quad (4.2)$$

Onde $\mu_{BN} = \mu_B + \mu_N$, que neste estudo é a energia total por par BN de uma monocamada perfeita de h-BN.

Para a remoção dos átomos de carbono de monocamadas h-BCN (h-BN dopado com ilhas de grafeno neste caso, ver painéis à direita na figura (18)) em equilíbrio com um reservatório de carbono, definimos:

$$E_F^{h-BN} = (E_{Buraco}^{h-BN} + N_C^{Rem} \mu_C) - E_{h-BCN}, \quad (4.3)$$

no qual μ_C é definido como a energia total por átomo de uma folha de grafeno. Os valores positivos para a energia de formação de h-BCN em grafeno/h-BN furado indicam que estamos tratando de um processo endotérmico.

Este processo pode ser feito através do ataque químico de uma das fases (66), o que pode resultar em furos com bordas passivadas, e isto exigiria a definição de novos potenciais químicos que retratem o ambiente em questão. No entanto, nosso objetivo nesta seção é esclarecer o papel do precursor (grafeno/h-BN perfeito ou h-BCN) na energia de formação dos furos, o que poderia ser realizado desde que ambos os precursores conduzam ao mesmo furo. Os efeitos das espécies químicas como agentes estabilizadores para as bordas dos furos serão discutidos na seção (4.4).

Utilizando as equações (4.2) e (4.3), obtemos os valores das energias dos furos apresentados na figura (20), a partir dos precursores h-BCN mostrados na figura (18) (o que

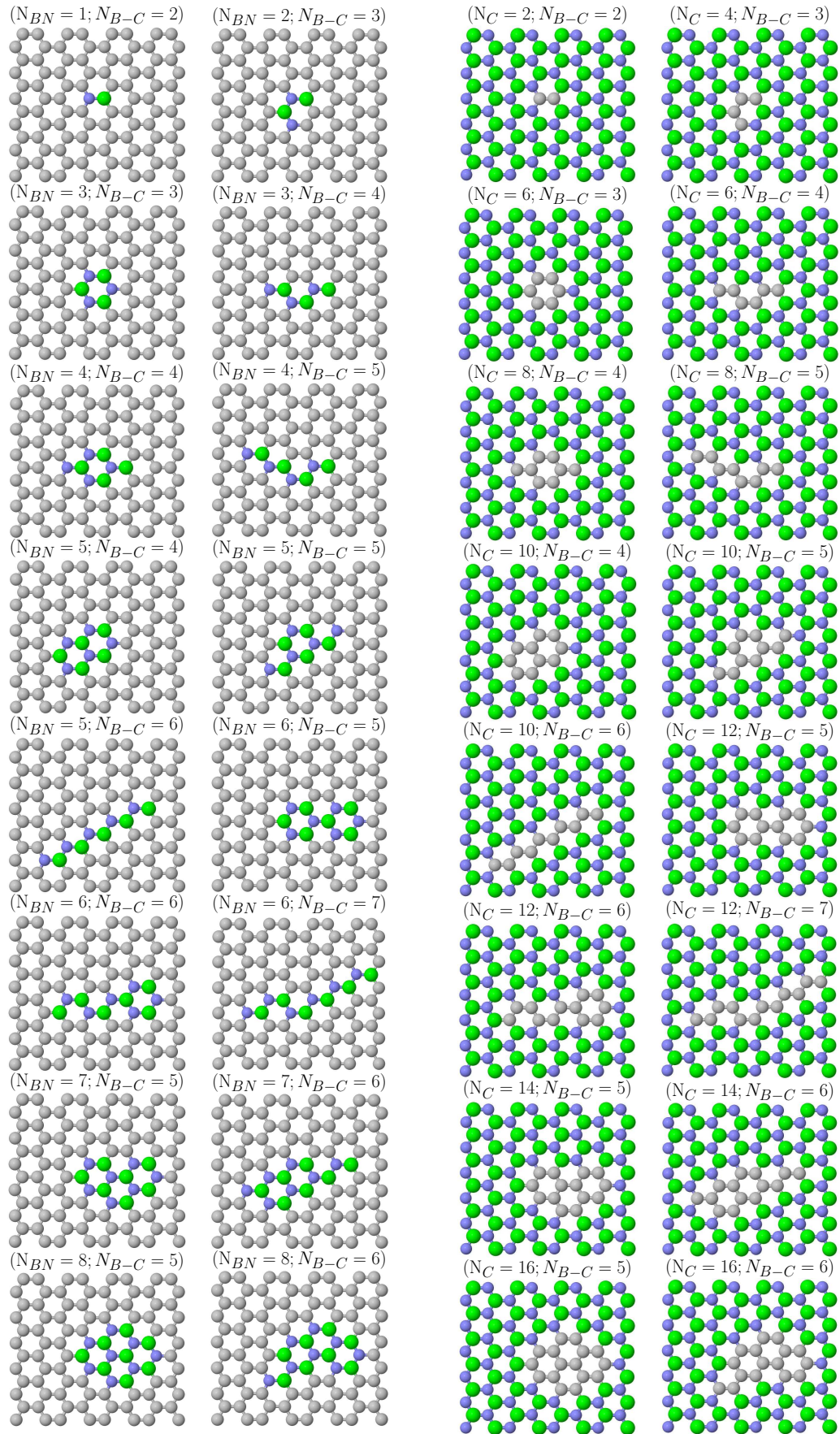


Figura 18: Painéis a direita correspondem às estruturas de grafeno dopadas com BN (acima da estrutura está indicado número do par dopante, N_{BN} e o número de ligações $B - C$ (N_{B-C})). Painéis à esquerda correspondem ao h-BN dopado com carbono (sendo N_C número de dopante e N_{B-C} o de ligações $B - C$). Removendo as ilhas obtêm-se os furos mostrados na figura (20).

pode ser comparado com os valores de energia de formação mostrados na figura (20), pois trabalhamos com furos equivalentes no grafeno e h-BN *pristine*²). A presença de ligações $C - B$ e $C - N$ na borda dos precursores h-BCN conduz a valores menores de energias de formação quando comparados com os valores da seção 4.3 para as estruturas perfeitas, ver painéis (a) e (c) da figura (19). O efeito das ligações, $C - B$ e $C - N$, ficam melhor evidenciados no gráfico $E_{Grafeno}^{Form} - E_F^{Grafeno} \equiv \Delta E^{Grafeno}$ em função do número de ligações $C - B$ mais $C - N$ na heteroestrutura mostrado no painel (b) da figura (19) para o grafeno (e painel (d) para h-BN), onde se observa um comportamento linear. Tal comportamento linear pode ser compreendido em termos do custo da energia associada às ligações $C - N$ e $B - N$ em comparação ao da ligação $C - C$, como descrito no modelo de ligação de Mazzoni et al. (104). De acordo com este modelo, as estruturas de h-BCN sem ligações homopolares $B - B$ e $N - N$ tem valores de energia total dados por:

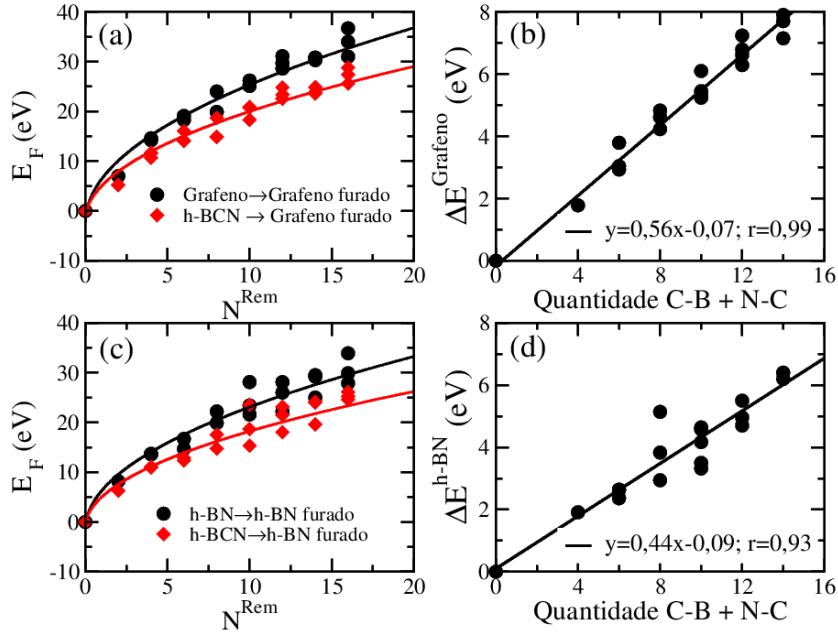


Figura 19: Painéis (a) e (c) mostram a energia de formação em relação ao número de átomos arrancados (N^{Rem}) das estruturas sem dopantes (curvas pretas) e com dopantes (em vermelho) para o grafeno e h-BN respectivamente. Os painéis (b) e (d) mostram a variação entre as energias de formação do furo em estruturas de grafeno e h-BN sem dopantes e com dopantes em função do número de ligações, $C - B + C - N$, respectivamente. O coeficiente de correlação linear das curvas dos painéis (b) e (d) mostram uma relação próxima da unidade ($r = 0,99$ para o grafeno e $r = 0,93$ para o h-BN), o que indica uma correlação linear positiva próxima do total.

$$E_{h-BCN} = n_{CC}\epsilon_{CC} + n_{BN}\epsilon_{BN} + n_{BC}\epsilon_{BC} + n_{NC}\epsilon_{NC}. \quad (4.4)$$

² $N_C\mu_C = (N_C^{Total} - N_C^{Rem})\mu_C = E^{Grafeno} - N_C^{Rem}\mu_C$ (onde, $E^{Grafeno}$ é a energia total de uma folha de grafeno perfeita e N_C^{Total} é o número de átomos nessa folha). Assim, a equação (4.10) fica semelhante a (4.2), ou seja, energia para formar grafeno furado a partir de um reservatório (μ_C) é a mesma para converter uma folha perfeita de grafeno em grafeno furado, em equilíbrio com o mesmo reservatório (μ_C). O mesmo é válido para h-BN furado.

n_{CC} , n_{BN} , n_{BC} , n_{NC} são respectivamente o número total de ligações $C - C$, $B - N$, $B - C$ e $N - C$ no precursor h-BCN. ε_{CC} , ε_{BN} , ε_{BC} e ε_{NC} são respectivamente os valores de energia associado às ligações $C - C$, $B - N$, $B - C$ e $N - C$. Portanto:

$$\Delta E^{Grafeno} = -N_C \mu_C + E_{h-BCN} - N_{BN}^{Rem} \mu_{BN} = \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\mu_{BN}}{2} - \mu_C \right) + n_{CC} \varepsilon_{CC} + n_{BN} \varepsilon_{BN} + n_{BC} \varepsilon_{BC} + n_{NC} \varepsilon_{NC} - \frac{N_{total}}{2} \mu_{BN} N_C \quad (4.6)$$

em que N_{total} ($2N_{BN} + N_C$) é o número total de átomos na estrutura precursora h-BCN (96 neste trabalho). Tendo em conta que: i) $\mu_{BN} = 3\varepsilon_{BN}$ e $2\mu_C = 3\varepsilon_{CC}$; ii) $3N_{total} = 2(n_{CC} + n_{BN} + n_{BC} + n_{NC})$; iii) $3N_C = 2n_{CC} - 2(n_{BC} + n_{NC})$, é possível obter:

$$\Delta E^{Grafeno} = n_{BC}(\varepsilon_{NC} + \varepsilon_{BC} - \varepsilon_{BN} - \varepsilon_{CC}). \quad (4.7)$$

Como as estruturas h-BCN estudadas neste trabalho são estequiométricas e sem ligações $B - B$ e $N - N$ homopolar, $n_{BC} = n_{NC}$ e, portanto,

$$\Delta E^{Grafeno} = \left(\frac{n_{BC} + n_{NC}}{2} \right) (\varepsilon_{NC} + \varepsilon_{BC} - \varepsilon_{BN} - \varepsilon_{CC}). \quad (4.8)$$

Similarmente, é possível obter:

$$\Delta E^{h-BN} = \left(\frac{n_{BC} + n_{NC}}{2} \right) (\varepsilon_{NC} + \varepsilon_{BC} - \varepsilon_{BN} - \varepsilon_{CC}). \quad (4.9)$$

A partir do ajuste das curvas b) e d) da figura (19) obtemos $\Delta E^{Grafeno} = (n_{BC} + n_{NC}) \times 0,56$ eV e $\Delta E^{h-BN} = (n_{BC} + n_{NC}) \times 0,44$ eV. Usando os valores de $\varepsilon_{\alpha\beta}$ parametrizados a partir de cálculos de primeiros princípios e encontrados por Mazzoni e colaboradores (104) obtemos, $\Delta E^{h-BN} = \Delta E^{Grafeno} = (n_{BC} + n_{NC}) \times 0,61$ eV, o que está coerente com os valores do ajuste.

4.3 Estabilidade Energética de Furos em Monocamadas de Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

Uma vez que h-BN é um composto binário, as margens do buraco podem ser terminadas em B , N ou BN , enquanto, furos em grafeno apresentam bordas terminadas apenas em C . Portanto, espera-se diferenças na estabilidade energética de furos com o mesmo formato nestes materiais. Para comparar a estabilidade relativa dos buracos em grafeno e em h-BN calculamos sua energia de formação, a qual depende da escolha dos reservatórios químicos para os átomos C , B e N . Nesta seção, consideramos apenas as estruturas h-BN furado estequiométricas, de forma que possamos usar uma folha de h-BN sem defeitos como reservatório químico para o par BN . Consistentemente, usamos o grafeno perfeito (*pristine*) como reservatório químico para átomos de C .

Assim, a fim de investigarmos a formação de furos a partir da monocamada de carbono (grafeno), calculamos sua energia de formação através da seguinte expressão:

$$E_{Grafeno}^{Form} = E_{Buraco} - N_C \mu_C, \quad (4.10)$$

no qual E_{Buraco} é a energia total do grafeno furado. N_C é o número de carbonos na monocamada e μ_C o potencial químico do carbono, escolhido de modo que a folha perfeita tenha valor nulo para a energia de formação, ou seja, $\mu_C = \frac{E_{total}}{N_C}$, onde E_{total} é a energia total calculada para uma monocamada de grafeno sem defeito.

Realizamos o mesmo cálculo para monocamadas de nitreto de boro hexagonal que possui, praticamente as mesmas características geométricas das folhas de grafeno (105). Neste caso, a fórmula do cálculo da energia de formação é:

$$E_{h-BN}^{Form} = E_{Buraco} - N_{BN} \mu_{BN}. \quad (4.11)$$

O significado das grandezas são os mesmos porém ao invés de carbono, se referem ao par boro e nitrogênio (BN).

As geometrias das estruturas com furos foram obtidas removendo pares de átomos de folhas perfeitas de grafeno e h-BN (figura (20)), respeitando a condição da composição final do h-BN de permanecer estequiométrica. Os buracos feitos no grafeno e no h-BN são análogos, ou seja, pares de átomos em posições equivalentes foram removidos. A figura (20), mostra a forma dos furos, o número de átomos arrancados em cada furo (N) e os valores obtidos para energia de formação (E^{Form}) a partir de folhas perfeitas de grafeno ou h-BN. O tamanho dos furos (área) é medido em número de átomos removidos ou vacâncias, que varia de 2 até 16 em nosso estudo. A medida em que o tamanho do furo aumenta, o número de formas possíveis para o furo aumenta rapidamente³. Sendo assim, não consideramos 2 furos com o mesmo tamanho e o mesmo perímetro pois estes teriam valores similares de energia de formação. Consideramos mudanças na forma do furo que podem levar a mudanças no número de ligações pendentes, no tipo de ligação pendente (B ou N em h-BN furado), no número de reconstruções (anéis pentagonais) e no tipo de reconstruções (anéis pentagonais com ligações homopolar $B - B$ ou $N - B$ em h-BN). Todas estas mudanças estão relacionadas com o perímetro do furo ou comprimento do contorno (número de ligações, $C - C$ para grafeno furado e $B - N + B - B + N - N$ para h-BN). Então, pode-se esperar que E^{Form} seja aproximadamente proporcional ao comprimento do contorno do buraco. De fato, tal dependência linear é observada nos painéis (a) e (b) da figura (21), onde se observa um custo energético de aproximadamente 1,2 eV (1,0 eV) por ligação na borda do furo do grafeno (h-BN). Nesse sentido, os furos em h-BN tendem a ser energeticamente mais estáveis do que seus equivalentes de grafeno.

³ As estruturas com furos são obtidas removendo uma das fases (grafeno ou h-BN) de matrizes h-BCN cuja geometria é descrita no segundo parágrafo da seção (4.2).

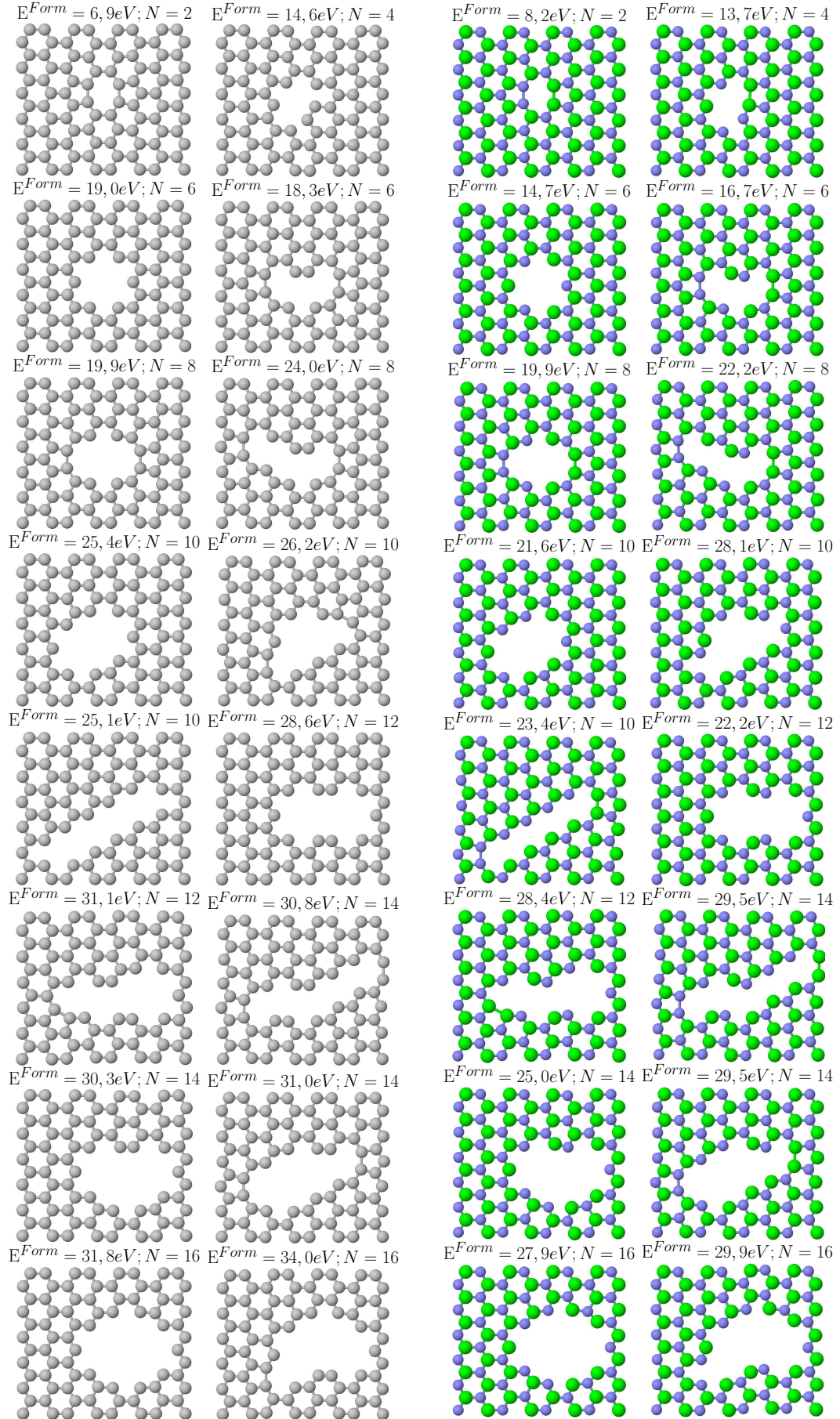


Figura 20: Furos em grafeno (painéis a esquerda) e h-BN (painéis à direita). Na parte superior de cada estrutura está indicado o valor da energia de formação (E^{Form}) e o número de átomos removidos (N). Os círculos cinzas, azuis e verdes se referem aos átomos de carbono, nitrogênio e boro respectivamente.

Apenas dois buracos no grafeno apresentam valores mais baixos de E^{Form} do que seu análogo em h-BN (o furo com $N=2$ e um furo com $N=10$ de energia $E_{h-BN}^{Form} = 28,1eV$, onde N é o número de vacâncias). No caso de $N=2$, não há ligações pendentes para compensar o alto custo energético das ligações $B-B$ e $N-N$ homopolar em comparação com as ligações $C-C$ (106, 107, 108). Para o furo com $N = 10$, em que estrutura de h-BN é menos estável do que o grafeno, nossos resultados sugerem que reconstruções que levam a buracos com número de ligações pendentes B maiores que ligações pendentes em N não serão formadas (consideramos que os átomos de nitrogênio, em $E_{h-BN}^{Form} = 28,1eV$ apresentam um vínculo entre si causando distorção da rede e por isso, consideramos a ligação entre eles formando um pentágono). Enquanto isso, reconstruções que levam a buracos com mais ligações pendentes em N são mais favoráveis de ocorrem, como por exemplo para $N = 12$ ($E_{h-BN}^{Form} = 28,4eV$).

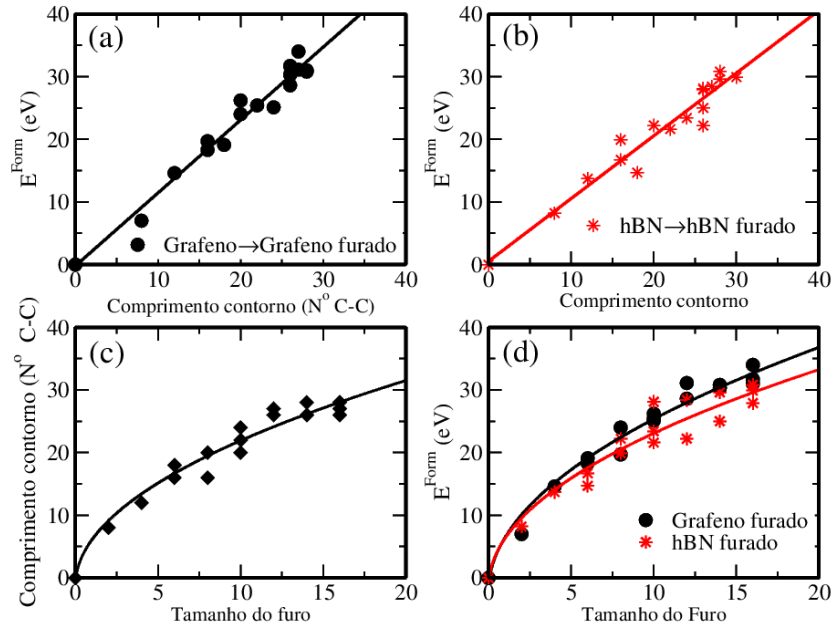


Figura 21: Painéis (a) e (b) indicam a energia de formação de furos (E^{Form}) em grafeno e h-BN em função do número de ligações $C-C$ para o grafeno e $B-N + B-B + N-N$ para o h-BN do contorno do furo respectivamente. Painel (c) mostra a relação do número de átomos arrancados (vacância) por ligações $C-C$ do contorno do furo. O painel (d) relaciona a energia de formação do furo em grafeno (pontos pretos) e h-BN (pontos vermelho) com o tamanho do furo (número de átomos arrancados).

A área do furo (A) é proporcional ao número de vacâncias N e, por outro lado, o comprimento do contorno (perímetro) do buraco é proporcional a $\propto \sqrt{N}$ (ver figura (21) - (c)). Como E^{Form} é aproximadamente linear com comprimento do contorno do furo (ver figura (21) - (a) e (b)), $E^{Form} \propto \sqrt{N}$, como pode ser visto também na figura (21) - (d) onde é possível constatar que os furos em h-BN tendem a ser mais estáveis quando comparado a seus análogos em grafeno. Assim, $\frac{E^{Form}}{N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}$, indicando ser energeticamente mais favorável o crescimento de um buraco do que à formação de novos. Experimentalmente

foi observado por Liao et al. (66) que o tempo de geração oxidativo (rápido) permite a formação de furos maiores do que a formação de novos buracos na estrutura h-BN.

4.4 Energética de Furos em Grafeno com Bordas BN, B, N e C-H

No momento em que se dispõe gerar grafeno ou h-BN furado a partir de estruturas h-BCN é razoável pensar que o número de possíveis terminações da borda do furo é variável, haja vista a possibilidade de átomos diferentes da matriz (carbono para matriz de h-BN ou boro e nitrogênio para matriz de grafeno) que podem permanecer na borda. Existe ainda, a possibilidade de funcionalização ou passivação da borda por espécies do ambiente, tal como H no processo de corrosão (66). A partir deste conceito, estudamos a energética de formação de furos cujas as bordas foram compostas por átomos diferentes da matriz. Mais especificamente, furos em h-BN terminados em *C* e furos em grafeno terminados em *B*, *N*, *BN* e *C – H*. Vale a pena mencionar que a alteração destes átomos da borda podem afetar as propriedades das monocamadas como um todo, tais como estrutura eletrônica e reatividade química. Portanto, a síntese controlável de estruturas de borda desejável é de importância na adaptação das propriedades e desempenho de um material 2D (109).

Para abordar a questão da estabilidade energética destas fronteiras, calculamos a energia de formação do grafeno/h-BN furado com bordas dopadas (E_{Form}) da seguinte forma:

$$E_{Form} = E_{Buraco}^{Dopado} - N_C\mu_C - N_N\mu_N - N_B\mu_B \quad (4.12)$$

onde, E_{Buraco}^{Dopado} é a energia da folha com defeito mantendo a fronteira do furo com átomos do dopante. N_B , N_N e N_C são respectivamente a quantidade de átomos de boro, nitrogênio e carbono necessários para a formação da estrutura e μ_B , μ_N e μ_C na devida ordem são os potenciais químico do boro, nitrogênio e carbono. Esta equação se reduz à equação (4.10) quando $N_B = N_N = 0$. μ_N é definido como metade da energia total de uma única molécula de N_2 e μ_B é obtido pela restrição $\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}$. Onde, μ_{BN} é definido, como nas seções anteriores, como a energia total do par *BN* de uma folha h-BN perfeita.

Inicialmente, investigamos a possibilidade de bordas de carbono em furo na matriz h-BN, figura (22). Os valores de energia de formação indicam que a troca de átomos de B e N da borda por C não é energeticamente favorável, o que está de acordo com resultados anteriores encontrados por Perim e colaboradores (110).

Com base no resultado anterior, voltamos nossa atenção para o caso da matriz de grafeno dopada com boro e nitrogênio. Neste caso, a obtenção de furos a partir da remoção da fase h-BN em uma matriz de grafeno pode resultar em bordas com apenas *N*, apenas *B*, com *B* e *N*. Além disso, vale a pena considerar a possibilidade da passivação por átomos

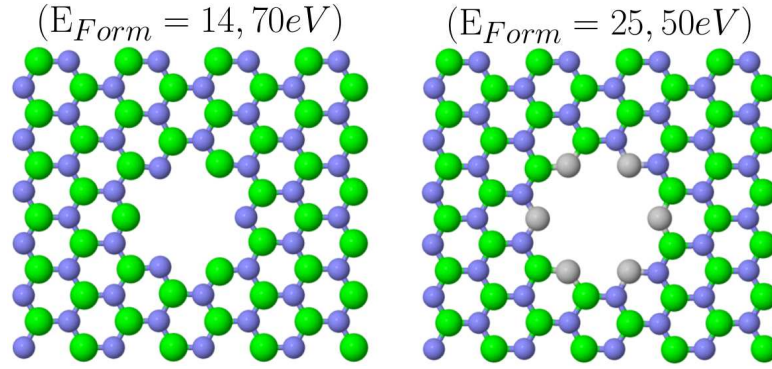


Figura 22: Valores da energia de formação de furos em matrizes h-BN dopadas com carbono. A direita, a folha com defeito contém apenas átomos da matriz enquanto, o painel da direita mostra o contorno do furo mantendo átomos do dopante.

de H , já que a fase de h-BN pode ser corroída por H (66) e é conhecido que o hidrogênio é um excelente agente passivador (111). Neste estudo, é conveniente usar o mesmo formato de furo para todas as possíveis terminações pois, como visto nas seções anteriores, a forma do furo tem grande influência na energia de formação. Escolhemos o formato triangular pois permite investigar separadamente cada uma das possíveis terminações (o que não é possível usando as formas gerais mostradas na figura (20)) e é consistente com evidências experimentais (1) para furos em h-BN.

O menor furo triangular estudado é a tetravacância de simetria D_3 (44), como mostrado na figura (23). Em tais buracos, reconstruções podem evitar a existência de ligações pendentes (44). O furo reconstruído preserva a simetria D_3 e consiste de um nonágono cercado por 3 pentágonos e 6 hexágonos.

O nonágono é quase regular nas estruturas mostradas nas figuras (23)-painéis ($C - BN$) e ($C - C$) onde, o painel ($C - C$) representa a tetravacância nativa (não-dopada) no grafeno. Para as terminações representadas nos painéis ($C - N^{(Q)}$) e ($C - N$), as ligações homopolares e $N - N$ (2,45Å) são maiores do que as ligações $N - C$ (1,45Å). Assim, o comprimento da ligação $N - N$ mostra que as reconstruções não ocorrem nestas estruturas, o que é consistente com a monovacância dopada N não reconstruída no grafeno (112). Já para a terminação em boro (painel ($C - B$)), em que o comprimento das ligações $B - B$ são 1,8Å indica que ocorrem a reconstrução destas ligações, como pode ser visto na figura (23 - ($C - B$)).

A figura (23 - ($C - N$)), apresenta valor da energia de formação (3,3 eV) cerca de 30,0% do valor para energia de formação da tetravacância nativa em grafeno (10,24 eV, painel ($C - C$)) e alguns eV abaixo da borda passivada com H (painel ($C - H$)). Um valor baixo para a energia de formação aponta para a estabilidade de furos triangulares em grafeno com bordas de nitrogênio (N). De fato, este tipo de configuração (quando o N está na

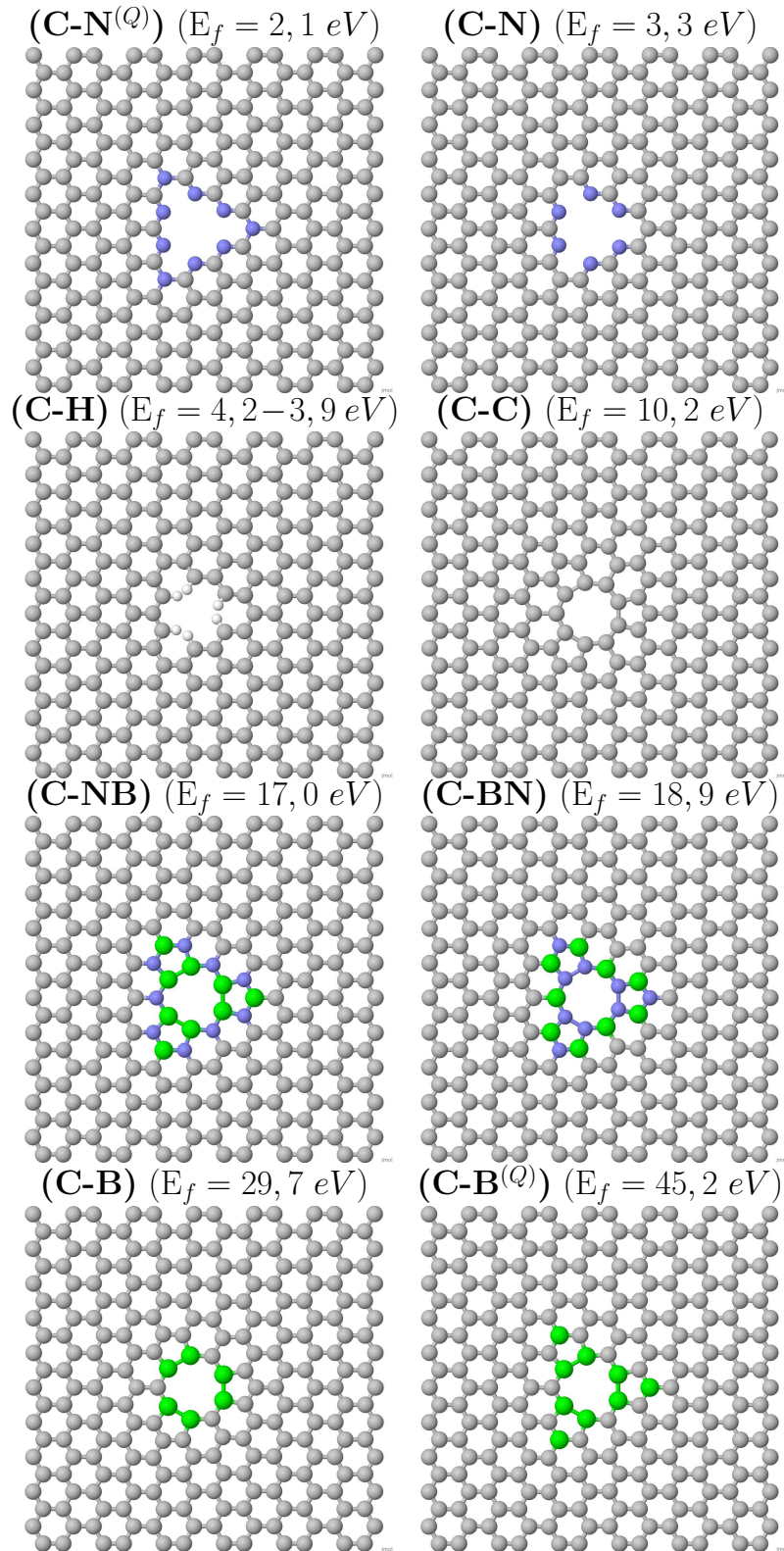


Figura 23: Valores da energia de formação do furo encontrada em cada estrutura (tetra-vacância).

borda e faz 2 ligações com C, chamado de N piridínico) existe em grafeno dopado com nitrogênio (113). O inesperado, no entanto, é que este tipo de borda seja mais estável que o furo sem ligações pendentes (a tetra-vacância nativa) e que a borda passivada com H.

Além disso, percebemos que a estabilidade energética dos furos triangulares no grafite com bordas N pode ser melhorada com a inclusão de N quaternário (N que liga a três carbonos) nos vértices do triângulo como pode ser visto na figura (23 - ($C - N^{(Q)}$)). Tal resultado não é intuitivo porque, neste caso cada átomo de N no vértice do triângulo na figura (23 - ($C - N^{(Q)}$)) são cercados por outros três átomos de C , que não estão na borda do furo sugerindo que os átomos de N piridine, que se encontram nas bordas do furo podem afetar fortemente os átomos do segundo vizinho. Também é importante mencionar que a presença de átomos de H diminui em 6 eV a energia de formação da tetravacância nativa ($C - C$), o que indica que os átomos de H devem reagir com defeitos reconstruídos no grafeno, onde as ligações pendentes estão ausentes. Os dois valores obtidos para a energia de formação da borda terminada em $C - H$ reflete diferentes escolhas do potencial químico. Para o maior valor foi usado o potencial químico do C definido a partir da folha de grafeno. Para o menor valor (3,9 eV) também foi definido um potencial químico para o par $C - H$ a partir do benzeno⁴.

Além das tetravacâncias, vários outros furos triangulares maiores foram investigados. A figura (24) mostra os valores da energia de formação em função \sqrt{N} (em que N é o número de átomos arrancados). Esta relação, $E_{Form} \propto \sqrt{N}$, está descrito na seção (4.3) e como todos os furos possuem a mesma forma, a dispersão é desprezível. A figura (24) também aponta para a maior estabilidade energética das terminações ($C - N$) em comparação com outras terminações, sugerindo que em um processo de corrosão da fase h-BN por H a borda remanescente será terminada com N piridinico e não com $C - H$.

É observado uma mudança nas tendências de estabilidade com o aumento do tamanho para as estruturas ($CN - B$) em comparação com as estruturas ($CB - N$). De fato, devido às terminações N , as estruturas ($CB - N$) tendem a ser energeticamente mais estáveis, mas no caso da tetravacâncias, as ligações $B - B$ mais longas (em comparação com as $N - N$) permitem a reconstrução com menor tensão. O coeficiente angular (10,31 eV/Å para ($CB - N$) e 12,69 eV/Å para ($CN - B$)) das linhas da figura (24) também indicam que as estruturas de ($CB - N$) se tornam energeticamente mais estáveis que as estruturas ($CN - B$) furadas para perímetros grandes.

⁴ Calculamos o potencial químico do conjunto $C - H$ através da relação: $\mu_{CH} = \frac{E_{total}^{benzeno}}{N_{CH}}$. Portanto, o cálculo da energia de formação da monocamada furada resultou de $E_{Form} = E_{Buraco}^{Dopado} - N_C \mu_C - N_{CH} \mu_{CH}$. Ou seja, CH foi considerado um único átomo.

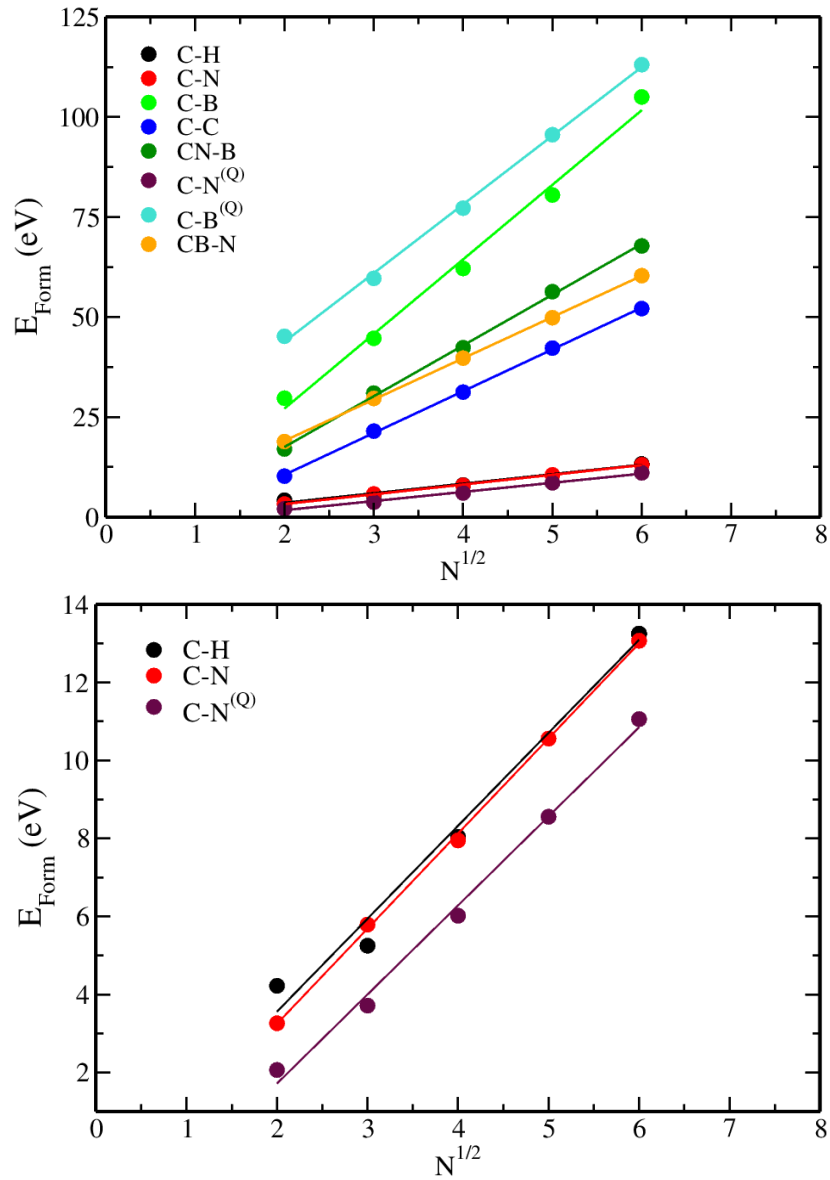


Figura 24: Painel superior: energia de formação (E_{Form} calculada através da equação (4.12)) dos furos triangulares em grafeno (cujas terminações são tratadas na figura 23) em função \sqrt{N} (em que N é o número de átomos arrancados). Painel inferior: E_{Form} Vs \sqrt{N} em uma escala de energia que mostra apenas as três terminações de borda com os menores valores de E_{Form} .

5 Modelo de Ligação para Furos em Grafeno e Nitreto de Boro Hexagonal

5.1 Introdução

Mazzoni e colaboradores (104) estudaram através de cálculos de primeiros princípios, a estabilidade relativa e a estrutura eletrônica das estruturas em camadas de $B_x C_y N_z$ com configurações e composições atômicas distintas. Eles mostraram que a geometria de superior estabilidade é composta por maior número de ligações $C - C$ e $B - N$ sugerindo uma configuração de estrutura segregada, ou seja, do tipo ilha. Além disso, eles perceberam que os valores de energia, obtidos via cálculos de primeiros princípios poderiam ser obtidos de maneira muito mais rápida através de um modelo de ligações, no qual cada ligação contribui com um valor constante para a energia total do sistema. Ou seja,

$$E_{total} = \frac{1}{2} \sum \varepsilon_{\alpha\beta} n_{\alpha\beta}, \quad (5.1)$$

Onde $n_{\alpha\beta}$ é o número de ligações do tipo $\alpha - \beta$ (α e β podem ser ou C, N ou B) e $\varepsilon_{\alpha\beta}$ a energia associada a esta ligação.

De fato, Martins e colaboradores (114) investigaram a influência da posição ocupada pelos átomos $B - C - N$ em nanotubos e camadas de h-BCN em suas estruturas eletrônicas, juntando cálculos ab initio e método de Monte Carlo através do modelo de ligações. Neste trabalho, eles mostraram a ocorrência da segregação de fases h-BN e grafeno na estrutura híbrida, e que as propriedades eletrônicas e ópticas tanto dos nanotubos quanto das camadas podem ser ajustadas pelo grau de desordem posicional dos átomos que as compõe.

Dado o sucesso do modelo de ligações para estruturas híbridas de h-BCN, seria interessante propor um modelo análogo que permita investigar também furos em estruturas de grafeno, h-BN e h-BCN. Neste trabalho, apresentamos uma extensão do modelo de vínculo (ligação) de Mazzoni e colaboradores (104) que permitem reproduzir razoavelmente bem os valores das energias de formação do grafeno/h-BN furados dos cálculos ab initio encontrados no capítulo 4.

5.2 Descrição dos Modelos de Ligação para Grafeno e h-BN Furados

Modelos de ligações são empregados em cálculos de tratamento térmico simulado sendo capazes de prever propriedades estruturais de heteroestruturas compostas por h-BN, grafeno e como a segregação de fases (103). Além disso, como foi mostrado no capítulo 4, os vínculos entre as ligações dos átomos fornecem uma base simples para entender resultados ab initio mais sofisticados.

Para construirmos um modelo de ligação para grafeno e h-BN furados, partimos do modelo de ligação de Mazzoni et al (104) e incluímos correções devido ao efeito do furo na estrutura eletrônica da matriz de grafeno ou h-BN. Dentro do modelo de Mazzoni e colaboradores, a energia de formação do grafeno co-dopado com h-BN (ou vice-versa) é dada por:

$$E_f = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - N_{\alpha} \mu_{\alpha}. \quad (5.2)$$

Assim, como estamos trabalhando apenas com estruturas estequiométricas ($N_N = N_B = N_{BN}$ e $\mu_N + \mu_B = \mu_{BN}$), os potenciais químicos (μ_C e μ_{BN}) são definidos como a energia total por átomo (ou par de átomos) de uma folha perfeita destes materiais. Desta forma, para uma folha perfeita de grafeno ou h-BN cuja $E_f = 0$ temos que $\varepsilon_{CC} = \frac{2\mu_C}{3}$ e $\varepsilon_{BN} = \frac{\mu_{BN}}{3}$ respectivamente.

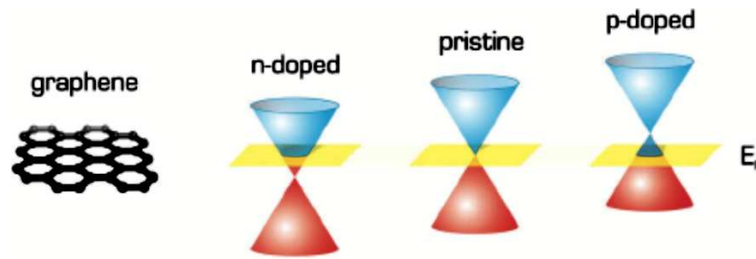


Figura 25: Estrutura eletrônica do grafeno perfeito e dopado próximo ao nível de Fermi.

Defeitos pontuais em uma matriz de grafeno tendem a deslocar o nível de Fermi (ε_f) para cima (dopagem tipo n) ou para baixo (dopagem tipo p) em relação ao nível de Fermi do grafeno perfeito ($\varepsilon_{Dirac} = \varepsilon_0$), sem alterar o comportamento linear das bandas nas proximidades do nível de Fermi (como ilustrado na figura (25)). Estes furos alteram a estrutura eletrônica do grafeno/h-BN majoritariamente perto do nível de Fermi ¹. Neste caso, o modelo de ligação de Mazzoni e colaboradores (104), parametrizado para o grafeno/h-BN sem defeitos, deve representar corretamente a maior parte da $E_{total}^{Graf} / E_{total}^{h-BN}$. Assim,

¹ Os defeitos no grafeno tendem a mudar a posição do nível de Fermi em relação ao ponto de Dirac e os defeitos em h-BN tendem a introduzir estados localizados em seu gap.

é conveniente escrever a energia de formação do grafeno/h-BN ($E_f^{Graf}/E_{form}^{h-BN}$) em termos do modelo de ligação de Mazzoni e colaboradores e acrescentar as correções devido mudanças na estrutura eletrônica. Desta forma, propomos a seguinte expressão para a energia de formação para o grafeno/h-BN furado:

$$E_f^{Graf}/E_{form}^{h-BN} = A \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon g(\varepsilon)^{furado} F(\varepsilon) d\varepsilon - N_\alpha \mu_\alpha \quad (5.3)$$

$$= \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} + A \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \varepsilon g(\varepsilon)^{furado} F(\varepsilon) d\varepsilon - N_\alpha \mu_\alpha. \quad (5.4)$$

Onde o primeiro termo do lado direito vem do modelo de ligações de Mazzoni e colaboradores. O segundo termo do lado direito da equação acima é uma correção devido mudanças na estrutura eletrônica entre a energia do último estado ocupado no sistema sem defeito (ε_0 , que é o ponto de Dirac no caso do grafeno) e a energia de Fermi das estruturas furadas (ε_f). $g(\varepsilon)^{furado}$ é a densidade de estados eletrônicos, $F(\varepsilon)$ é a distribuição de Fermi-Dirac e A é a área da monocamada furada ($A \propto N_\alpha$, onde N_α é o número de átomos na estrutura furada). $g(\varepsilon)^{furado}$ depende da presença de ligações pendentes e das distorções da rede devido ao furo. Assim, é conveniente separar $g(\varepsilon)^{furado}$ em um termo que depende apenas da presença das ligações pendentes ($g(\varepsilon)$) e outro que depende essencialmente das distorções da rede ($\Delta g(\varepsilon)$), ou seja: $g(\varepsilon)^{furado} = g(\varepsilon) + \Delta g(\varepsilon)$, em que $g(\varepsilon)$ é a densidade de estados eletrônico do grafeno/h-BN furado cujas coordenadas dos átomos não foram relaxadas após a realização dos furos. Então, reescrevemos a equação (5.4) como:

$$E_f^{Graf}/E_{form}^{h-BN} = \sum_{\alpha,\beta} n_{\alpha\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} - N_\alpha \mu_\alpha + \varepsilon_R^{C/BN} + A \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \varepsilon g(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (5.5)$$

Onde, $\varepsilon_R^{C/BN} = A \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \varepsilon \Delta g(\varepsilon) F(\varepsilon) d\varepsilon$ é a contribuição para $E_f^{Graf}/E_{form}^{h-BN}$ devido a distorções da rede. A magnitude das distorções da rede devido ao furo, assim como a magnitude das distorções resultantes das disclinações em cristais 3D (cuja magnitude e direção são representadas pelo vetor de Burgers (115)), não deve escalar com o tamanho do furo. Assim, por razões de simplicidade, assumimos que $\varepsilon_R^{C/BN}$ é constante para qualquer monocamada furada e de valor nulo para a rede perfeita.

Para resolver a integral da equação (5.4), temos que considerar que a resposta à presença do defeito (furo) na estrutura eletrônica do grafeno e h-BN são diferentes. Vamos analisar primeiro o caso do grafeno furado. Assumimos que a concentração de furos não seja grande o suficiente para modificar a dependência linear de sua densidade de estados eletrônico, $g(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon}{\pi \hbar v_f^2}$, mas pode mudar a posição do nível de Fermi em relação ao ponto de Dirac em ε_0 . Assim fazendo $g(\varepsilon) \approx c_1 \varepsilon$ e $F(\varepsilon) = 1$ (os cálculos ab initio foram realizados a zero

Kelvin) podemos reescrever a equação (5.5) da seguinte forma:

$$E_f^{Graf} = n_{CC}\varepsilon_{CC} + \varepsilon_R^C + Ac_1 \frac{(\varepsilon_f^3 - \varepsilon_0^3)}{3} - N_C\mu_C. \quad (5.6)$$

Além disso, é razoável assumir que o número de elétrons (n) acima do ponto de Dirac é proporcional ao número de ligações pendentes (n_d) na folha de grafeno furada. Desta forma, podemos estabelecer uma dependência entre ε_f e n_d da seguinte maneira:

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{n}{A} = \frac{bn_d}{A} \rightarrow \quad (5.7)$$

$$\frac{\varepsilon_f^2}{2} - \frac{\varepsilon_0^2}{2} = \frac{bn_d}{A} \rightarrow \quad (5.8)$$

$$\varepsilon_f = -\sqrt{\frac{2bn_d}{A} + \varepsilon_0^2} \quad (5.9)$$

$$\varepsilon_f = -|\varepsilon_0| \sqrt{\frac{c_2 n_d}{A} + 1}. \quad (5.10)$$

em que utilizamos apenas o sinal negativo devido a ε_f ser menor que zero, sendo c_2 uma nova constante equivalente à $c_2 = \frac{2b}{\varepsilon_0^2}$. Posto isso, a equação (5.6) fica:

$$E_f^{Graf} = n_{CC}\varepsilon_{CC} + A\frac{c_0}{3} \left(-|\varepsilon_0|^3 \left[\frac{c_2 n_d}{A} + 1 \right]^{\frac{3}{2}} - \varepsilon_0^3 \right) + \varepsilon_R^C - N_C\mu_C, \quad (5.11)$$

no entanto, $\varepsilon_0 < 0$ e, conseqüentemente, $\varepsilon_0^3 = -|\varepsilon_0^3|$. Sendo assim:

$$E_f^{Graf} = n_{CC}\varepsilon_{CC} + A|\varepsilon_0|^3 \frac{c_0}{3} \left(1 - \left[\frac{c_2 n_d}{A} + 1 \right]^{\frac{3}{2}} \right) + \varepsilon_R^C - N_C\mu_C. \quad (5.12)$$

Como $A \propto N_C$, N_C é número de átomos de carbono que a folha contém, conseguimos formular a energia de formação do furo em função de ε_{CC} , n_d e N_C :

$$E_f^{Graf} = n_{CC}\varepsilon_{CC} + a_0 N_C \left(1 - \left[1 + \frac{a_1 n_d}{N_C} \right]^{\frac{3}{2}} \right) + \varepsilon_R^C - N_C\mu_C. \quad (5.13)$$

Onde a_0 e a_1 são constantes abrangendo as já existentes ($a_0 = g|\varepsilon_0|^3 \frac{c_0}{3}$ e $a_1 = \frac{c_2}{g}$, sendo g uma constante de proporcionalidade, $A = gN_C$).

Agora, com a finalidade de encontrar a grandeza ε_R^C , iremos explorar a situação da divacância. Em vista disso, a estrutura avaliada contém 94 átomos na monocamada do sistema ($N_C = 94$). Neste contexto, o total de ligações entre os átomos de seu arranjo é 141 ($n_{CC} = 141$) e o número de ligações pendentes é nulo ($n_d = 0$), pois realiza-se duas reconstruções (podemos visualizar tal descrição ao analisar o primeiro painel da figura (20) do capítulo 4). Deste modo, acrescentando o resultado da energia de formação do furo ($E_f = 6,9$ eV, obtido através do cálculo ab initio e apresentado no primeiro painel

da figura (20) do capítulo 4) na equação (5.13) identificamos a constante de reconstrução cujo o valor obtido é $\varepsilon_R^C = 6,9$ eV. Conforme mencionado no capítulo anterior (capítulo 4), utilizamos $\varepsilon_{CC} = \frac{2\mu_C}{3} = -103,24$ eV.

Para determinar as duas constantes restantes, a_0 e a_1 , fizemos uso de um subconjunto do total de furos no qual n_d e n_{CC} respeitam as seguintes relações: $n_d = N_A - 2$ e $n_{CC} = 145 - 2N_A$, onde N_A é o número de átomos arrancados. Com isso, construímos um gráfico da E_f Vs N_A do qual obtemos o valor das constantes, sendo $a_0 = 39,57$ eV e $a_1 = 0,813$ eV.

Uma comparação dos resultados obtidos pelo modelo com resultados ab initio pode ser vista na figura (26). Apesar de sua simplicidade, o modelo descreve razoavelmente bem os resultados ab initio, com valor médio da razão $E_f^{Graaf}/E^{abinitio} = 0,99$ muito próxima da unidade e com pequeno desvio padrão ($\sigma = 0,07$) como pode ser visto na figura (26) (representados por círculos pretos).

Como o custo computacional de nosso modelo é muito pequeno, pode ser utilizado para investigar um número muito grande de folhas de grafeno com buracos pelo método de Monte Carlo. Além disso, esse modelo poderia, em princípio, ser melhorado, fazendo uma distinção entre as ligações pendentes em sítios zigzag e armchair e/ou explorar mais profundamente a dependência de ε_R^C na geometria com defeito.

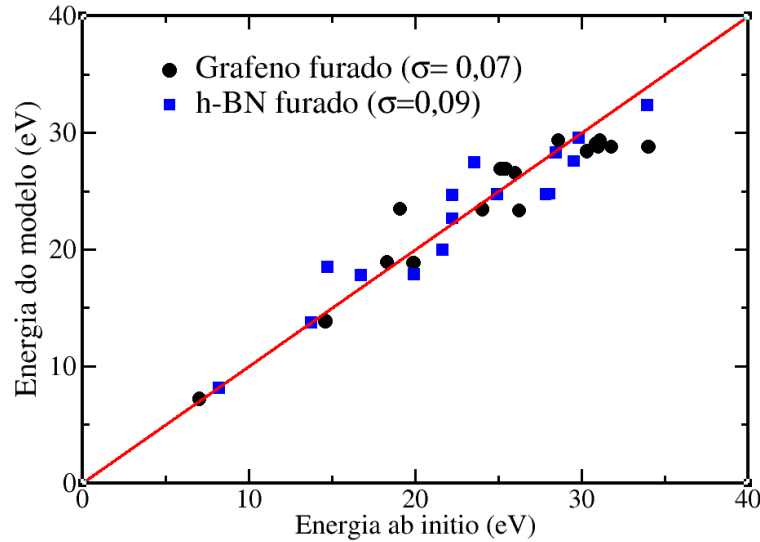


Figura 26: A comparação entre os modelos de ligação propostos e os resultados do cálculo ab initio do capítulo 4. Os círculos pretos referem-se às energias de formação do grafeno furado, enquanto os quadrados azuis se referem às energias de formação do h-BN furado. A linha vermelha é a linha $y = x$. Os valores médios da quantidade $E_f^{(Modelo)}/E^{(abinitio)}$ são 0,99 e 1,03 para o grafeno e h-BN furados, respectivamente. Os desvios padrões (erros) são 0,07 (7%) e 0,09 (9%) para o grafeno e h-BN, respectivamente.

De forma análoga propomos a seguinte expressão para a energia de formação de furos em h-BN estequiométrico:

$$E_{form}^{h-BN} = n_{BN}\varepsilon_{BN} + n_{NN}\varepsilon_{NN} + n_{BB}\varepsilon_{BB} + A \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon + \varepsilon_R^{BN} - N_{BN}\mu_{BN}. \quad (5.14)$$

As estruturas h-BN com defeitos investigadas são estequiométricas, no entanto, existem reconstruções que levam a ligações homopolares $B - B$ ou $N - N$ em anéis pentagonais. Assim, o custo da energia associado a essas ligações ($n_{NN}\varepsilon_{NN} + n_{BB}\varepsilon_{BB}$) são levadas em conta no modelo proposto.

Em contraste com o comportamento elétrico do grafeno, o h-BN é um isolante de gap largo, portanto, não podemos usar $g(\varepsilon) \propto \varepsilon$ neste caso. Em vez de popular as bandas de condução/valência, vacâncias em h-BN tendem a introduzir estados localizados em seu gap. Neste sentido, iremos aproximar a densidade de estados eletrônicos ($g(\varepsilon)^{furado}$) no intervalo de integração entre ε_0 e ε_f , para o termo dependente apenas das ligações pendentes, por uma soma de deltas de Dirac ($g(\varepsilon) = \sum_i a_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i)$) mais o termo que depende das distorções (ε_R^{BN}) mencionado acima. Em tal caso,

$$\begin{aligned} E_{form}^{h-BN} &= n_{BN}\varepsilon_{BN} + n_{NN}\varepsilon_{NN} + n_{BB}\varepsilon_{BB} + A \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \varepsilon \sum_i a_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon + \varepsilon_R^{BN} - N_{BN}\mu_{BN} \\ &= n_{BN}\varepsilon_{BN} + n_{NN}\varepsilon_{NN} + n_{BB}\varepsilon_{BB} + A \sum_i \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} \varepsilon a_i \delta(\varepsilon - \varepsilon_i) d\varepsilon + \varepsilon_R^{BN} - N_{BN}\mu_{BN} \\ &= n_{BN}\varepsilon_{BN} + n_{NN}\varepsilon_{NN} + n_{BB}\varepsilon_{BB} + A \sum_i \varepsilon_i a_i + \varepsilon_R^{BN} - N_{BN}\mu_{BN}. \end{aligned}$$

Assumindo que $\sum_i a_i \varepsilon_i \approx \bar{\varepsilon} \sum_i a_i$ (onde $\bar{\varepsilon}$ é a energia média), e o número de elétrons com energia dentro da faixa de integração ($A \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_f} g(\varepsilon) d\varepsilon = A \sum_i a_i$) seja igual a $\frac{a_B n_d^B + a_N n_d^N}{\bar{\varepsilon}}$, onde a_B e a_N são constantes e n_d^B e n_d^N são respectivamente o número de ligações pendentes nos sítios B e N, a energia de formação de furos em h-BN pode ser escrita da forma:

$$E_{form}^{h-BN} = n_{BN}\varepsilon_{BN} + n_{BB}\varepsilon_{BB} + n_{NN}\varepsilon_{NN} + a_B n_d^B + a_N n_d^N + \varepsilon_R^{BN} - N_{BN}\mu_{BN}. \quad (5.15)$$

De fato, este resultado é mesmo obtido quando se acrescenta dois novos tipos de ligações ao modelo de Mazzoni et al (104), n_d^B e n_d^N , e um termo devido às reconstruções, ε_R^{BN} . Com relação aos valores das constantes $\varepsilon_{BN} = -116,73$ eV, $\varepsilon_{BB} = -50,4$ eV e $\varepsilon_{NN} = -178,49$ eV foram tirados do trabalho de Mazzoni et al. (104). Para descobrir a constante de reconstrução, ε_R^{BN} , exploramos o caso da divacância, onde $n_{BN} = 139$, $n_{BB} = 1$, $n_{NN} = 1$ e $n_d = 0$, como podemos visualizar no primeiro painel à direita da figura (20) do capítulo 4. Usando o valor da energia de formação da divacância encontrado no cálculo ab initio do capítulo 4, $E_f = 8,17$ eV, encontramos a constante de valor, $\varepsilon_R^{BN} = 3,49$ eV.

A fim de estabelecer o valor das constantes a_B e a_N , foram utilizados os resultados de energia obtidos no capítulo 4 (mostrados na figura (20)). Somando todas as equações em que $n_d^B = n_d^N$ e todas equações em que $n_d^B \neq n_d^N$ obtemos duas equações que podem ser resolvidas para obter $a_B = -22,804$ eV e $a_N = -88,869$ eV.

Com os valores das constantes acima, a equação (5.15), reproduz bem os valores obtidos por cálculos ab initio como mostra a figura (26). Nela, a razão entre energia ab initio e a do modelo para o h-BN está representada por quadrados azuis cujo valor médio é $E_{form}^{h-BN} / E^{abinitio} = 1,03$ e o desvio padrão é de $\sigma = 0,09$.

6 Conclusões Finais

No primeiro trabalho, apresentado no capítulo 3, propomos um método para sondar a energia de coesão entre as camadas (energia para descolar as camadas, α), a energia de flexão (β) dos materiais em camadas. Esse método é baseado em um modelo para as dobras que fornece uma expressão analítica para a força como função da deformação que depende apenas do raio da sonda, da energia coesiva entre camada e da energia de flexão das ligações. A expressão analítica se encaixa muito bem nos resultados de simulações de dinâmica molecular clássica em dobras de grafeno e resultados de medidas de curva de força AFM como função da deformação em dobras de grafeno e talco. O valor da energia de ligação entre as camadas de grafeno ($\alpha = 0,5$ N/m) obtido pela aplicação do método está em boa concordância com os resultados experimentais recentes (37, 4, 5, 38, 7, 8, 9). Aplicamos esse método para dobras de talco para acessar a dependência da energia de flexão com a espessura do floco. Dois regimes diferentes foram encontrados: $\beta \propto \varepsilon^{1,36}$ seguido de $\beta \propto \varepsilon^{3,82}$. Tais resultados sugerem que as camadas tendem a deslizar sobre si mesmas para flocos cuja espessura é menor que 7 nm enquanto se comportam como um corpo rígido para flocos mais espessos.

Já no capítulo 4, utilizando a teoria do funcional da densidade buscamos compreender o efeito (grafeno, h-BN e h-BCN) do precursor na formação de furos em monocamadas de grafeno e h-BN. Além disso, aplicamos a DFT para investigar o efeito de diferentes terminações em furos de grafeno e h-BN em sua estabilidade. Os precursores h-BCN levam a valores menores de energia de formação em comparação aos valores obtidos considerando precursores de h-BN ou de grafeno sem nenhum tipo de dopante. A diferença entre os valores de energia de formação calculada considerando os dois tipos de precursores é proporcional ao número de ligações $B-C$ e $C-N$ no limite entre as fases de grafeno e h-BN dos precursores de h-BCN. Tal resultado é entendido em termos de um modelo de ligação simples. Nós observamos que os buracos com as bordas N-piridínicas são energeticamente mais estáveis do que os buracos com bordas hidrogenadas, o que sugere que o grafeno furado obtido a partir de precursores h-BCN deve apresentar fronteiras N-piridínicas mesmo se, no processo de síntese, estiverem presentes estabilizadores eficientes como o hidrogênio (H). A estabilidade energética do grafeno furado com bordas N-piridínicas é aumentada com a substituição do átomo de carbono, C , no vértice do triângulo por N (N-quaternário), o que mostra que os átomos de nitrogênio, N , na borda têm forte efeito nos átomos de segundos vizinhos.

Finalmente, no capítulo 5, propomos uma extensão do modelo de ligação de Mazzoni et al (104), que é capaz de reproduzir bem os resultados de cálculos DFT para a

energia de formação do grafeno e h-BN furado.

Referências

- 1 RYU, G. H. et al. Atomic-scale dynamics of triangular hole growth in monolayer hexagonal boron nitride under electron irradiation. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 24, p. 10600–10605, 2015.
- 2 BARBOZA, A.; CHACHAM, H.; NEVES, B. Universal response of single-wall carbon nanotubes to radial compression. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 2, p. 025501, 2009.
- 3 BENEDICT, L. X. et al. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 286, n. 5, p. 490–496, 1998.
- 4 ZACHARIA, R.; ULBRICHT, H.; HERTEL, T. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 15, p. 155406, 2004.
- 5 KIS, A. et al. Interlayer forces and ultralow sliding friction in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, APS, v. 97, n. 2, p. 025501, 2006.
- 6 LIU, Z. et al. Interlayer binding energy of graphite: A mesoscopic determination from deformation. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 20, p. 205418, 2012.
- 7 ROENBECK, M. R. et al. In situ scanning electron microscope peeling to quantify surface energy between multiwalled carbon nanotubes and graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 1, p. 124–138, 2014.
- 8 WANG, W. et al. Measurement of the cleavage energy of graphite. *Nature communications*, Nature Research, v. 6, 2015.
- 9 ENGERS, C. D. V. et al. Direct measurement of the surface energy of graphene. *Nano Letters*, ACS Publications, 2017.
- 10 BARBOZA, A. P. M. et al. Dynamic negative compressibility of few-layer graphene, h-bn, and mos2. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 5, p. 2313–2317, 2012.
- 11 CHACHAM, H. et al. Universal deformation pathways and flexural hardening of nanoscale 2d-material standing folds. *Nanotechnology*, 2018. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/10.1088/1361-6528/aaa51e>>.
- 12 SCHNEIDER, L. M.; LARA, S. B. F. I. V.; MOREIRA, E. C. Simulação computacional das propriedades eletrônicas e estruturais de novos materiais. *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, v. 2, n. 1, 2010.
- 13 WANG, J. et al. Density, structure, and dynamics of water: The effect of van der waals interactions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 134, n. 2, p. 024516, 2011.
- 14 KROTO, H.; FISCHER, J.; COX, D. *The Fullerenes, 1993*. [S.l.]: Pergamon, Oxford.
- 15 IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.

- 16 CHOPRA, N. G. et al. Boron nitride nanotubes. *Science*, The American Association for the Advancement of Science, v. 269, n. 5226, p. 966, 1995.
- 17 BOEHM, H. P.; SETTON, R.; STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 9, p. 1893–1901, 1994.
- 18 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 19 CHAMORRO, S. et al. Phenotypic and functional heterogeneity of porcine blood monocytes and its relation with maturation. *Immunology*, Wiley Online Library, v. 114, n. 1, p. 63–71, 2005.
- 20 HU S E LOZADA-HIDALGO, M. e. W. F. e. M. A. e. S. F. e. N. R. e. H. E. e. B. D. e. K. M. e. D. R. e. o. Transporte de prótons através de cristais de um átomo de espessura.
- 21 WATANABE, K.; TANIGUCHI, T.; KANDA, H. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 6, p. 404–409, 2004.
- 22 KOREN, E. et al. Coherent commensurate electronic states at the interface between misoriented graphene layers. *Nature nanotechnology*, Nature Research, v. 11, n. 9, p. 752–757, 2016.
- 23 EBBESEN, T. W.; HIURA, H. Graphene in 3-dimensions: Towards graphite origami. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 7, n. 6, p. 582–586, 1995.
- 24 LI, Z. et al. Spontaneous formation of nanostructures in graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 10, p. 3599–3602, 2009.
- 25 LI, X. et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5932, p. 1312–1314, 2009.
- 26 KIM, K. K. et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition. *Nano letters*, ACS Publications, v. 12, n. 1, p. 161–166, 2011.
- 27 WANG, B. et al. Controlled folding of single crystal graphene. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 17, n. 3, p. 1467–1473, 2017.
- 28 NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, 2005.
- 29 ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *nature*, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.
- 30 LEE, C. et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 328, n. 5974, p. 76–80, 2010.
- 31 FILLETER, T. et al. Friction and dissipation in epitaxial graphene films. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 8, p. 086102, 2009.

- 32 COLINS, M. Uma simples explicação didática sobre grafeno levanta questões de peso. *Scientific American Brasil*, v. 115, 2011.
- 33 LIMA, A. L. de et al. Soliton instability and fold formation in laterally compressed graphene. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 26, n. 4, p. 045707, 2015.
- 34 BLEES, M. K. et al. Graphene kirigami. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 524, n. 7564, p. 204, 2015.
- 35 OLIVEIRA, C. K. et al. Crystal-oriented wrinkles with origami-type junctions in few-layer hexagonal boron nitride. *Nano Research*, Springer Science & Business Media, v. 8, n. 5, p. 1680, 2015.
- 36 GIRIFALCO, L. A. *Ph.D. thesis*. [S.l.]: University of Cincinnati, 1954.
- 37 GIRIFALCO, L.; LAD, R. Energy of cohesion, compressibility, and the potential energy functions of the graphite system. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 25, n. 4, p. 693–697, 1956.
- 38 LIU, Z. et al. Interlayer binding energy of graphite: A mesoscopic determination from deformation. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 20, p. 205418, 2012.
- 39 COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2011.
- 40 DION, M. et al. Van der waals density functional for general geometries. *Physical review letters*, APS, v. 92, n. 24, p. 246401, 2004.
- 41 RYDBERG, H. et al. Van der waals density functional for layered structures. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 12, p. 126402, 2003.
- 42 KLIMEŠ, J.; BOWLER, D. R.; MICHAELIDES, A. Van der waals density functionals applied to solids. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 19, p. 195131, 2011.
- 43 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- 44 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 45 CHAKAROVA-KÄCK, S. D. et al. Application of van der waals density functional to an extended system: Adsorption of benzene and naphthalene on graphite. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 14, p. 146107, 2006.
- 46 ZIAMBARAS, E. et al. Potassium intercalation in graphite: A van der waals density-functional study. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 15, p. 155425, 2007.
- 47 YEN, B. K.; ISHIHARA, T. The surface morphology and structure of carbon-carbon composites in high-energy sliding contact. *Wear*, Elsevier, v. 174, n. 1-2, p. 111–117, 1994.
- 48 DICKINSON, R. G.; PAULING, L. The crystal structure of molybdenite. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 45, n. 6, p. 1466–1471, 1923.

- 49 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 50 PARGA, A. V. D. et al. Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 5, p. 056807, 2008.
- 51 BLEIKAMP, S. et al. Two-dimensional ir cluster lattice on a graphene moiré on ir (111). *Physical Review Letters*, APS, v. 97, n. 21, p. 215501, 2006.
- 52 LUI, C. H. et al. Ultraflat graphene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 462, n. 7271, p. 339–341, 2009.
- 53 NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- 54 RAINIS, D. et al. Gauge fields and interferometry in folded graphene. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 16, p. 165403, 2011.
- 55 ZHENG, Y. et al. Mechanical properties of grafold: a demonstration of strengthened graphene. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 22, n. 40, p. 405701, 2011.
- 56 HIURA, H. et al. Role of sp³ defect structures in graphite and carbon nanotubes. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 367, n. 6459, p. 148–151, 1994.
- 57 ROY, H.-V.; KALLINGER, C.; SATTLE, K. Study of single and multiple foldings of graphitic sheets. *Surface science*, Elsevier, v. 407, n. 1-3, p. 1–6, 1998.
- 58 BOOTH, T. J. et al. Macroscopic graphene membranes and their extraordinary stiffness. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 8, p. 2442–2446, 2008.
- 59 WARNER, J. H. et al. Direct imaging of rotational stacking faults in few layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 102–106, 2008.
- 60 HUANG, J. Y. et al. In situ observation of graphene sublimation and multi-layer edge reconstructions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 106, n. 25, p. 10103–10108, 2009.
- 61 LIU, Z. et al. Open and closed edges of graphene layers. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 1, p. 015501, 2009.
- 62 ZHANG, J. et al. Free folding of suspended graphene sheets by random mechanical stimulation. *Physical review letters*, APS, v. 104, n. 16, p. 166805, 2010.
- 63 FENG, J. et al. Geometric and electronic structure of graphene bilayer edges. *Physical Review B*, APS, v. 80, n. 16, p. 165407, 2009.
- 64 EL-KADY, M. F. et al. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 335, n. 6074, p. 1326–1330, 2012.
- 65 JIANG, Z.; PEI, B.; MANTHIRAM, A. Randomly stacked holey graphene anodes for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 26, p. 7775–7781, 2013.

- 66 LIAO, Y. et al. Oxidative etching of hexagonal boron nitride toward nanosheets with defined edges and holes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, 2015.
- 67 KAWAGUCHI, M.; KURODA, S.; MURAMATSU, Y. Electronic structure and intercalation chemistry of graphite-like layered material with a composition of bc 6 n. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 69, n. 5, p. 1171–1178, 2008.
- 68 HAN, G. H. et al. Continuous growth of hexagonal graphene and boron nitride in-plane heterostructures by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 7, n. 11, p. 10129–10138, 2013.
- 69 HE, J. et al. Transition from insulator to metal induced by hybridized connection of graphene and boron nitride nanoribbons. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 97, n. 19, p. 239, 2010.
- 70 RAMASUBRAMANIAM, A.; NAVEH, D. Carrier-induced antiferromagnet of graphene islands embedded in hexagonal boron nitride. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 7, p. 075405, 2011.
- 71 KIM, G. et al. Catalytic conversion of hexagonal boron nitride to graphene for in-plane heterostructures. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 7, p. 4769–4775, 2015.
- 72 WANG, M. et al. Catalytic transparency of hexagonal boron nitride on copper for chemical vapor deposition growth of large-area and high-quality graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 6, p. 5478–5483, 2014.
- 73 BRITO, W.; SILVA-ARAÚJO, J. da; CHACHAM, H. g-c3n4 and others: predicting new nanoporous carbon nitride planar structures with distinct electronic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 34, p. 19743–19751, 2015.
- 74 STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000.
- 75 BRENNER, D. W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783, 2002.
- 76 JORGENSEN, W. L. Theoretical studies of medium effects on conformational equilibria. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 87, n. 26, p. 5304–5314, 1983.
- 77 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998.
- 78 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926.
- 79 BAYM, G. A. *Lectures on quantum mechanics*. [S.l.]: Benjamin, 1969.
- 80 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

- 81 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 82 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- 83 PARR, R.; YANG, W. Density-functional theory of atoms and molecules oxford univ. Press, New York, 1989.
- 84 DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem Springer*. [S.l.]: Berlin, 1990.
- 85 CEPERLEY, D. Ground state of the fermion one-component plasma: A monte carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, APS, v. 18, n. 7, p. 3126, 1978.
- 86 PERDEW, J. P. et al. Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical review letters*, APS, v. 82, n. 12, p. 2544, 1999.
- 87 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- 88 EVANS, D. J.; HOLIAN, B. L. The nose–hoover thermostat. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 83, n. 8, p. 4069–4074, 1985.
- 89 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.
- 90 ALLEN, M. J. et al. Chemically induced folding of single and bilayer graphene. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 41, p. 6285–6287, 2009.
- 91 ANNETT, J.; CROSS, G. L. Self-assembly of graphene ribbons by spontaneous self-tearing and peeling from a substrate. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 535, n. 7611, p. 271–275, 2016.
- 92 KIM, K. et al. Multiply folded graphene. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 24, p. 245433, 2011.
- 93 SCAL, L. Nag library routine document c02agf.
- 94 BARBOZA, A.; CHACHAM, H.; NEVES, B. Universal response of single-wall carbon nanotubes to radial compression. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 2, p. 025501, 2009.
- 95 LIU, J. Charging graphene for energy. *Nature nanotechnology*, Nature Research, v. 9, n. 10, p. 739–741, 2014.
- 96 MORAES, E. E. et al. Tunable band gap of boron nitride interfaces under uniaxial pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 47, p. 475502, 2012.
- 97 SOLER, J. M. et al. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.

- 98 FAN, X. et al. Band gap opening of graphene by doping small boron nitride domains. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 6, p. 2157–2165, 2012.
- 99 NASCIMENTO, R. et al. Band gaps of bn-doped graphene: Fluctuations, trends, and bounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 119, n. 9, p. 5055–5061, 2015.
- 100 ISLAM, M. S. et al. Analysis of vibrational properties of c-doped hexagonal boron nitride (h-bn). *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 94, p. 225–233, 2014.
- 101 KIM, G. et al. Catalytic conversion of hexagonal boron nitride to graphene for in-plane heterostructures. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 7, p. 4769–4775, 2015.
- 102 WANG, M. et al. Catalytic transparency of hexagonal boron nitride on copper for chemical vapor deposition growth of large-area and high-quality graphene. *ACS nano*, ACS Publications, v. 8, n. 6, p. 5478–5483, 2014.
- 103 CHACHAM, H.; MARTINS, J. Disorder and segregation in bcn graphene-type layers and nanotubes: Tuning the bandgap. In: *APS Meeting Abstracts*. [S.l.: s.n.], 2011.
- 104 MAZZONI, M. S. et al. Electronic structure and energetics of b x c y n z layered structures. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 7, p. 073108, 2006.
- 105 LI, G. et al. Gold atom and dimer adsorbed on perfect and defective graphene and boron nitride monolayer: A first-principles study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 59, p. 235–242, 2014.
- 106 BLASE, X. et al. Frustration effects and microscopic growth mechanisms for bn nanotubes. *Physical Review Letters*, APS, v. 80, n. 8, p. 1666, 1998.
- 107 BATISTA, R. J.; MAZZONI, M. S.; CHACHAM, H. A theoretical study of the stability trends of boron nitride fullerenes. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 421, n. 1, p. 246–250, 2006.
- 108 BATISTA, R. J. Stoichiometric boron nitride fullerenes with homopolar b–b and n–n bonds. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 488, n. 4, p. 209–212, 2010.
- 109 JIA, X. et al. Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 1, p. 86–95, 2011.
- 110 PERIM, E. et al. Inorganic graphenylene: a porous two-dimensional material with tunable band gap. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 41, p. 23670–23674, 2014.
- 111 KIM, G. et al. Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil. *Nano letters*, ACS Publications, v. 13, n. 4, p. 1834–1839, 2013.
- 112 LV, R. et al. Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 2, p. srep00586, 2012.
- 113 MAZZONI, M. S. et al. Electronic structure and energetics of b x c y n z layered structures. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 7, p. 073108, 2006.

- 114 MARTINS, J. da R. *Estudo de sistemas nanoestruturados com propriedades eletrônicas ajustáveis*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- 115 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. Solid state physics (hrw international editions, philadelphia, 1976). *There is no corresponding record for this reference*, p. 86–94.
- 116 ESTEVE, J.; FALCETO, F.; CANAL, C. G. Generalization of the hellmann–feynman theorem. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 374, n. 6, p. 819–822, 2010.
- 117 JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 23, p. 235111, 2001.
- 118 SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Physical Review B*, APS, v. 40, n. 6, p. 3979, 1989.
- 119 POREZAG, D. et al. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. *Physical Review B*, APS, v. 51, n. 19, p. 12947, 1995.
- 120 NAMBA, A.; SILVA, V. D.; SILVA, C. D. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, v. 33, n. 4, 2008.
- 121 STUART, S. J.; TUTEIN, A. B.; HARRISON, J. A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000.
- 122 NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984.
- 123 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.
- 124 SHINODA, W.; SHIGA, M.; MIKAMI, M. Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 13, p. 134103, 2004.
- 125 JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 23, p. 235111, 2001.

APÊNDICE A – Teorema de Hellmann-Feynman

Antes de determinarmos as propriedades de interesse de um sólido, precisamos dispor da estrutura mais estável que o representa. Para tanto, definimos a célula unitária e a base de átomos, que reproduzem, no espaço, uma estrutura periódica. A densidade eletrônica inicial do sistema é escrita pela soma das densidades eletrônicas dos átomos isolados. A partir daí, a equação de Kohn-Sham (KS) é resolvida com o intuito de conseguirmos as pseudofunções, Φ_α , e os pseudo-autovalores, ε_α . Desta forma uma nova densidade eletrônica é calculada e a energia total do sólido é obtida em cada passo (processo autoconsistente) na equação (2.26).

Então, o hamiltoniano adquirido por um V_{eff} a partir da equação (2.26) trata o movimento dos íons em um campo médio dos elétrons. Sendo assim, a força \vec{F}_A sobre o núcleo A é da forma:

$$\vec{F}_A = -\frac{dE}{d\vec{R}_A} \quad (\text{A.1})$$

Assim, as funções de onda são dependentes das posições dos íons e, portanto a derivada total em (A.1) pode ser expandida:

$$\vec{F}_A = -\frac{dE}{d\vec{R}_A} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \Psi_i} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \vec{R}_A} - \sum_i \frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*} \frac{\partial \Psi_i^*}{\partial \vec{R}_A} \quad (\text{A.2})$$

Contudo, sempre que a função de onda eletrônica é um autoestado do hamiltoniano, os somatórios na equação (A.2) se anulam uma vez que $\frac{\partial E}{\partial \Psi_i^*} = H\Psi_i = \lambda_i\Psi_i$. Esses dois termos são da seguinte forma:

$$\sum_i \left\langle \frac{\partial \Psi_i}{\partial \vec{R}_A} \middle| \lambda_i \Psi_i \right\rangle + \sum_i \left\langle \lambda_i \Psi_i \middle| \frac{\partial \Psi_i}{\partial \vec{R}_A} \right\rangle = \sum_i \lambda_i \frac{\partial}{\partial \vec{R}_A} \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 0 \quad (\text{A.3})$$

onde se justifica a última igualdade devido $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle$ ser uma constante de normalização.

Assim, no momento em que Ψ_i for um autoestado do hamiltoniano, $\frac{dE}{d\vec{R}_A}$ resultará na força física real que atua sobre o íon. Isto é decorrente do teorema de Hellmann-Feynman (116).

Justifica-se a aplicação deste teorema caso a função de onda eletrônica estiver próxima da função de onda exata do estado fundamental visto que a desigualdade entre estas funções produz enorme erro no cálculo das forças. Consequentemente tais forças sobre os

íons apenas devem ser calculada no último estágio do ciclo autoconsistente de KS onde, a configuração eletrônica é próxima ao valor da densidade eletrônica do estado fundamental. Desta forma, no final de cada ciclo autoconsistente, todo íon é transportado em direção à força resultante que atua nele bem como se calcula a nova energia total do sistema. Este procedimento se efetua até que a força sobre cada íon se encontre dentro da faixa de tolerância estabelecida ¹.

¹ Devido a função de onda do sistema eletrônico raramente ser a própria função de onda do sistema fundamental, estas forças não são nulas.

APÊNDICE B – Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: *Para qualquer sistema de partículas interagentes, o potencial externo, $V_{ext}(\vec{r})$, é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Demonstração: Suponha que existem dois diferentes potenciais $V_{ext}^1(\vec{r})$ e $V_{ext}^2(\vec{r})$, cujas funções de onda do estado fundamental, $\Psi^1(\vec{r})$ e $\Psi^2(\vec{r})$, reproduzem a mesma densidade eletrônica $n_0(\vec{r})$. Essas funções de onda, obviamente, são diferentes, pois satisfazem a equações de Schrödinger diferentes. Sejam,

$$E_0^1 = \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle \quad (\text{B.1})$$

e

$$E_0^2 = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle \quad (\text{B.2})$$

as energias do estado fundamental. Desde que $\Psi^2(\vec{r})$ não seja o estado fundamental de H^1 , podemos escrever:

$$\langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle < \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle \quad (\text{B.3})$$

mas

$$\langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle = \langle \Psi^2 | H^2 | \Psi^2 \rangle + \langle \Psi^2 | H^1 - H^2 | \Psi^2 \rangle \quad (\text{B.4})$$

$$= E_0^2 + \langle \Psi^2 | v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r}) | \Psi^2 \rangle, \quad (\text{B.5})$$

e, substituindo as equações B.1 e B.5 em B.3, obtemos:

$$E_0^1 < E_0^2 + \langle \Psi^2 | v_{ext}^1(\vec{r}) - v_{ext}^2(\vec{r}) | \Psi^2 \rangle. \quad (\text{B.6})$$

Se desenvolvermos o mesmo raciocínio trocando $H^1 \rightarrow H^2$ e $\Psi^1 \rightarrow \Psi^2$, teremos:

$$E_0^2 < E_0^1 + \langle \Psi^1 | v_{ext}^2(\vec{r}) - v_{ext}^1(\vec{r}) | \Psi^1 \rangle. \quad (\text{B.7})$$

Somando as equações B.6 e B.7, temos

$$E_0^1 + E_0^2 < E_0^2 + E_0^1, \quad (\text{B.8})$$

o que é absurdo. Logo, não é possível uma única densidade $n_0(\vec{r})$ determinar dois potenciais $V_{ext}(\vec{r})$ diferentes.

Teorema 2: *Um funcional para a energia $E[n]$ em termos da densidade $n(\vec{r})$ pode ser definido, válido para qualquer potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e a densidade $n(\vec{r})$, que minimiza o funcional, é a densidade do estado fundamental $n_0(\vec{r})$.*

Demonstração: Sejam $n_0^1(\vec{r})$ e $\Psi^1(\vec{r})$ a densidade e a função de onda do estado fundamental do problema com hamiltoniano H^1 e $n_0^2(\vec{r})$ outra densidade, correspondente ao estado $\Psi^2(\vec{r})$, então:

$$E[n_0^2(\vec{r})] = \langle \Psi^2 | H^1 | \Psi^2 \rangle > \langle \Psi^1 | H^1 | \Psi^1 \rangle = E_0^1(\vec{r}), \quad (\text{B.9})$$

onde a desigualdade é válida se $\Psi^1(\vec{r})$ é não degenerada com $\Psi^2(\vec{r})$. Assim concluímos que:

$$E[n_0^2(\vec{r})] > E[n_0^1(\vec{r})]. \quad (\text{B.10})$$

Isso significa que, para qualquer densidade $n_0^2(\vec{r})$, candidata ao estado fundamental, a energia total obtida representa um estado de energia superior à energia exata do estado fundamental. Logo, para várias densidades eletrônicas, a do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional energia.

APÊNDICE C – Interação Núcleo-Núcleo como Funcional da Densidade

O hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \quad (\text{C.1})$$

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N v_{Ne}(\vec{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^M \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (\text{C.2})$$

em que $v_{Ne}(\vec{r}_i)$ representa a interação atrativa dos núcleos no i -ésimo elétron.

Esta equação pode ser interpretada como o hamiltoniano que descreve o movimento de N elétrons no campo de M núcleos. Nesse hamiltoniano, as posições instantâneas dos núcleos definem o potencial externo. Este novo hamiltoniano leva à seguinte equação de Schrödinger,

$$\hat{H}_e \psi_k = E_k \psi_k \quad (\text{C.3})$$

sendo a função de onda ψ_k escrita:

$$\psi_k = \psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \quad (\text{C.4})$$

onde σ representa o spin ($\pm \frac{1}{2}$) e \vec{r} sua variável no espaço.

A função de onda deve ser normalizada,

$$\langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (\text{C.5})$$

e, como os elétrons são férmions a função de onda deve ser antissimétrica por troca de índices, ou seja,

$$\psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_i \sigma_i, \dots, \vec{r}_j \sigma_j, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = -\psi(\vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_i \sigma_i, \dots, \vec{r}_j \sigma_j, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \quad (\text{C.6})$$

a fim de obedecer o princípio de exclusão de Pauli.

Existem $N!$ permutações com o mesmo $|\psi|^2$. Assim, $N! |\psi|^2 d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N$ é a probabilidade de encontrar um spin σ_i , no volume $d^3 \vec{r}_i$, com spin σ_2 no volume $d^3 \vec{r}_2$, etc.

Tomando, $n_\sigma(\vec{r})$, como a densidade eletrônica no ponto \vec{r} para um dado spin temos que $n_\sigma(\vec{r})d^3\vec{r}$ é a probabilidade de encontrarmos um elétron com o spin σ no volume $d^3\vec{r}$ localizado em \vec{r} .

Podemos encontrar $n_\sigma(\vec{r})$ integrando sob os $(N - 1)$ elétrons restantes,

$$n_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{\sigma_2}^{\sigma_N} \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N N! |\psi|^2 \longrightarrow \quad (\text{C.7})$$

$$n_\sigma(\vec{r}) = N \sum_{\sigma_2}^{\sigma_N} \int d^3\vec{r}_2 \dots d^3\vec{r}_N |\psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N)|^2 \quad (\text{C.8})$$

e

$$\sum_{\sigma} \int d^3\vec{r} n_\sigma(\vec{r}) = N. \quad (\text{C.9})$$

Assim, a densidade eletrônica é definida da seguinte maneira:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} n_\sigma(\vec{r}), \quad (\text{C.10})$$

sendo feito o somatório sobre todos os orbitais ocupados de nosso sistema com N elétrons interagentes.

Desta forma, é possível obter o potencial efetivo $\langle V_{Ne}(\vec{r}) \rangle$ como funcional da densidade,

$$\langle V_{Ne}(\vec{r}) \rangle = \langle \psi | V_{Ne}(\vec{r}) | \psi \rangle = \int d^3\vec{r}_1, \dots, \int d^3\vec{r}_N \sum_{i=1}^N v_{Ne}(\vec{r}_i) |\psi|^2. \quad (\text{C.11})$$

Para $i = 1$ integramos sob todas as variáveis, exceto \vec{r}_1 . Assim,

$$\langle V_{Ne}(\vec{r}) \rangle = \int d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_N \int v_{Ne}(\vec{r}_1) d^3\vec{r}_1 |\psi|^2 + \int d^3\vec{r}_3, \dots, d^3\vec{r}_N \int v_{Ne}(\vec{r}_2) d^3\vec{r}_2 |\psi|^2 + \dots \quad (\text{C.12})$$

Usando que $\int d^3\vec{r}_i v(\vec{r}_i) = \int d^3\vec{r}_j v(\vec{r}_j)$ pois \vec{r}_i e \vec{r}_j assumem todos os valores de \vec{r} temos,

$$\langle V_{Ne}(\vec{r}) \rangle = N \int d^3\vec{r}_2, \dots, d^3\vec{r}_N \int v_{Ne}(\vec{r}) |\psi|^2 d^3\vec{r} = \int v_{Ne}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (\text{C.13})$$

APÊNDICE D – Método LCAO

Para conseguir a resolução da equação de KS (equação (2.26)) é necessário o conhecimento da densidade de carga $n(\vec{r})$ como ponto de partida. Todavia, $n(\vec{r})$ é descrita a partir dos orbitais (equação (2.23)) e, portanto é essencial uma descrição prévia dos orbitais.

A expansão de $\Psi_i(\vec{r})$, em um conjunto de funções de base, nos permite transformar as equações de Kohn-Sham, em uma equação algébrica. Um tipo de construção de funções de base muito usual em cálculo de estrutura eletrônica de sólidos e empregada no programa SIESTA como base para descrever os orbitais de Kohn-Sham é *Linear Combination of Atomic Orbital* (LCAO). Nesse método orbitais atômicos e moleculares são expandidos em uma combinação linear de funções de base previamente escolhidas. Assim,

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\Phi_{\mu}\rangle, \quad (\text{D.1})$$

onde $C_{i\mu}$ corresponde a coeficientes de combinação linear que representam os orbitais $|\Psi_i\rangle$ como misturas de μ e funções de base $|\Phi_{\mu}\rangle$. Os orbitais $|\Psi_i\rangle$ satisfazem $H|\Psi_i\rangle = \varepsilon_i|\Psi_i\rangle$. Assim, declaram as funções de onda dos elétrons nos átomos isolados como boa aproximação para descrever sistemas compostos.

Usando a equação (D.1), podemos escrever:

$$H \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\Phi_{\mu}\rangle = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n C_{i\mu} |\Phi_{\mu}\rangle. \quad (\text{D.2})$$

Multiplicando ambos os lados da equação (D.2) por $\langle\Phi_{\mu'}|$ temos,

$$\sum_{\mu}^n H_{\mu'\mu} C_{i\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu}^n S_{\mu'\mu} C_{i\mu}, \quad (\text{D.3})$$

onde $H_{\mu'\mu} = \langle\Phi_{\mu'}| H | \Phi_{\mu}\rangle$ e $S_{\mu'\mu} = \langle\Phi_{\mu'}| \Phi_{\mu}\rangle$ é a integral de recobrimento e corresponde a uma medida da superposição das funções $|\Phi_{\mu'}\rangle$ e $\langle\Phi_{\mu}|$. A equação (D.3) representa um sistema que pode ser escrito na forma matricial da seguinte forma,

$$HC_i = \varepsilon_i SC_i. \quad (\text{D.4})$$

O sistema de equações dado por (D.4) tem solução diferente da trivial apenas quando

$$\det[H - \varepsilon S] = 0. \quad (\text{D.5})$$

A equação (D.5) fornece todos os autovalores ε_i . Substituindo seus valores em D.3, os coeficientes de C_i são determinados.

O código computacional SIESTA aplica os orbitais atômicos numéricos (NAOs) (117) colhidos devido a solução das equações de KS para pseudo átomos isolados, instituindo aplicação de potenciais de confinamento (118, 119) ou multiplicando-se a função de onda de um átomo livre por uma função de corte. As principais características desses orbitais são tamanho, alcance e forma radial.

APÊNDICE E – Termostato de Nosé-Hoover

Nas simulações de dinâmica molecular clássica, a temperatura foi colocada como variável no Hamiltoniano do sistema (termostato de Nosé-Hoover (89)) onde, possibilita a realização de uma dinâmica molecular determinística a temperatura constante. A ideia principal deste termostato é considerar uma Lagrangeana estendida, adicionando uma variável \tilde{q} , associada a uma massa $Q > 0$ e uma velocidade $\dot{\tilde{q}}$ permitindo que a velocidade do sistema flutue. Essa variável \tilde{q} , atua como um grau de liberdade adicional do sistema, devido à presença de um reservatório térmico externo a uma temperatura T_0 , e possui características de um parâmetro de escala temporal. Portanto, a escala temporal do sistema estendido pode ser representada por

$$\tilde{q} = \frac{d\tilde{t}}{dt}. \quad (\text{E.1})$$

Para sistemas de coordenadas idênticas, no qual r é a posição da partícula no sistema inicial, temos:

$$\tilde{r} = r; \quad \dot{\tilde{r}} = \frac{\dot{r}}{\tilde{q}}; \quad \tilde{q} = q; \quad \dot{\tilde{q}} = \frac{\dot{q}}{q}. \quad (\text{E.2})$$

Desta forma, a Lagrangeana estendida pode ser escrita da seguinte maneira

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \tilde{q}^2 \dot{\tilde{r}}^2}{2} - U(\tilde{r}) + \frac{Q \dot{\tilde{q}}^2}{2} - g K_B T_0 \ln \tilde{q} \quad (\text{E.3})$$

no qual g está ligado ao grau de liberdade do sistema, e K_B é a constante de Boltzmann. Os dois primeiros termos representam a Lagrangeana do sistema real, enquanto os termos adicionais se referem ao grau de liberdade adicional. Sendo assim, as equações de movimento para i -ésima partícula são:

$$\tilde{F}_i - 2\tilde{q}\dot{\tilde{q}}\tilde{r}_i = \tilde{q}^2 m_i \tilde{a}_i; \quad (\text{E.4})$$

$$\ddot{\tilde{q}}Q = \frac{1}{\tilde{q}} \left(\sum_{i=1}^N m_i \tilde{q}^2 \dot{\tilde{r}}_i^2 - g K_B T_0 \right) \quad (\text{E.5})$$

onde, a_i se refere a aceleração da partícula i . Podemos reescrever estas equações em termos das variáveis do sistema real por:

$$m_i \tilde{a}_i = \tilde{F}_i r_i \frac{\dot{q}}{q}; \quad (\text{E.6})$$

$$\frac{\dot{q}}{q} = -\frac{K_B T(t)}{Q} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right); \quad (\text{E.7})$$

no qual $T(t)$ é a temperatura instantânea no tempo t .

APÊNDICE F – Detalhes Técnicos

F.0.1 LAMMPS

Na DM Clássica, o comportamento dinâmico do sistema simulado se dá pelo meio da integração numérica das equações do movimento (120). Os átomos de carbono foram modelados classicamente usando o potencial AIREBO para a interação $C - C$ (121). A geometria inicial da dobra de grafeno foi criada a partir da união de duas camadas de grafeno com parte de um nanotubo de carbono. Além da folha dobrada, incluímos uma monocamada inferior, o substrato, na qual os átomos foram mantidos fixos durante todas as simulações enquanto os átomos das demais camadas não experimentavam nenhum vínculo. Este sistema está apresentado na figura (27), após atingir o equilíbrio dinâmico, os átomos tomaram as posições apresentada no painel direito da figura (11). Condições de contorno periódicas foram usadas nas direções X e Y. Verificou-se que a distância de equilíbrio, d , entre as camadas era de cerca de 3,35 Å.

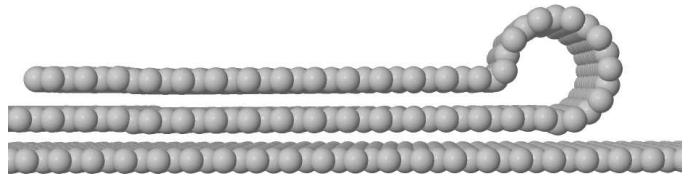


Figura 27: Modelo proposto inicialmente para a folha de grafeno com dobra.

As simulações foram realizadas no conjunto canônico. Utilizou-se o termostato de Nosé-Hoover (122, 123) implementado por Shinoda e colaboradores (124) para manter a temperatura de 10K. O tempo utilizado foi de 1 fs (femtosegundos) entre cada passo. A compressão na camada superior da dobra foi imposta ao longo da direção Z através de um conjunto de átomos em forma esférica e sem movimento entre eles.

F.0.2 SIESTA

Os cálculos ab initio deste trabalho foram realizados usando a teoria do funcional da densidade (DFT) dentro da aproximação do gradiente generalizado de Perdew-Burke-

Ernzerhof (PBE-GGA) da forma implementada no código SIESTA. As funções de onda de Kohn-Sham foram expandidas numa combinação linear de orbitais numéricos, utilizando um conjunto de base duplo-zeta (DZ). O alcance de cada orbital atômico é determinado por uma energia de confinamento de 0,015 Ry (125). Todas as posições atômicas foram totalmente relaxadas usando o esquema do gradiente conjugado dentro de um critério de convergência de força de 0,05 eV/Å.

Anexos

ANEXO A – Publicação Relacionada com a Tese

Rafael F. Dias, Jonathan da Rocha Martins, Helio Chacham, Alan B. de Oliveira, Taíse M. Manhobosco e Ronaldo J. C. Batista. Nanoporous Graphene and H-BN from BCN Precursors: First-Principles Calculations. *The Journal Of Physical Chemistry C*. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09908.