



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“JULIO DE MESQUITA FILHO”**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS**  
**EXATAS**



Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ESTUDO DOS EFEITOS DA OXIGENAÇÃO E HIDROXILAÇÃO SOBRE AS  
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO NITRETO DE BORO  
HEXAGONAL

Reinaldo Vieira Dantas Filho

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

REINALDO VIEIRA DANTAS FILHO

ESTUDO DOS EFEITOS DA OXIGENAÇÃO E  
HIDROXILAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO NITRETO  
DE BORO HEXAGONAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2022

D192e

Dantas Filho, Reinaldo Vieira

Estudo dos efeitos da oxigenação e hidroxilação sobre as propriedades estruturais e eletrônicas do nitreto de boro hexagonal / Reinaldo Vieira Dantas Filho. -- Rio Claro, 2022

40 p. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

1. h-BN. 2. Adsorção. 3. Dispersão eletrônica. 4. DFTB. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Reinaldo Vieira Dantas Filho

ESTUDO DOS EFEITOS DA OXIGENAÇÃO E  
HIDROXILAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DO NITRETO  
DE BORO HEXAGONAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”,  
como requisito parcial para obtenção do grau  
de Bacharel em Física.

**Comissão examinadora**

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Rio Claro, **8 de fevereiro** de **2022**.



Assinatura do aluno



Assinatura do orientador

*À meu tio, Rogério Vieira Dantas, que  
apesar de todas dificuldades, sempre se manteve firme e com um sorriso no rosto.*

*“[...] nosso mano que fazia o morro mais feliz  
E indiretamente ainda faz,  
mano Rogério esteja em paz [...]”  
(BROWN, 1993)*

# Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer meus pais, Reinaldo e Rosana, por todo o esforço que tiveram para que eu pudesse chegar até aqui, por terem sempre me apoiado em tudo e por toda a compreensão ao longo do caminho. Agradeço também aos meus irmãos, Carol, Luiza e Pedro, por todo o apoio ao longo desses anos, conversas e amizade.

Agradeço imensamente à Letícia, por estar sempre ao meu lado, por todo o apoio, toda a confiança, todas as conversas e todos os momentos que passamos juntos, por me ensinar o que é amar. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos, Allan, Carlinhos, Jéssica, Pedro, Sheldon e Wan, por todas as conversas, resoluções de listas, discussões e momentos de descontração. Agradeço especialmente ao Leonardo e ao Bruno, por terem sido tão importantes ao longo deste período, pelas jogatinas, pelas sessões de auto-ajuda e pela amizade, no geral.

Ao meu orientador, Paupitz, por todo o incentivo ao longo destes anos, paciência para responder minhas dúvidas, compreensão e, acima de tudo, pelos bons conselhos.

À todos os professores que ao longo destes anos me ensinaram o que é ser um físico.

Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo n° 2019/16000-6, pelo apoio financeiro; e ao Núcleo de Computação Científica da UNESP (NCC/GRID - UNESP) e Laboratório de Nanosistemas (UNESP Rio Claro) pelo suporte computacional.

*“É preciso sonhar, mas com a condição de crer em nosso sonho, de observar com atenção a vida real, de confrontar a observação com nosso sonho, de realizar escrupulosamente nossas fantasias.*

*Sonhos, acredite neles.”*

— Vladimir Ilyitch Ulianov

# RESUMO

Materiais nanoestruturados têm recebido grande atenção por parte da comunidade acadêmica após a revolução nanocientífica, ocorrida em meados da década de 1980 com a descoberta de nanoestruturas com propriedades mecânicas e eletrônicas capazes de revolucionar a tecnologia moderna. Somado a isso, a chegada do grafeno com suas propriedades fascinantes, em 2004, acentuou a busca por novos materiais bidimensionais que compartilhassem essas características, e é neste cenário que estruturas alótropas do grafeno se tornaram foco de investigações, como o grafenileno, grafeno poroso e suas versões inorgânicas, compostas por átomos de boro e nitrogênio. É neste contexto em que, através de simulações computacionais, foram estudados sistemas de nitreto de boro hexagonal (h-BN), também conhecido como grafeno inorgânico. Para tal, foi utilizada a aproximação *tight-binding* da Teoria do Funcional Densidade, a DFTB – implementada através do código aberto *DFTB+* –, para realizar otimizações geométricas, cálculos das estruturas de bandas eletrônicas e orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) para uma folha de h-BN pura e para os casos onde há a adsorção de oxigênio e hidroxila em baixas concentrações. Foi verificado que para ambos os adsorbatos há a formação de ligações químicas com a rede 2D, alterando algumas propriedades estruturais e eletrônicas do sistema. Os resultados alcançados estão de acordo com aqueles relatados na literatura, obtidos através de métodos *ab initio*, indicando que a aproximação DFTB é válida para estudar propriedades de sistemas nanoscópicos a partir de uma perspectiva quântica.

**Palavras-chave:** h-BN. Adsorção. Dispersão eletrônica. DFTB.

# ABSTRACT

Nanostructured materials have received great attention from the academic community after the nanoscientific revolution, which took place in the mid-1980s after the discovery of nanostructures with mechanical and electronic properties capable of revolutionizing modern technology. Added to this, the arrival of graphene with its fascinating properties, in 2004, accentuated the search for new two-dimensional materials that shared these characteristics, and it is in this scenario that graphene's allotrope structures became the focus of investigations, such as graphenylene, porous graphene and their inorganic versions, composed of boron and nitrogen atoms. It is in this context that, through computer simulations, hexagonal boron nitride (h-BN) systems were studied, also known as inorganic graphene. For this, the *tight-binding* approach of the Density Functional Theory, DFTB – implemented through the open source code *DFTB+* –, was used to perform geometric optimizations, calculations of the electronic dispersions and frontier orbitals (HOMO and LUMO) for a pure h-BN sheet and for cases where there is adsorption of oxygen and hydroxyl at low concentrations. It was verified that for both adsorbates there is the formation of chemical bonds with the 2D lattice, changing some structural and electronic properties of the system. The results achieved are in agreement with those reported in the literature, obtained through *ab initio* methods, indicating that the DFTB approximation is valid to study properties of nanoscopic systems from a quantum perspective.

**Keywords:** h-BN. Adsorption. Electronic dispersion. DFTB.

# Lista de ilustrações

|  |    |
|--|----|
| Figura 1.1 – Representação das estruturas cristalinas do grafeno e do h-BN e da primeira Zona de Brillouin para a rede hexagonal. . . . .                                    | 17 |
| Figura 4.1 – Estrutura obtida para a supercélula $4 \times 4 \times 1$ do h-BN após a otimização geométrica. . . . .   | 27 |
| Figura 4.2 – Estrutura de bandas eletrônicas (esquerda) e densidade de estados (direita) obtidas para uma supercélula $4 \times 4 \times 1$ de h-BN. . . . .                 | 28 |
| Figura 4.3 – Representação da contribuição real dos orbitais HOMO e LUMO para o h-BN puro. . . . .   | 29 |
| Figura 4.4 – Estrutura obtida após a otimização de geometria do sistema hBN com um átomo de oxigênio adsorvido. . . . .  | 30 |
| Figura 4.5 – Estrutura de bandas eletrônicas (esquerda) e densidade de estados (direita) obtidas para o h-BN com um único átomo de oxigênio adsorvido. . . . .               | 31 |
| Figura 4.6 – Representação da contribuição real dos orbitais HOMO e LUMO para o h-BN com um átomo de oxigênio adsorvido. . . . .   | 32 |
| Figura 4.7 – Estruturas obtidas após a otimização de geometria do sistema de h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida. . . . .   | 34 |
| Figura 4.8 – Estruturas de bandas eletrônicas (esquerda) e densidades de estados (direita) obtidas para os sistemas de h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida. . . . . | 35 |
| Figura 4.9 – Representação da contribuição real dos orbitais HOMO (4.9a e 4.9c) e LUMO (4.9b e 4.9d) para o h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida. . . . .            | 36 |

# Lista de tabelas

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1.1 – Valores numéricos das distâncias de ligação ( $d$ ), parâmetros de rede ( $a$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ) para o grafeno e h-BN. . . . .   | 16 |
| Tabela 4.1 – Valores numéricos obtidos para distância de ligação B-N, parâmetro de rede e ângulo da rede para o h-BN puro. . . . .   | 27 |
| Tabela 4.2 – Valores numéricos obtidos para distância de ligação B-N abaixo do adsorbato ( $d_{B-N}$ ), distância de ligação N-O ( $d_{N-O}$ ), distância de ligação B-O ( $d_{B-O}$ ), energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), parâmetro de rede ( $a$ ) e ângulo da rede ( $\theta$ ) para o h-BN com um átomo de oxigênio adsorvido. . . . .   | 30 |
| Tabela 4.3 – Valores numéricos obtidos para distância de ligação B-N abaixo do adsorbato ( $d_{B-N}$ ), distância de ligação entre a folha e o adsorbato ( $d_{ads}$ ), energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), parâmetro de rede ( $a$ ) e ângulo da rede ( $\theta$ ) para os sistemas de h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida. . . . . | 33 |

# Sumário

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | INTRODUÇÃO . . . . .   | 13 |
| 1.1   | Materiais nanoestruturados . . . . .                         | 13 |
| 1.2   | Grafeno e nitreto de boro hexagonal . . . . .                | 14 |
| 2     | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA . . . . .                              | 18 |
| 2.1   | Teoria do Funcional Densidade Tight-Binding (DFTB) . . . . . | 18 |
| 2.1.1 | Energia como funcional da densidade . . . . .                | 18 |
| 2.1.2 | DFTB com cargas auto-consistentes (SCC) . . . . .            | 20 |
| 3     | MÉTODOS COMPUTACIONAIS . . . . .                             | 24 |
| 3.1   | <i>Atomic Simulation Environment</i> (ASE) . . . . .         | 24 |
| 3.2   | DFTB+ . . . . .  | 24 |
| 3.3   | Detalhes computacionais . . . . .                            | 25 |
| 3.3.1 | Modelagem dos sistemas estudados . . . . .                   | 25 |
| 3.3.2 | Otimização de geometrias . . . . .                           | 25 |
| 3.3.3 | Dinâmicas moleculares . . . . .                              | 26 |
| 4     | RESULTADOS & DISCUSSÕES . . . . .                            | 27 |
| 4.1   | Otimização e caracterização da geometria inicial . . . . .   | 27 |
| 4.2   | Adsorção de um único átomo de oxigênio (O) . . . . .         | 30 |
| 4.3   | Adsorção de uma única molécula de hidroxila (OH) . . . . .   | 33 |
| 5     | CONCLUSÕES . . . . .   | 37 |
|       | REFERÊNCIAS . . . . .  | 39 |

# 1 Introdução

## 1.1 Materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados, isto é, materiais caracterizados por estruturas nanométricas (cujas dimensões podem variar de 1 nm a 100 nm) vêm sendo o foco de diversas investigações ao longo das últimas décadas. Esta classe de materiais está em evidência, principalmente na área da tecnologia, devido às suas propriedades físico-químicas “sintonizáveis” – ou seja, de fácil manipulação –, como ponto de fusão, condução térmica e elétrica, absorção óptica, entre outras. Apesar de ser um tópico de pesquisa relativamente recente, os materiais nanoestruturados são utilizados pela humanidade há muito tempo, como por exemplo em peças de vidro coradas, as quais eram fabricadas por mesopotâmios e egípcios com ajuda de nanopartículas metálicas desde o século 13 A.C.. Ainda, pigmentos utilizados na antiguidade também possuíam em sua composição nanopartículas, como é o caso do azul egípcio, um pigmento sintético preparado pelos antigos egípcios a partir de uma mistura sinterizada de quartzo e vidro. Também é possível destacar a presença de nanopartículas de cobre em vidros de coloração vermelha encontrados na região onde hoje é a Itália, datados do final da Era de Bronze (1200 - 1000 A.C.)<sup>1</sup>.

A primeira descrição científica desta classe de materiais foi feita por Michael Faraday, em 1857, quando o cientista descreveu a síntese de uma solução coloidal contendo nanopartículas de ouro<sup>1, 2</sup>. Neste trabalho, foi revelado que algumas propriedades ópticas da solução coloidal eram diferentes das presentes no ouro “puro”. No início do século XX, em 1908, o cientista alemão Gustav Mie descreveu as razões por trás das cores específicas em soluções coloidais de metais<sup>3</sup>. Na década de 1940 nanopartículas de SiO<sub>2</sub> já eram manufaturadas como substitutas ao negro de fumo como agente reforçador de produtos à base de borracha<sup>1</sup>.

Desde a revolução nanocientífica iniciada em meados da década de 1980, após a descoberta de nanoestruturas compostas por átomos de carbono (como os fulerenos e nanotubos de carbono)<sup>4, 5</sup>, o campo de estudo dos materiais nanoestruturados têm sido amplamente desenvolvido, acarretando no avanço da descrição de sistemas nanoscópicos com até algumas centenas de átomos. O crescente interesse nestes materiais é atribuído ao seu grande potencial de revolucionar a tecnologia moderna, principalmente devido às suas inéditas propriedades físico-químicas. Em virtude de suas dimensões reduzidas, os materiais de proporções nanométricas podem ser encarados como uma “coleção de unidades distinguíveis”<sup>6</sup>, cada qual formada por um número limitado de átomos, de forma que suas propriedades estão diretamente relacionadas com a topologia e dimensões geométricas apresentadas.

Dentro deste contexto, a utilização de simulações computacionais se torna uma ferramenta muito poderosa para modelar e projetar o comportamento destes materiais. O estudo destes sistemas através de simulações pode ser abordado a partir de diferentes métodos, como os clássicos – onde as equações de Newton são resolvidas numericamente para simular a dinâmica do sistema estudado, a partir da utilização de potenciais reativos como o ReaxFF<sup>7</sup> –, e os quânticos – onde são utilizadas aproximações da Teoria do Funcional Densidade (*DFT*)<sup>8</sup>.

A Teoria do Funcional Densidade é baseada em mecânica quântica e constitui uma abordagem bastante utilizada por cientistas na área de ciência dos materiais, por produzir resultados bastante precisos<sup>9</sup>. No desenvolvimento deste estudo, foi utilizada a aproximação *DFTB*, sigla para *Density Functional Tight-Binding* – discutida com mais detalhes no Capítulo 2. Esta aproximação pode ser interpretada como uma versão *tight-binding* para a *DFT* construída para possibilitar a realização de simulações complexas, incluindo dezenas ou centenas de átomos, a um custo computacional significativamente inferior àquele que seria necessário utilizando uma formulação *DFT* tradicional.

No presente trabalho, o sistema estudado foi o nitreto de boro hexagonal, também conhecido como h-BN (ou grafeno inorgânico). Os efeitos estruturais e eletrônicos sofridos pelo material ao adsorver átomos de oxigênio (O) e o grupo hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) em baixas concentrações foram investigados. Além disso, calculou-se as estruturas de bandas eletrônicas e os orbitais de fronteira dos sistemas obtidos após otimizar suas geometrias, dados estes discutidos no Capítulo 4. Foram realizadas simulações computacionais partir do software open source *DFTB+*<sup>10</sup>, o qual implementa a aproximação *tight-binding* da teoria *DFT*.

## 1.2 Grafeno e nitreto de boro hexagonal

O grafeno pode ser descrito como um alótropo bidimensional do carbono, que se arranja em uma rede hexagonal e possui a espessura de um átomo. Seus orbitais de valência  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  se hibridizam, de modo que todo átomo de carbono forma uma ligação  $\sigma$  com cada um de seus três vizinhos<sup>11</sup>. Já o orbital  $2p_z$  não se hibridiza, dando origem a um orbital  $\pi$  – presente em todos os átomos da rede –, que é o responsável pelo surgimento de uma “quarta” ligação (nesse caso, do tipo  $\pi$ ) ao longo do eixo  $z$ . As ligações  $\sigma$  são responsáveis pelo surgimento de fortes ligações covalentes, em que o orbital de um átomo se liga ao orbital de mesmo eixo de outro átomo no mesmo plano, ao passo que, devido à presença de elétrons deslocalizados, os orbitais  $\pi$  – perpendiculares ao plano – atuam na condução elétrica e transições óticas<sup>12</sup>. Essa hibridização  $sp^2$  é a responsável pelas propriedades mecânicas e eletrônicas<sup>11</sup> excepcionais do grafeno, como sua elevada resistência (possui o maior módulo de Young conhecido até hoje<sup>13</sup>) e alta mobilidade

eletrônica (mesmo a temperatura ambiente<sup>14</sup>).

A rede hexagonal do grafeno, de um ponto de vista cristalino, pode ser representada a partir de uma rede de Bravais triangular, com uma base composta por dois átomos, sendo estes átomos os de carbono no caso do grafeno<sup>12</sup>. Dessa forma, os vetores primitivos que geram a rede são dados por:

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ \mathbf{a}_2 &= a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right),\end{aligned}\tag{1.1}$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede. Os vetores da rede recíproca são:

$$\begin{aligned}\mathbf{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right); \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right).\end{aligned}\tag{1.2}$$

Apesar de suas propriedades promissoras e o vasto leque de possíveis aplicações, a produção de dispositivos eletrônicos baseados em grafeno encontra uma barreira: trata-se de um semicondutor de gap nulo. Isso representa um problema, por exemplo, na construção de transistores à base do material porque a ausência do gap resulta numa pequena diferença entre a região de eletro-neutralidade e uma região com grande concentração de portadores de carga (isto é, entre os estados ligado e desligado). Dessa forma, diversos métodos diferentes foram utilizados para tentar “abrir” este gap, incluindo métodos químicos como a hidrogenação, oxigenação, fluorinação ou a produção de nanofitas (*nanoribbons*)<sup>13, 15</sup>. Embora esses métodos tenham sido, mesmo que parcialmente, bem sucedidos, as propriedades eletrônicas do grafeno são muito sensíveis à mudanças estruturais, de forma que há uma dependência muito grande em formas de síntese controladas<sup>13</sup>.

É neste contexto que outras estruturas bidimensionais se tornaram objetos de interesse nesta área de pesquisa. Um exemplo dessas estruturas é o nitreto de boro hexagonal (h-BN), também conhecido popularmente como “grafeno inorgânico”, que recebe atenção especial por possuir propriedades estruturais bastante semelhantes às do grafeno. Trata-se de uma estrutura bidimensional, que se arranja numa rede hexagonal – assim como o grafeno –, composta por átomos de boro e nitrogênio. O comprimento da ligação entre B-N é muito próximo ao da ligação C-C, e o parâmetro de rede do material é quase idêntico ao do grafeno, de forma que também é possível gerar outras nanoestruturas de B-N equivalentes às de carbono, como fulerenos e nanotubos<sup>13</sup>. As ligações químicas presentes na estrutura do h-BN apresentam ionicidade distinta, o que localiza os estados eletrônicos e acarreta numa maior estabilidade química e térmica. Por outro lado, essa ionicidade

quebra a simetria dos estados eletrônicos do material, provocando uma abertura no gap e tornando o material um isolante<sup>16</sup>.

Para fins de comparação, na tabela a seguir pode-se analisar os valores para as distâncias de ligação ( $d$ ), parâmetros de rede ( $a$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ) para o grafeno e o h-BN:

Tabela 1.1 – Valores numéricos das distâncias de ligação ( $d$ ), parâmetros de rede ( $a$ ) e gap de energia ( $E_{gap}$ ) para o grafeno e h-BN<sup>17</sup>. \*valores obtidos experimentalmente para diferentes estruturas de h-BN já reportadas na literatura<sup>17, 18</sup>

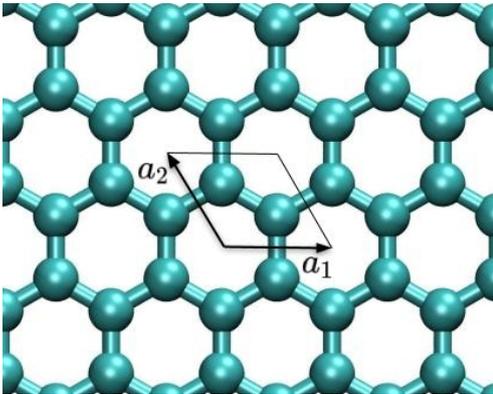
|                | $d$ (Å) | $a$ (Å) | $E_{gap}$ (eV) |
|----------------|---------|---------|----------------|
| <b>Grafeno</b> | 1,42    | 2,46    | 0              |
| <b>h-BN</b>    | 1,45    | 2,50    | 3,6 a 7,1*     |

As propriedades distintas entre os dois materiais surgem devido à natureza heteroatômica do h-BN. A ligação B-N é parcialmente iônica, de forma que a ligação  $\pi$  envolve um orbital  $\pi$  vazio de B e um preenchido de N, com a presença de um elétron localizado mais próximo de N, o que ocorre devido à transferência de cargas do boro para o nitrogênio, que atribui o caráter iônico à ligação<sup>19, 20</sup>.

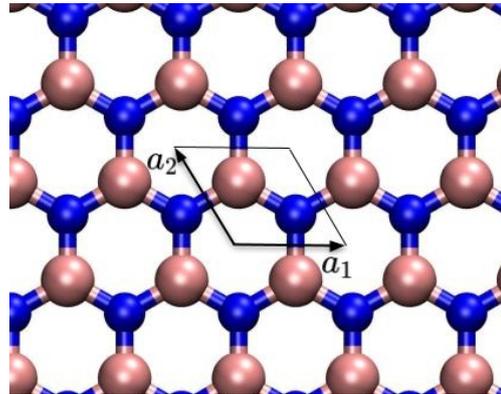
Assim como o grafeno, o h-BN possui hibridização  $sp^2$ , que é a responsável pela formação da ligação B-N. Ela surge a partir da combinação de três orbitais  $sp^2$  de cada átomo de boro com um orbital  $sp^2$  de átomos de nitrogênio adjacentes, que formam uma ligação  $\sigma$  forte. De forma análoga, três orbitais  $sp^2$  de cada átomo de nitrogênio se combinam com um orbital  $sp^2$  de átomos de boro adjacentes, também dando origem à ligação  $\sigma$ <sup>17</sup>.

Figura 1.1 – Representação das estruturas cristalinas do grafeno e do h-BN e da primeira Zona de Brillouin para a rede hexagonal. Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores primitivos da rede no espaço real e o ângulo relativo entre eles é de aproximadamente  $120^\circ$ , enquanto  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são os vetores primitivos da rede recíproca. A célula unitária de cada estrutura está compreendida dentro do losango. Esferas ciano representam átomos de carbono, azuis escura átomos de nitrogênio e as rosas átomos de boro. Figuras de autoria própria, construídas com o auxílio do software *VMD*<sup>21</sup>.

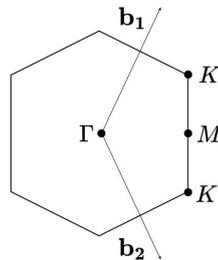
(a) Grafeno, com dois átomos de carbono compondo a célula unitária.



(b) h-BN, com um átomo de nitrogênio e um átomo de boro compondo a célula unitária..



(c) Primeira Zona de Brillouin de uma rede hexagonal. Os pontos  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  são os pontos de alta simetria.



## 2 Fundamentação Teórica

### 2.1 Teoria do Funcional Densidade Tight-Binding (DFTB)

Para determinar as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados, foi utilizada a aproximação DFTB, sigla para *Density Functional Tight-Binding*, da teoria DFT. Trata-se de uma ferramenta muito eficiente para realizar simulações baseadas em mecânica quântica por ser uma aproximação em segunda ordem da DFT, que implementada computacionalmente apresenta diversas vantagens. Por depender de parametrizações, o custo computacional atrelado à teoria DFTB é bastante inferior se comparado ao dos métodos *ab initio*, que são aqueles que utilizam os primeiros princípios da mecânica quântica diretamente para determinar as propriedades de uma estrutura. Dessa forma, a DFTB possibilita o cálculo das propriedades de sistemas em larga escala em tempo hábil, com uma ótima precisão<sup>9</sup>.

A ideia central da Teoria do Funcional Densidade é caracterizar sistemas com um grande número de elétrons a partir da descrição de sua densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ , ao invés de suas funções de onda  $\Psi(\mathbf{r})$  como nas aproximações de *Hartree-Fock*. Dessa forma, substitui-se um problema de  $3N$  variáveis, sendo  $N$  o número de elétrons no sistema, por um com apenas 3 variáveis, que são as coordenadas da densidade eletrônica em cada ponto<sup>14</sup>. A partir das equações de *Kohn-Sham*<sup>22</sup>, são calculados os orbitais utilizados para a construção da densidade  $n(\mathbf{r})$ , possibilitando a determinação de qualquer energia eletrônica do sistema<sup>23</sup>. A aproximação *tight-binding*, introduzida ao método por J. Slater e G. Koster<sup>24</sup>, consiste em formular o hamiltoniano do sistema como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) dos átomos isolados, de forma que dependa apenas das distâncias entre os núcleos<sup>23, 25</sup>.

Neste capítulo, a formulação por trás do DFTB será descrita com base nos trabalhos de A. Oliveira et. al<sup>26</sup> e P. Koskinen et. al<sup>27</sup>. As unidades utilizadas são as unidades atômicas (au).

#### 2.1.1 Energia como funcional da densidade

Para iniciar a descrição do método, partiremos da seguinte expressão para a energia total de um sistema de elétrons interagentes:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_S + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{II}, \quad (2.1)$$

onde  $T_S$  é a energia cinética de elétrons não interagentes,  $E_{ext}$  a energia de interações

externas (como elétron-íons),  $E_H$  a energia de Hartree,  $E_{xc}$  a energia de troca-correlação (que contém os efeitos mais complicados provenientes do problema de muitos corpos) e  $E_{II}$  a energia de interação íon-íon. Explicitando alguns termos, podemos reescrever a equação 2.1 como:

$$E[n] = \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}') d^3 r'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \right| \psi_a \right\rangle + E_{xc}[n] + E_{II}, \quad (2.2)$$

onde  $f_a \in [0, 2]$  é a ocupação de um estado  $\Psi_a$  de partícula única com auto-energia  $\epsilon_a$ , proveniente da função de Fermi (com fator 2 para o spin):

$$f_a = f(\epsilon_a) = 2 \cdot \left[ \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_a - \mu}{k_B T}} + 1} \right], \quad (2.3)$$

sendo  $\mu$  o potencial químico, tal que  $\sum_a f_a =$  número de elétrons. A função  $f_a$  é responsável por modelar a ocupação eletrônica dos estados com auto-energias  $\epsilon_a$ , em relação a uma energia térmica  $k_B T$ . Para que as expressões fiquem menos confusas, a partir deste ponto definiremos  $n(\mathbf{r}) \rightarrow n$  e  $n(\mathbf{r}') \rightarrow n'$ .

O potencial de Hartree é um potencial eletrostático clássico de uma densidade  $n(\mathbf{r})$  conhecida, e é dado por:

$$V_H[n](\mathbf{r}) = \int \frac{n'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r'. \quad (2.4)$$

Aplicando a equação 2.4 em 2.2, obtemos que a energia de Kohn-Sham é:

$$E[n] = \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n d^3 r \right) \right| \psi_a \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{nn'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[n] + E_{II}. \quad (2.5)$$

Todas as expressões encontradas até a equação 2.5 são exatas. Consideramos que o sistema possui uma densidade  $n_0$  de cargas, de forma que os átomos estão livres e neutros, mas que essa densidade não minimiza a energia  $E[n]$ . Assumindo uma pequena flutuação  $\delta n$  da densidade eletrônica em torno de  $n_0$ , tal que  $n_{min} = n_0 + \delta n$  seja a densidade que minimiza a energia  $E[n]$ , teremos ao expandir a energia em torno de  $\delta n$ :

$$E[\delta n] \approx \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0] + V_{xc} \right) \right| \psi_a \right\rangle + \frac{1}{2} \iint \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} d^3 r d^3 r' + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' - \frac{1}{2} \int V_H[n_0] n_0 d^3 r + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0] n_0 d^3 r. \quad (2.6)$$

A equação 2.6 pode ser dividida em três equações diferentes, que em conjunto compõem o método DFTB. A primeira delas pode ser interpretada como a energia de estrutura de banda, composta pelos termos da primeira linha, que contém o chamado hamiltoniano de referência  $H^0$ , o qual depende apenas da densidade eletrônica  $n_0$ :

$$\begin{aligned} E_{BS} &= \sum_a f_a \left\langle \psi_a \left| \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0] + V_{xc} \right) \right| \psi_a \right\rangle \\ &= \sum_a f_a \langle \psi_a | H^0 | \psi_a \rangle. \end{aligned} \quad (2.7)$$

A segunda equação é composta pelos termos da segunda linha da equação 2.6, e contém os termos de energia que dependem das flutuações de carga:

$$E_{coul}[\delta n] = \frac{1}{2} \iint \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' d^3 r d^3 r'. \quad (2.8)$$

E a última das equações é retirada a da terceira linha da equação 2.7, e contém os termos que definem a contribuição da parte repulsiva da energia total do sistema:

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int V_H[n_0] n_0 d^3 r + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0] n_0 d^3 r. \quad (2.9)$$

Portanto, a energia total pode ser escrita como:

$$E[\delta n] = E_{BS} + E_{coul}[\delta n] + E_{rep}. \quad (2.10)$$

### 2.1.2 DFTB com cargas auto-consistentes (SCC)

A extensão de cargas auto-consistentes do DFTB aperfeiçoa a precisão do método. Com ela, a densidade eletrônica é corrigida pela inclusão do termo de segunda ordem da equação 2.9, dado pela 2.8, que é desprezado no método não auto-consistente do DFTB.

Neste caso, as flutuações de carga  $\delta n$  são incluídas de acordo com a aproximação *tight-binding*. Para isso  $\delta n$  é enunciado como uma superposição das contribuições dos átomos  $\delta n_\alpha$ :

$$\delta n = \sum_\alpha^M \delta n_\alpha, \quad (2.11)$$

onde cada contribuição atômica pode ser reescrita de acordo com a aproximação monopolar:

$$\begin{aligned} \delta n_\alpha &= \sum_{l,m} K_{m,l} F_{m,l}^\alpha (|r - R_\alpha|) Y_{l,m} \left( \frac{r - R_\alpha}{|r - R_\alpha|} \right) \\ &\approx \Delta q_\alpha F_{00}^\alpha (|r - R_\alpha|) Y_{00}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

sendo  $\Delta q$  a carga de Mulliken, definida como a diferença entre a população atômica  $q_\alpha$  e o número de elétrons de valência do átomo livre neutro:  $q_\alpha^0$ :  $\Delta q_\alpha = q_\alpha^0 - q_\alpha$ .  $F_{m,l}^\alpha$  é a dependência radial da flutuação da densidade de carga no átomo  $\alpha$  normalizada para o momento angular correspondente. Sumarizando, os efeitos das transferências de carga são incluídos, mas as mudanças na forma da densidade eletrônica são desprezadas.

Desse modo, podemos reescrever a equação 2.8 como:

$$E_{\text{coul}}[\delta n] = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^M \Delta q_\alpha \Delta q_\beta \iint \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) F_{00}^\alpha F_{00}^\beta Y_{00}^2 d^3 r d^3 r' \quad (2.13)$$

e definimos, para fins práticos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint \left( \frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) F_{00}^\alpha F_{00}^\beta Y_{00}^2 d^3 r d^3 r', \quad (2.14)$$

Para discutir a resolução da equação 2.13, devemos analisar os casos limites de  $\gamma_{\alpha\beta}$ . Quando a separação atômica é muito grande ( $|R_\alpha - R_\beta| = |r - r'| \rightarrow \infty$ ), o método GGA-DFT (que trata-se de uma aproximação de um funcional de troca-correlação dependente do gradiente, utilizado para construir as parametrizações utilizadas pelo DFTB) indica que o termo de troca-correlação tende a 0, de forma que  $\gamma_{\alpha\beta}$  descreve a interação entre duas densidades eletrônicas normalizadas, o que nos leva a:

$$E_{\text{coul}} \approx \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^M \frac{\Delta q_\alpha \Delta q_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}. \quad (2.15)$$

Já no caso em que a distância interatômica tende a 0 ( $|R_\alpha - R_\beta| = |r - r'| \rightarrow 0$ ), o termo  $\gamma_{\alpha\beta}$  descreve a interação elétron-elétron no interior do átomo  $\alpha$  e pode ser relacionado com a dureza química  $\eta_\alpha$ , ou com o parâmetro de Hubbard  $\gamma_{\alpha\alpha} = 2\eta_\alpha = U_\alpha$ . Usualmente, estes parâmetros são determinados a partir da diferença entre o potencial de ionização  $I_\alpha$  e a afinidade eletrônica  $A_\alpha$  do átomos  $\alpha$ :  $\eta_\alpha = I_\alpha - A_\alpha$ . Devido a alguns problemas práticos, como a falta de dados experimentais para essas quantidades, elas são determinadas a partir do DFT. O teorema de Janak relaciona a dureza atômica com a derivada da energia do orbital HOMO em relação ao número de ocupação, isto é:

$$\eta_\alpha = \frac{\partial \varepsilon_{\alpha, \text{HOMO}}}{\partial n_{\alpha, \text{HOMO}}} = \frac{1}{2} U_\alpha \quad (2.16)$$

Agora, partindo da aproximação de monopolo,  $U_\alpha$  pode ser calculada a partir do método DFT, como sendo a segunda derivada da energia total atômica em relação à sua

carga:

$$E_{\text{coul}} \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E_\alpha [n_0]}{\partial q_\alpha^2} \Delta q_\alpha^2 = \frac{1}{2} U_\alpha \Delta q_\alpha^2. \quad (2.17)$$

Para obter uma expressão bem definida e útil para descrever sistemas em todas as escalas, a flutuação  $\delta n_0$  é descrita como uma densidade eletrônica esférica, que assume um decaimento exponencial:

$$n_0(r) = \frac{\tau_\alpha}{8\pi} e^{-\tau_\alpha |r - R_\alpha|}. \quad (2.18)$$

O decaimento exponencial assumido em 2.18 está de acordo com os orbitais de Slater para a resolução das equações de Kohn-Sham. Omitindo a contribuição de segunda ordem de  $E_{xc}$ , obtemos:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint \frac{1}{|r - r'|} \left( \frac{\tau_\alpha^3}{8\pi} \right) (e^{-\tau_\alpha |r - R_\alpha|}) \left( \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} \right) (e^{-\tau_\beta |r - R_\beta|}) d^3 r d^3 r', \quad (2.19)$$

e a integração sobre  $r'$  nos leva a:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \int \left[ \frac{1}{|r - R_\alpha|} - \left( \frac{\tau_\alpha}{2} + \frac{1}{|r - R_\alpha|} \right) \right] \left( \frac{\tau_\beta^3}{8\pi} \right) (e^{-\tau_\beta |r - R_\beta|}) d^3 r. \quad (2.20)$$

Assumindo  $R = |R_\alpha - R_\beta|$  e realizando algumas transformações de coordenadas, chegamos em:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{R} - s(\tau_\alpha, \tau_\beta, R), \quad (2.21)$$

onde “ $s$ ” é uma função de curto alcance, com decaimento exponencial. No limite em que  $R \rightarrow \infty$ , temos:

$$\lim_{R \rightarrow 0} s(\tau_\alpha, \tau_\beta, R) = \frac{5}{16} \tau_\alpha + \frac{1}{R}. \quad (2.22)$$

Tendo assumido que a contribuição de segunda ordem pode ser aproximada pelo parâmetro de Hubbard quando  $R = 0$ , teremos que, de acordo com a equação 2.17, os expoentes da equação 2.22 serão:

$$\tau_\alpha = \frac{16}{5} U_\alpha. \quad (2.23)$$

Esse resultado indica que elementos com dureza química elevada tendem a ter funções de onda localizadas. A dureza química de um átomo não polarizado é calculada através da derivada da energia de seu orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO)

em relação ao número de ocupação, e deve ser determinada a partir de métodos *ab initio* totalmente auto-consistentes. Portanto, a influência das contribuições de segunda ordem da energia de troca-correlação estão incluídas em  $\gamma_{\alpha\beta}$  para curtas distâncias nos locais de maior importância. No limite de distâncias interatômicas longas,  $\gamma_{\alpha\beta} \rightarrow 1/R$  descreve a interação de Coulomb entre dois pontos de carga distintos,  $\Delta q_\alpha$  e  $\Delta q_\beta$ , o que leva em conta o fato de que a distâncias longas, o termo  $E_{xc}$  vai a zero na aproximação da densidade local (LDA)<sup>25</sup>. No caso de sistemas periódicos, o termo de longo alcance pode ser determinado através da técnica padrão de Ewald, enquanto que a parte de curto alcance de “s” decai exponencialmente e pode ser somada sobre um número pequeno de células unitárias. Portanto, a equação 2.21 é uma expressão bem definida para sistemas periódicos.

Enfim, a energia total do DFT convertida para o formalismo DFTB-SCC é descrita por:

$$E_{SCC} = \sum_a^N f_a \langle \psi_i | H^0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^M \gamma_{\alpha\beta} \Delta q_\alpha \Delta q_\beta + E_{rep}, \quad (2.24)$$

onde  $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}(U_\alpha, U_\beta | R_\alpha - R_\beta |)$ . Lembrando que o termo  $H^0$  da equação 2.24 depende apenas da densidade  $n_0$ , mas como as cargas atômicas dependem da função de onda  $\Psi_i$  de uma partícula, é necessário utilizar o esquema auto-consistente. Como a correção de cargas auto-consistentes permitem tratar explicitamente os efeitos de transferência de carga, a transferibilidade  $E_{rep}$  é aumentada, se comparada com o método não auto-consistente.

É possível derivar também, a partir do ponto de vista SCC, uma expressão analítica para as forças atômicas:

$$F_\alpha = - \sum_a^N f_a \sum_{\mu,\nu}^M C_\mu^i C_\nu^i \left[ \frac{\partial H_{\mu\nu}^0}{\partial R_\alpha} - \left( \varepsilon_i - \frac{H_{\mu\nu}^1}{S_{\mu\nu}} \right) \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} \right] - \Delta q_\alpha \sum_\zeta^M \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial R_\alpha} \Delta q_\zeta - \frac{\partial E_{rep}}{\partial R_\alpha}, \quad (2.25)$$

a qual pode ser utilizada para a realizar otimizações de geometria e dinâmicas moleculares através do formalismo DFTB-SCC.

## 3 Métodos computacionais

### 3.1 Atomic Simulation Environment (ASE)

O ASE, sigla em inglês para “Ambiente de Simulação Atômica”, é um conjunto de ferramentas e módulos desenvolvidos na linguagem *Python* utilizados para configurar, manipular, executar, visualizar e analisar simulações atomísticas. Nele são fornecidas interfaces para a utilização de diferentes códigos (como o *DFTB+*, o *VASP* e o *Quantum ESPRESSO*) através de calculadoras utilizadas em conjunto com diferentes algoritmos disponíveis<sup>28</sup>. É um código livre, distribuído sob a licença *GNU LGPL*.

Trata-se de uma técnica muito útil por atuar como uma interface para realizar simulações atomísticas, onde estruturas atômicas e simulações de controle para diferentes parâmetros podem ser facilmente definidas. Além disso, é possível controlar diversas simulações inter-relacionadas de forma detalhada a partir da linguagem *Python*<sup>28</sup>. Neste trabalho, foi utilizado para execução do *DFTB+*, com finalidade de realizar otimizações de geometria, cálculos de estrutura de bandas e cálculo dos orbitais de fronteira dos sistemas trabalhados.

### 3.2 DFTB+

Para a realização das simulações computacionais, foi utilizado o software de código aberto *DFTB+*<sup>29</sup>, distribuído sob a licença *GNU LGPL*, que trata-se de uma implementação na linguagem *fortran 95* da aproximação DFTB da teoria DFT, que conta com o apoio de diversos grupos de pesquisa para o seu desenvolvimento.

O código *DFTB+* realiza cálculos utilizando parametrizações que estão expressas nos arquivos chamados *Slater-Koster files*, de forma que não configura um método de cálculo *ab initio*, no entanto garante que diversas operações sejam avaliadas diretamente, permitindo um ganho de velocidade substancial nas simulações. No presente estudo, foi utilizado o conjunto de parametrizações “*matsci-03*”, elaborado pela Universidade Técnica de Dresden (TU Dresden) para simulações de ciência de materiais<sup>30</sup>, com correções para as forças de van der Waals. Através do *DFTB+* é possível calcular estrutura de bandas, realizar dinâmicas moleculares, otimizar estruturas (geometrias), analisar os orbitais moleculares (através da ferramenta *Waveplot*), calcular estrutura de fônons, entre outras funcionalidades<sup>9, 10</sup>. Além disso, o código conta com a implementação do esquema de equilíbrio de cargas, que trata-se do ciclo de cargas auto-consistentes (SCC).

## 3.3 Detalhes computacionais

### 3.3.1 Modelagem dos sistemas estudados

Foi utilizada uma supercélula  $4 \times 4 \times 1$  de nitreto de boro hexagonal, que consiste numa célula unitária repetida 4 vezes na direção  $\hat{x}$  e 4 vezes na direção  $\hat{y}$ , totalizando 16 átomos de boro e 16 átomos de nitrogênio.

Para estudar os efeitos da adsorção de átomos de oxigênio e grupos hidroxila, os referidos adsorbatos foram adicionados à supercélula de h-BN em diferentes distâncias (ao longo da direção  $\hat{z}$ ) e posições. A partir disso, a otimização geométrica dos sistemas é realizada, seguindo o protocolo descrito na seção 3.3.2.

### 3.3.2 Otimização de geometrias

Para realizar os cálculos das propriedades de um sistema, é necessário que sua estrutura (ou geometria) esteja em sua configuração de menor energia. O processo utilizado para atingir essa configuração é comumente chamado de “otimização geométrica”<sup>23</sup>. Neste contexto, foi utilizado o algoritmo do gradiente conjugado<sup>31</sup> – a partir do *DFTB+* –, tomando a norma do componente máximo de força do sistema de  $10^{-5}$  Ha/Bohr como critério de parada. Também foi definido que os vetores primitivos que compõem a rede dos sistemas estudados fossem otimizados. O critério de parada para a correção de cargas, dentro do esquema auto-consistente, foi uma tolerância de  $10^{-6}$  para a diferença máxima em qualquer carga entre dois ciclos. Além disso, foi utilizada uma discretização do espaço recíproco seguindo o esquema  $40 \times 40 \times 1$  Monkhorst-Pack<sup>32</sup>.

O protocolo utilizado para a otimização utilizado neste trabalho é composto de três etapas:

- I. Apenas as coordenadas do adsorbato são otimizadas até a convergência ser atingida ou 500 passos serem executados;
- II. As coordenadas de todos os átomos do sistema são otimizadas até a convergência ser atingida ou 1000 passos serem executados;
- III. As normas e ângulos dos vetores de rede do sistema e as coordenadas de todos os átomos são otimizados conjuntamente, até a convergência ser atingida ou 2000 passos serem executados.

A geometria inicial de cada passo é a geometria final do passo anterior. Caso a convergência não seja obtida, a geometria final obtida após o terceiro passo é aleatoriamente perturbada e o protocolo é reiniciado.

### 3.3.3 Dinâmicas moleculares

O procedimento descrito na seção 3.3.2 nos fornece uma estrutura final com forças internas próximas de zero, em sua configuração de menor energia. Para analisar a estabilidade dessas geometrias, foram realizadas simulações de dinâmica molecular utilizando o método de Verlet, implementado no *DFTB+* em conjunto com o termostato de Berendsen, o qual simula um ensemble canônico (NVT).

Foi utilizado um intervalo de tempo de 0,1 femtossegundos, seguindo o seguinte protocolo:

- I. A temperatura inicial do sistema é definida como 10 K, e então é elevada linearmente até 300 K ao longo de 500 passos;
- II. O sistema é mantido a temperatura constante de 300 K por 5000 passos;
- III. A temperatura é reduzida linearmente até 10 K, ao longo de 500 passos.

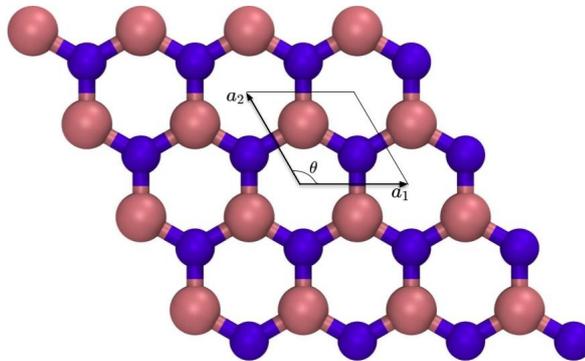
As geometrias iniciais utilizadas nas dinâmicas são as finais obtidas após o processo de otimização. Caso a geometria final alcançada após este procedimento continue inalterada, ela é considerada estável. Caso contrário, ela é considerada instável e, portanto, descartada.

## 4 Resultados & discussões

### 4.1 Otimização e caracterização da geometria inicial

A princípio, foi realizada uma otimização da geometria da estrutura pura do nitreto de boro hexagonal, sem a presença de adsorbatos. A rede bidimensional de h-BN puro obtida após a otimização pode ser visualizada na imagem a seguir:

Figura 4.1 – Estrutura obtida para a supercélula  $4 \times 4 \times 1$  do h-BN após a otimização geométrica. Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são os vetores primitivos da rede, e  $\theta$  o ângulo entre eles. A célula unitária está compreendida dentro do losango. Esferas azuis escura representam átomos de nitrogênio e rosas átomos de boro.



A estrutura manteve a sua simetria hexagonal, apresentando vetores de rede de mesma magnitude ( $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ ). A distância de ligação entre os átomos de boro e nitrogênio ( $d_{B-N}$ ), o módulo dos vetores primitivos da rede ( $a$ ) e o ângulo entre eles ( $\theta$ ) obtidos estão expostos na tabela 4.1:

Tabela 4.1 – Valores numéricos obtidos para distância de ligação B-N, parâmetro de rede e ângulo da rede para o h-BN puro.

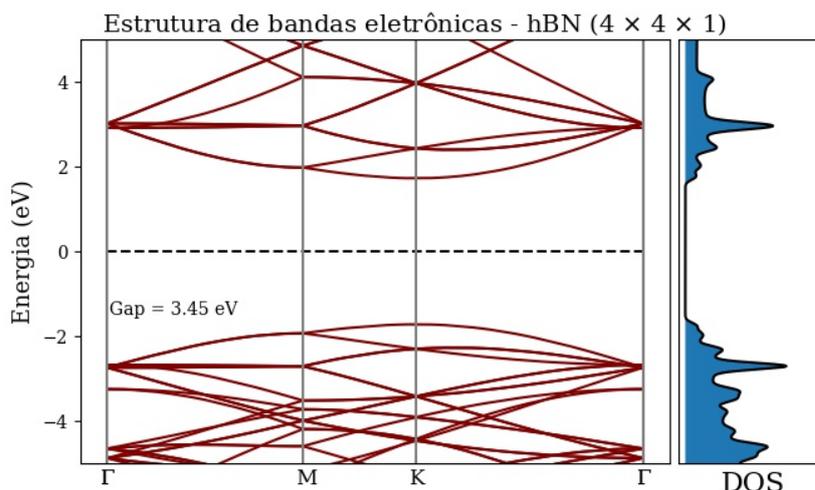
| $d_{B-N}$ (Å) | $\mathbf{a}$ (Å) | $\theta$ |
|---------------|------------------|----------|
| 1,477         | 2,559            | 120,0°   |

Os valores encontrados estão de acordo com os obtidos a partir de métodos *ab initio*<sup>20</sup>, apresentando um erro percentual menor que 2%. O valor usualmente relatado na literatura para o parâmetro de rede do h-BN é de aproximadamente 2,501 Å<sup>20, 33</sup>. No presente estudo, foi obtido um valor de 2,559 Å, consequência do conjunto de parametrizações utilizadas (no caso *matsci-03*), que costumam superestimar o valor dos parâmetros de rede para algumas estruturas<sup>33</sup>.

A partir da estrutura otimizada obtida, foram realizados os cálculos de sua estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) e a análise dos orbitais de fronteira

do material (HOMO e LUMO). Na figura 4.2 estão representadas sua estrutura de bandas e densidade de estados.

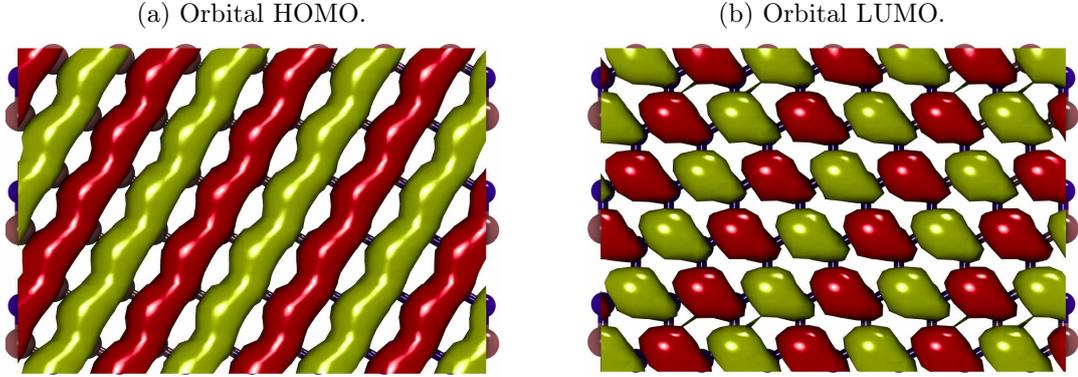
Figura 4.2 – Estrutura de bandas eletrônicas (esquerda) e densidade de estados (direita) obtidas para uma supercélula  $4 \times 4 \times 1$  de h-BN. A linha tracejada representa a Energia de Fermi, que foi definida neste caso como o zero de energia.  $\Gamma$ , K e M representam os pontos de alta simetria da primeira Zona de Brillouin do material.



Foi observado um gap indireto – ou seja, que não está ao longo de um único ponto na Zona de Brillouin – de 3,45 eV. Nota-se que há uma ausência de estados disponíveis ao longo da faixa de  $\approx -2$  eV a  $+2$  eV, onde ocorre o gap. O valor encontrado para o gap garante ao material a classificação de isolante, e possui um erro próximo de 20% em comparação aos obtidos por métodos *ab initio*<sup>20, 34</sup>. Entretanto, a verdadeira natureza do gap de energia do nitreto de boro hexagonal não foi inteiramente elucidada. Não há um consenso absoluto sobre o verdadeiro valor do gap de energia para o nitreto de boro hexagonal, ao qual são atribuídos valores na faixa de 3,6 eV a 7,1 eV, de acordo com os observados em diferentes tipos de estruturas de h-BN<sup>17, 18</sup>; e nem se trata-se de um gap direto ou indireto, apesar de estudos recentes apontarem-no como sendo de natureza indireta<sup>35</sup>.

Para investigar as características eletrônicas do h-BN com mais detalhes, foram calculados os orbitais HOMO – sigla em inglês para “orbital molecular ocupado de maior energia” – e LUMO – sigla para “orbital molecular não ocupado de menor energia” – do material. A partir da análise desses orbitais, é possível inferir qualitativamente sobre outras características da estrutura. Pode-se visualizar as isosuperfícies referentes a cada orbital na figura 4.3:

Figura 4.3 – Representação da contribuição real dos orbitais HOMO e LUMO para o h-BN puro. As superfícies vermelhas representam a parte negativa da função de onda, ao passo que as amarelas representam a parte positiva. Todas as isosuperfícies foram construídas com isovalores de 0,01.



Nota-se que o orbital HOMO, representado na figura 4.3a, é bem espalhado ao longo da rede, indicando que os portadores de carga presentes neste orbital possuem boa mobilidade – o que está dentro do esperado, tendo em vista a presença de ligações  $\pi$  na estrutura, oriundas da hibridização  $sp^2$  –, sendo capazes de viajar facilmente ao longo de toda a folha. Já o LUMO, apesar de presente em toda a rede, possui caráter mais localizado, o que indica que os portadores de carga não possuem tanta mobilidade. No entanto, para confirmar essas características de uma forma quantitativa, é necessário realizar cálculos de transporte – também implementados no código *DFTB+* –. Além disso, a massa efetiva dos elétrons presentes no material também poderia ser calculada para confirmar tais particularidades, a partir da expressão:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2t \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)_{k=0}}, \quad (4.1)$$

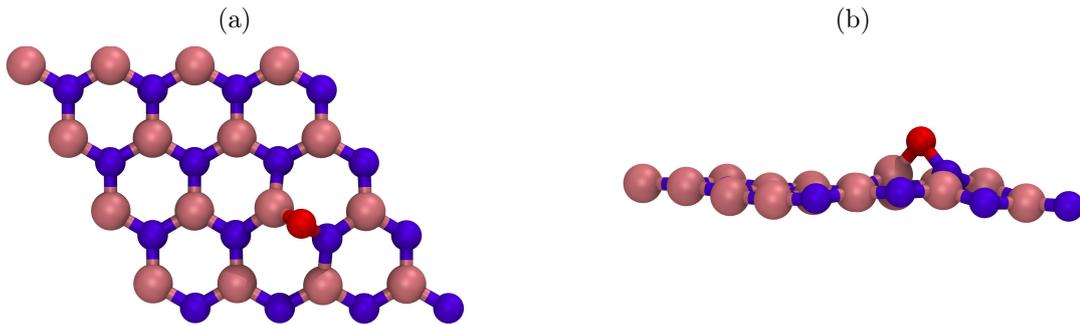
onde  $m^*$  é a massa efetiva,  $\hbar$  a constante de Planck reduzida,  $t$  o termo de hopping e  $E$  a expressão para a energia da banda analisada. No entanto, essas análises não serão discutidas no presente estudo.

Os mesmos cálculos realizados para o h-BN puro foram realizados com a presença de oxigênio atômico (O) e hidroxila (OH) adsorvidos na supercélula utilizada. Explorou-se adsorções em baixas concentrações do adsorbato, equivalentes a aproximadamente 3% nos dois casos, que correspondem a uma proporção de 1:32 (1 átomo/molécula de adsorbato para 32 átomos da rede). Foram também determinadas as energias de adsorção para cada sítio de adsorção encontrado, a partir da relação  $E_{ads} = E_{hBN+adsorb.} - E_{hBN} - E_{adsorb}$  (onde  $E_{hBN+adsorb.}$  é a energia do sistema com o adsorbato,  $E_{hBN}$  a energia do sistema puro e  $E_{adsorb}$  a energia do adsorbato isolado), a fim de descrever quantitativamente a estabilidade da adsorção.

## 4.2 Adsorção de um único átomo de oxigênio (O)

Após a otimização da geometria com a presença de oxigênio atômico, foi verificado o surgimento de uma ligação química com a rede, a qual causou deformações estruturais na rede do material, como pode ser observado na figura 4.4.

Figura 4.4 – Estrutura obtida após a otimização de geometria do sistema hBN com um átomo de oxigênio adsorvido vista de cima (4.4a) e de frente (4.4b).



Foi encontrado apenas um sítio de adsorção estável, acima da ligação B-N. O átomo adsorvido criou duas ligações: uma com um átomo de boro e outra com um átomo de nitrogênio, formando uma espécie de “anel” triangular vertical, evidenciado na figura 4.4b. Os dados estruturais da configuração obtida estão expostos na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores numéricos obtidos para distância de ligação B-N abaixo do adsorbato ( $d_{B-N}$ ), distância de ligação N-O ( $d_{N-O}$ ), distância de ligação B-O ( $d_{B-O}$ ), energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), parâmetro de rede ( $a$ ) e ângulo da rede ( $\theta$ ) para o h-BN com um átomo de oxigênio adsorvido.

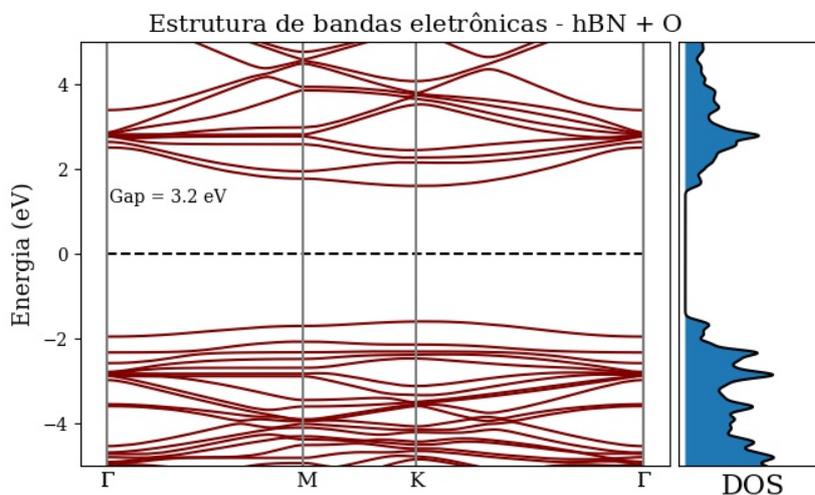
| $d_{B-N}$ (Å) | $d_{O-N}$ (Å) | $d_{O-B}$ (Å) | $E_{ads}$ (eV) | $a$ (Å) | $\theta$ |
|---------------|---------------|---------------|----------------|---------|----------|
| 1,861         | 1,349         | 1,414         | -7,15          | 2,563   | 120,1°   |

A adsorção de oxigênio acarretou num deslocamento dos átomos de boro e nitrogênio ao longo do eixo  $\hat{z}$ , o que ocasiona a quebra da hibridização  $sp^2$ , que se torna  $sp^3$  na região do anel triangular<sup>36</sup>. A ligação entre o átomo de boro e nitrogênio presentes no anel foi alongada para 1,861 Å, valor destoante dos obtidos a partir de métodos *ab initio*<sup>34, 36</sup>, com um erro percentual de  $\approx 17\%$ . Já os valores obtidos para as distâncias das ligações B-O e N-O (1,414 Å e 1,349 Å respectivamente), estão próximas dos resultados obtidos pelos métodos *ab initio*<sup>34, 36</sup>, com erros percentuais de  $\approx 4\%$  para a ligação B-O e  $\approx 11\%$  para a ligação N-O. Os primeiros vizinhos do anel triangular sofreram pequenas mudanças estruturais, como um deslocamento de cerca de 0,110 Å (átomos de nitrogênio) e 0,215 Å (átomos de boro) ao longo do eixo  $\hat{z}$ , e alongamento da ligação B-N para  $\approx 1,50$  Å. Além disso, o ângulo e parâmetros da rede variaram muito pouco em relação ao material puro, e a energia de adsorção obtida para o sistema foi de -7,15 eV.

As diferenças observadas nas mudanças estruturais, em relação às obtidas por cálculos *ab initio*, são consequências, muito provavelmente, do conjunto de parâmetros utilizados para os cálculos no formalismo DFTB. A distância de ligação entre o nitrogênio e o oxigênio foi subestimada – era esperado algo em torno de  $1,52 \text{ \AA}$  –, enquanto que a distância entre o boro e o nitrogênio abaixo do oxigênio adsorvido foi bastante superestimada – esperava-se algo em torno de  $1,59 \text{ \AA}$ .

A estrutura de bandas eletrônicas e densidade de estados para o sistema obtido estão representadas na figura 4.5.

Figura 4.5 – Estrutura de bandas eletrônicas (esquerda) e densidade de estados (direita) obtidas para o h-BN com um único átomo de oxigênio adsorvido. A linha tracejada representa a Energia de Fermi.



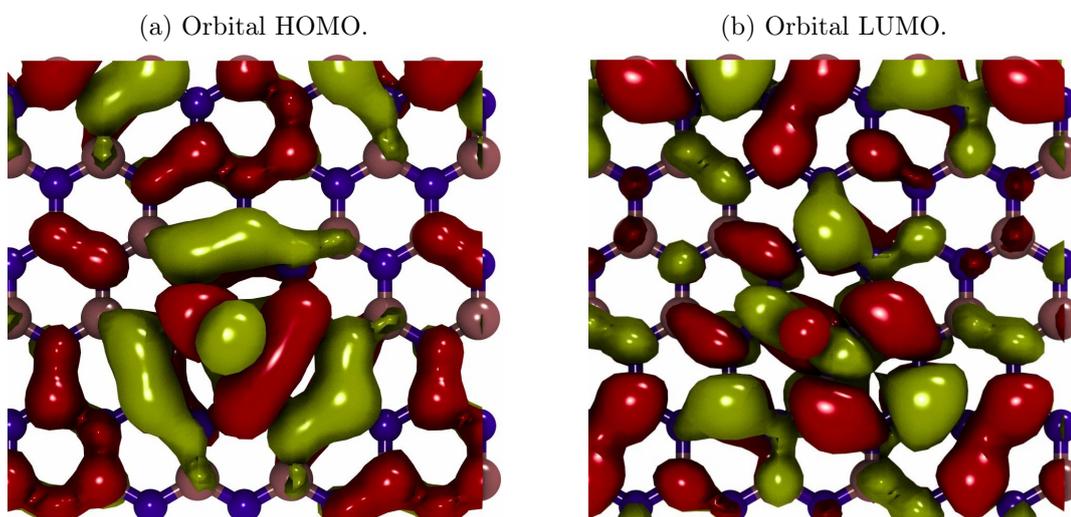
Foi observado um gap indireto de  $3,20 \text{ eV}$  na estrutura de bandas, o que representa uma diminuição de  $0,25 \text{ eV}$  na energia do gap em relação à estrutura pura. Há também uma ausência de estados eletrônicos disponíveis ao longo da faixa de energia do gap, e a presença de mais estados disponíveis fora desta faixa, em relação ao observado na figura 4.2. A diminuição do gap de energia como consequência da adsorção de um átomo de oxigênio é um comportamento esperado para o sistema, já relatado em diversos estudos realizados a partir de métodos *ab initio*<sup>34, 36</sup>.

Para averiguar qualitativamente quais mudanças a adsorção de oxigênio acarreta no comportamento dos elétrons no interior do material, foram analisados os orbitais HOMO e LUMO para o sistema, que podem ser visualizados na figura 4.6.

Em contraste ao que foi observado para o material puro, quando há um átomo de oxigênio ligado na rede ambos os orbitais possuem um caráter mais localizado, principalmente nas regiões próximas ao adsorbato. Isso é um indicativo de que, tanto no orbital HOMO quanto no LUMO, há uma tendência do sistema de concentrar cargas no entorno do oxigênio, de forma que a transição dos portadores de carga deve ocorrer na região mencionada. Além disso, pode-se inferir que o sistema possui uma mobilidade eletrônica

baixa, devido ao caráter localizado dos orbitais, o que pode ser confirmado ou não a partir de cálculos de transporte e da massa efetiva, não abordados no presente estudo.

Figura 4.6 – Representação da contribuição real dos orbitais HOMO e LUMO para o h-BN com um átomo de oxigênio adsorvido. Todas as isosuperfícies foram construídas com isovalores de 0,01.



### 4.3 Adsorção de uma única molécula de hidroxila (OH)

Para a adsorção de uma molécula de hidroxila, foram encontrados dois sítios de adsorção estáveis após a otimização da geometria do sistema. Em ambos os casos houve a formação de ligações químicas entre o adsorbato e a rede, sendo um dos casos uma ligação com o boro (sítio Boro) e a outra com o nitrogênio (sítio Nitrogênio). Pode-se visualizar as estruturas otimizadas na figura 4.7.

Os dados estruturais de ambas as configurações obtidos podem ser consultados na tabela 4.3:

Tabela 4.3 – Valores numéricos obtidos para distância de ligação B-N abaixo do adsorbato ( $d_{B-N}$ ), distância de ligação entre a folha e o adsorbato ( $d_{ads}$ ), energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), parâmetro de rede ( $a$ ) e ângulo da rede ( $\theta$ ) para os sistemas de h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida.

| Sítio             | $d_{B-N}$ (Å) | $d_{ads}$ (Å) | $E_{ads}$ (eV) | $a$ (Å) | $\theta$ |
|-------------------|---------------|---------------|----------------|---------|----------|
| <b>Boro</b>       | 1,630         | 1,433         | -2,93          | 2,562   | 120,0°   |
| <b>Nitrogênio</b> | 1,613         | 1,352         | -1,14          | 2,562   | 120,0°   |

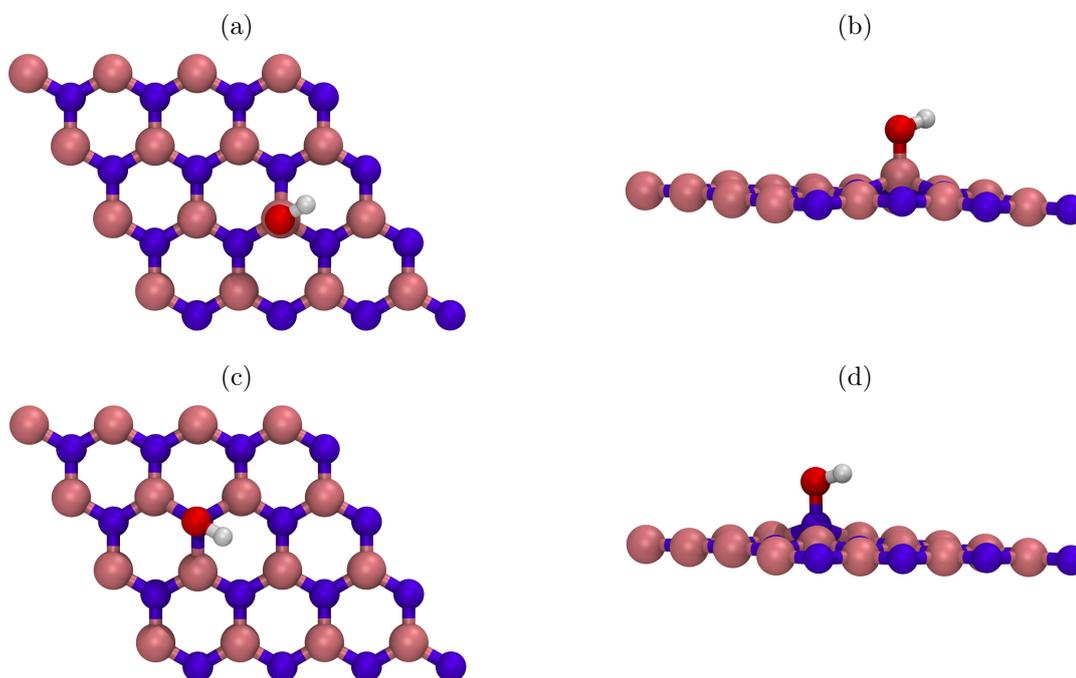
Neste caso os átomos que se ligaram quimicamente com o adsorbato também sofreram um deslocamento ao longo do eixo  $\hat{z}$ , promovendo a quebra da hibridização  $sp^2$  e o surgimento de uma hibridização  $sp^3$  na região, que é a responsável pela mudança na distância de ligação entre os átomos B-N nos quais há a formação de ligação química – que no caso do sítio Boro é de 1,630 Å e no sítio Nitrogênio é de 1,613 Å –. Em ambas as configurações obtidas, o átomo de hidrogênio que compõem a molécula de OH aponta em direção ao centro do anel hexagonal, enquanto que o oxigênio se liga quimicamente com a rede, resultados que estão de acordo com os obtidos através de métodos *ab initio*<sup>37, 38</sup>. Os primeiros vizinhos dos sítios onde ocorreram a adsorção também sofreram pequenas alterações estruturais, como um deslocamento ao longo do eixo  $\hat{z}$  de cerca de 0,100 Å no sítio Boro e de 0,150 Å no sítio Nitrogênio.

A energia de adsorção obtida para o sítio Boro é de -2,93 eV, enquanto para o sítio Nitrogênio é de -1,14 eV. Isso significa que o sítio Boro é o mais estável entre eles, por possuir uma energia de adsorção menor, de forma que o sítio Nitrogênio é considerado meta-estável, o que já foi relatado anteriormente na literatura<sup>37</sup>. Os valores dos parâmetros e ângulos de rede nos dois casos são idênticos, e bem próximos dos obtidos para o h-BN puro.

Foram calculadas as estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados para os dois sítios estáveis de adsorção observados, as quais podem ser visualizadas na figura 4.8.

Em ambos os casos, a adsorção da hidroxila provocou o surgimento de uma banda pouco ondulada, quase horizontal, semi-preenchida, que coincide com a Energia de Fermi.

Figura 4.7 – Estruturas obtidas após a otimização de geometria do sistema de h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida vista de cima (4.7a e 4.7c) e de frente (4.7b e 4.7d).



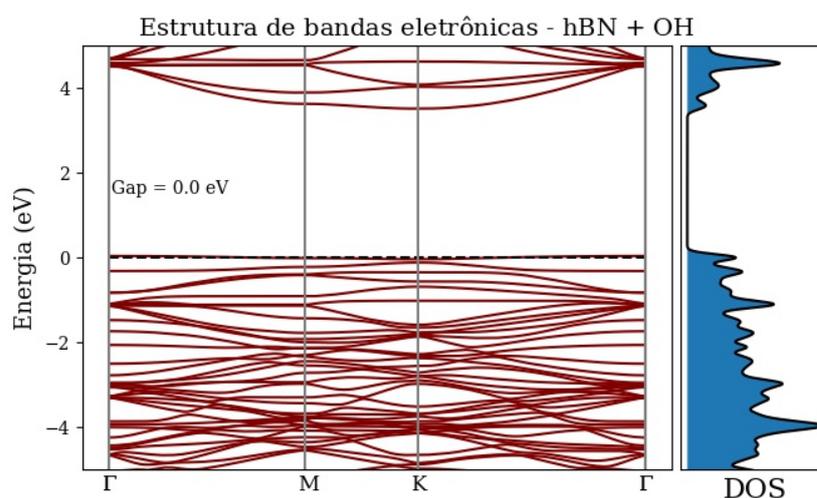
Isso ocorre pois a molécula de hidroxila adiciona ao sistema um único elétron, o que explica o caráter semi-preenchido da banda, cujo surgimento torna o gap de energia do sistema nulo, no entanto há um gap de 3,47 eV entre ela e as bandas de condução, no caso do sítio Boro. No caso do sítio Nitrogênio, o gap que surge também é formalmente nulo, mas a banda semi-preenchida emergente está mais próxima das bandas de condução, e possui um gap de 3,35 eV entre ela e as bandas de valência. O surgimento de uma banda semi-preenchida devido à adsorção de moléculas de hidroxila já foi relatado em estudos utilizando o formalismo DFT puro<sup>37</sup>, portanto os resultados obtidos para este caso estão de acordo com os esperados.

A adição de um único elétron no sistema também gera consequências nos orbitais de fronteira dos sistemas. Devido ao caráter semi-preenchido da banda emergente, o orbital HOMO é ocupado por apenas um elétron, e pode ser denotado por SOMO (sigla em inglês para orbital molecular individualmente ocupado). Desse modo, pode-se notar, ao analisar as figuras 4.9a e 4.9c, que o orbital HOMO dos sistemas é bem localizado no entorno da molécula de hidroxila. No sítio Boro é notável que os orbitais também se concentram nos átomos de nitrogênio, enquanto que no sítio Nitrogênio se concentram nos átomos de boro. Isso indica a tendência dos sistemas de acumular cargas no entorno do adsorbato, principalmente, mas também nos átomos – de nitrogênio, para o sítio Boro; e de boro, para o sítio Nitrogênio –. Já nos orbitais LUMO das duas configurações (figuras 4.9b e 4.9d) nota-se que, apesar de espalhado pela rede, também é bastante localizado, com

concentrações baixas, o que é um indicativo de uma baixa mobilidade eletrônica para o sistema.

Figura 4.8 – Estruturas de bandas eletrônicas (esquerda) e densidades de estados (direita) obtidas para os sistemas de h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida. A linha tracejada representa a Energia de Fermi.

(a) Sítio boro.



(b) Sítio nitrogênio.

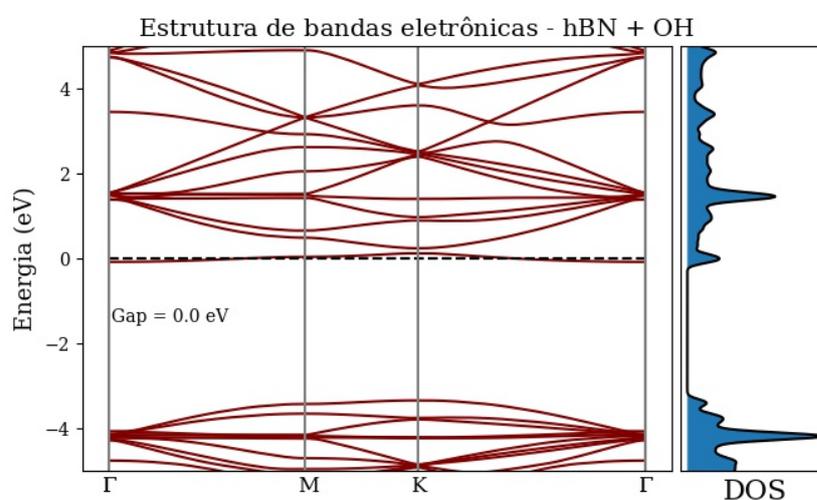
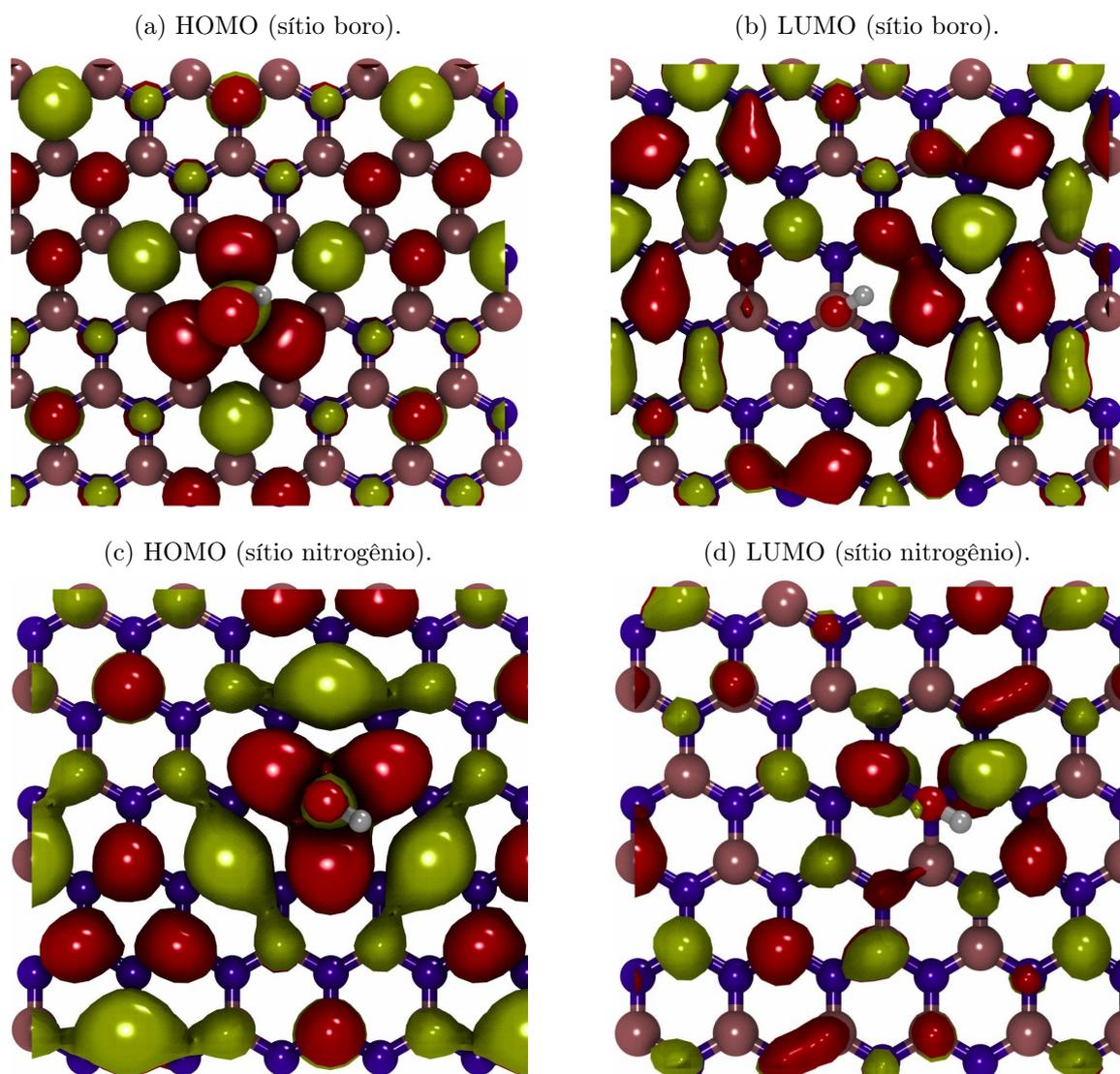


Figura 4.9 – Representação da contribuição real dos orbitais HOMO (4.9a e 4.9c) e LUMO (4.9b e 4.9d) para o h-BN com uma molécula de hidroxila adsorvida. Todas as isosuperfícies foram construídas com isovalores de 0,01.



## 5 Conclusões

A partir da análise e discussão dos resultados alcançados, é possível afirmar que através do formalismo DFTB – caracterizado como uma aproximação em segunda ordem do termo da energia do formalismo DFT –, é possível descrever de forma satisfatória o comportamento de sistemas de nitreto de boro hexagonal. A caracterização geométrica e eletrônica da estrutura pura do h-BN foi bem sucedida, fornecendo valores para os parâmetros de rede e distância de ligação dos átomos da rede com erros percentuais abaixo de 2%, em relação aos valores relatados na literatura. A análise da estrutura eletrônica demonstrou que, para o conjunto de parâmetros e protocolos utilizados nas simulações, o material é um isolante, como o esperado.

Foi possível demonstrar que, através da adsorção de heteroátomos e moléculas em baixas concentrações, é possível manipular propriedades estruturais e eletrônicas do material. As adsorções de um átomo de oxigênio e uma molécula de hidroxila induziram uma re-hibridização de orbitais atômicos na rede, através da alteração das posições dos átomos decorrente da formação de uma ligação química entre os adsorbatos e a folha de h-BN.

No caso da adsorção de oxigênio, foi observado apenas um sítio estável de adsorção, acima de uma ligação B-N. Neste contexto houve a formação de um anel triangular, caracterizado pela ligação entre o átomo de oxigênio com o de boro e o de nitrogênio ao mesmo tempo, promovendo uma hibridização  $sp^3$  na região, o que acarretou em mudanças nas distâncias de ligação no local. Além disso, foram observadas alterações na estrutura eletrônica do sistema, que apresentou uma redução de 0,25 eV no gap de energia, o que está de acordo com resultados obtidos através de cálculos *ab initio*.

Já no caso da hidroxila foram encontrados dois sítios estáveis de adsorção, um acima de um átomo de boro (nomeado sítio Boro) e outro acima de um átomo de nitrogênio (nomeado sítio Nitrogênio). Em ambos os casos ocorreram mudanças estruturais decorrentes da hibridização  $sp^3$  na região onde ocorre a adsorção, menos aparentes do que as obtidas na adsorção de oxigênio atômico, por se tratar de um adsorbato menos reativo. Através da determinação da energia de adsorção para os dois sítios, foi possível concluir que o sítio Boro é mais estável que o sítio Nitrogênio, o que está de acordo com a literatura. A estrutura eletrônica para os sistemas obtidos apresentou o surgimento de uma banda reta semi-preenchida, consequência do fato de a hidroxila fornecer apenas um elétron ao sistema. Desse modo, formalmente o gap nestes casos é nulo, mas apenas como resultado do caráter semi-preenchido da banda emergente. Foi verificado, no entanto, que, no caso do sítio Boro, existe um gap de energia entre a banda em questão e as bandas de condução,

de 3,45 eV; enquanto que para o sítio Nitrogênio há um gap entre a banda semi-preenchida e as bandas de valência, 3,35 eV. A análise qualitativa dos orbitais de fronteira sugere que os portadores de carga tendem a se acumular no entorno do adsorbato, em átomos de boro (no sítio Nitrogênio) e em átomos de nitrogênio (no sítio Boro).

O estudo dos sistemas propostos a partir da aproximação DFTB, implementada através do código *DFTB+*, forneceu resultados satisfatórios na previsão de suas propriedades eletrônicas, todos consistentes com os obtidos através da teoria DFT tradicional<sup>36, 37</sup>. Dessa forma, este trabalho demonstrou a validade do método DFTB para estudar as propriedades de sistemas nanoscópicos a partir de uma perspectiva quântica.

# Referências

- 1 JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 9, p. 1050–1074, 2018. ISSN 2190-4286. Citado na página 13.
- 2 INSTITUTION, T. R. *Michael Faraday's gold colloids*. Disponível em: <<https://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-gold-colloids>>. Citado na página 13.
- 3 Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, v. 330, n. 3, p. 377–445, jan. 1908. Citado na página 13.
- 4 IIJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, (London), v. 354, n. 6348, p. 56–58, 19. Citado na página 13.
- 5 KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, Springer Science and Business Media LLC, v. 318, n. 6042, p. 162–163, nov. 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/318162a0>>. Citado na página 13.
- 6 AMEEN, S. Introductory chapter: Prospects of nanostructured materials. In: *Nanostructures*. IntechOpen, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.90757>>. Citado na página 13.
- 7 DUIN, A. C. T. van et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, American Chemical Society (ACS), v. 105, n. 41, p. 9396–9409, set. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp004368u>>. Citado na página 14.
- 8 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>>. Citado na página 14.
- 9 PEREIRA, G. G. Monografia, *Propriedades Estruturais e Eletrônicas das Redes de Grafeno e Carbono Bifenileno*. 2018. 51 p. Citado 3 vezes nas páginas 14, 18 e 24.
- 10 ARADI, B.; HOURAHINE, B.; FRAUENHEIM, T. DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method. *The journal of physical chemistry. A*, v. 111, p. 5678–84, 08 2007. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 24.
- 11 COOPER, D. R. et al. Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, Hindawi Limited, v. 2012, p. 1–56, abr. 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.5402/2012/501686>>. Citado na página 14.
- 12 PEIXOTO, R. d. O. *Estudo de propriedades vibracionais em sistema de baixa dimensionalidade*. Rio Claro: Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 13 PERIM, E. et al. Inorganic graphenylene: A porous two-dimensional material with tunable band gap. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical

- Society (ACS), v. 118, n. 41, p. 23670–23674, out. 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp502119y>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- 14 MATOS, M. J. de S. *Estudo teórico das propriedades de nitreto de boro hexagonal e grafeno*. Tese (Doutorado) — UFMG, <http://hdl.handle.net/1843/BUBD-9WJHZ5>, jun 2014. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 18.
- 15 WITHERS, F.; DUBOIS, M.; SAVCHENKO, A. K. Electron properties of fluorinated single-layer graphene transistors. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 82, n. 7, ago. 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.82.073403>>. Citado na página 15.
- 16 YIN, J. et al. Boron nitride nanostructures: Fabrication, functionalization and applications. *Small*, Wiley, v. 12, n. 22, p. 2942–2968, abr. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smll.201600053>>. Citado na página 16.
- 17 WANG, J.; MA, F.; SUN, M. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 27, p. 16801–16822, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7ra00260b>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 28.
- 18 LIU, L.; FENG, Y. P.; SHEN, Z. X. Structural and electronic properties of h-BN. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 68, n. 10, set. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.68.104102>>. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 28.
- 19 OOI, N. et al. Electronic structure and bonding in hexagonal boron nitride. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 1, p. 97–115, dez. 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/1/007>>. Citado na página 16.
- 20 TOPSAKAL, M.; AKTÜRK, E.; CIRACI, S. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 79, n. 11, mar. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.79.115442>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 27 e 28.
- 21 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, v. 14, p. 33–38, 1996. Citado na página 17.
- 22 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>>. Citado na página 18.
- 23 JÚNIOR, R. B. Monografia, *Estudo do efeito da hidrogenação sobre as propriedades eletrônicas e vibracionais do grafenileno*. 2021. 67 p. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 25.
- 24 SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 94, n. 6, p. 1498–1524, jun. 1954. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.94.1498>>. Citado na página 18.
- 25 FABRIS, G. d. S. L. *Simulação atômica de sistema em nanoescala*. Rio Claro: Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 23.

- 26 OLIVEIRA, A. F. et al. Density-functional based tight-binding: an approximate DFT method. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, FapUNIFESP (SciELO), v. 20, n. 7, p. 1193–1205, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s0103-50532009000700002>>. Citado na página 18.
- 27 KOSKINEN, P.; MÄKINEN, V. Density-functional tight-binding for beginners. *Computational Materials Science*, Elsevier BV, v. 47, n. 1, p. 237–253, nov. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.07.013>>. Citado na página 18.
- 28 LARSEN, A. H. et al. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 27, p. 273002, jun. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa680e>>. Citado na página 24.
- 29 HOURAHINE, B. et al. DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 152, n. 12, p. 124101, mar. 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5143190>>. Citado na página 24.
- 30 FRENZEL, J. et al. *Frenzel, J.; Oliveira, A. F.; Jardillier, N.; Heine, T.; Seifert, G. Semi-relativistic, self-consistent charge Slater-Koster tables for density-functional based tight-binding (DFTB) for materials science simulations; TU-Dresden: Dresden, 2004–2009. see: www.dftb.org http://www.dftb.org/parameters/download/matsci/*. 2009. Citado na página 24.
- 31 HESTENES, M.; STIEFEL, E. Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, National Institute of Standards and Technology (NIST), v. 49, n. 6, p. 409, dez. 1952. Disponível em: <<https://doi.org/10.6028/jres.049.044>>. Citado na página 25.
- 32 PACK, J. D.; MONKHORST, H. J. "special points for brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 16, n. 4, p. 1748–1749, ago. 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.16.1748>>. Citado na página 25.
- 33 NIEHAUS, T. A. et al. Towards a simplified description of thermoelectric materials: accuracy of approximate density functional theory for phonon dispersions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 31, n. 39, p. 395901, jul. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab2e34>>. Citado na página 27.
- 34 LIU, K. et al. Effect of oxygen atoms adsorption and doping on hexagonal boron nitride. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier BV, v. 135, p. 114977, jan. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physe.2021.114977>>. Citado 3 vezes nas páginas 28, 30 e 31.
- 35 CASSABOIS, G.; VALVIN, P.; GIL, B. Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor. *Nature Photonics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 10, n. 4, p. 262–266, jan. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>>. Citado na página 28.
- 36 ZHAO, Y. et al. Oxidation of a two-dimensional hexagonal boron nitride monolayer: a first-principles study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry

(RSC), v. 14, n. 16, p. 5545, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c2cp40081b>>. Citado 3 vezes nas páginas 30, 31 e 38.

37 WANG, H. mei et al. Stability and properties of the two-dimensional hexagonal boron nitride monolayer functionalized by hydroxyl (OH) radicals: a theoretical study. *Journal of Molecular Modeling*, Springer Science and Business Media LLC, v. 19, n. 12, p. 5143–5152, out. 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00894-013-2013-7>>. Citado 3 vezes nas páginas 33, 34 e 38.

38 GROSJEAN, B. et al. Chemisorption of hydroxide on 2d materials from DFT calculations: Graphene versus hexagonal boron nitride. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 22, p. 4695–4700, nov. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02248>>. Citado na página 33.