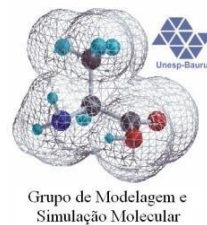




UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA



“JULIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Guilherme da Silva Lopes Fabris

**Modelagem e Simulação Computacional de Superfícies e Nanotubos Porosos de
Carbono, Nitreto de Boro, Silício e Óxido de Zinco**

Bauru

2019

Guilherme da Silva Lopes Fabris

**Modelagem e Simulação Computacional de Superfícies e Nanotubos Porosos de
Carbono, Nitreto de Boro, Silício e Óxido de Zinco**

Defesa de Tese para obtenção do título de Doutor à
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” - Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais, área de concentração
Modelagem e Simulação de Materiais sob a
orientação do Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano.

Bauru

2019

Fabris, Guilherme da Silva Lopes.
Modelagem e Simulação Computacional de Superfícies
e Nanotubos Porosos de Carbono, Nitreto de Boro,
Silício e Óxido de Zinco / Guilherme da Silva Lopes
Fabris, 2019
161 f. : il.

Orientador: Julio Ricardo Sambrano

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE GUILHERME DA SILVA LOPES FABRIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de julho do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro do Departamento de Matemática da Faculdade de Ciências (Unesp/Bauru), reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO - Orientador(a) do(a) Departamento de Matemática / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física - USP/São Carlos, Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS do(a) IGCE / UNESP/Rio Claro (SP), Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de GUILHERME DA SILVA LOPES FABRIS, intitulada **Modelagem e Simulação Computacional de Nanotubos Porosos de Carbono e Semicondutores Inorgânicos**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JULIO RICARDO SAMBRANO

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO

Prof. Dr. RICARDO PAUPITZ BARBOSA DOS SANTOS

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

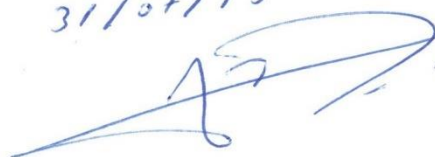
Proposta de alteração do título

A comissão examinadora propõe a alteração do título do trabalho do aluno:
Guilherme da Silva Lopes Fabris

DE: "Modelagem e Simulação Computacional de Nanotubos Porosos de Carbono e Semicondutores Inorgânicos"

PARA: modelagem e Simulação
Computacional de Super-
fícies e nanotubos porosos
de Carbono, Nitreto de Boro,
Silício e Óxido de Zinco.

Em nome da
COMISSÃO EXAMINADORA
31/04/19



*Dedico este trabalho ao amor da minha vida
Karla Gabriella, aos meus pais Armando e
Eliana, a minha irmã Yasmin, e aos meus
avós, em especial à Benedito (in memoriam) e
Elvira (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar, iluminar e dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não me abalar com as intempéries.

Agradeço aos meus Pais e irmã, que sempre me motivaram a continuar com os estudos e trabalhos, entenderam as minhas faltas e poucas visitas, pelo amor, carinho e apoio incondicional.

Ao Prof. Dr. Julio Ricardo Sambrano por ser meu guia durante este período de doutoramento, amigo e conselheiro. Agradeço por ter abraçado minhas ideias e me instigado a sempre ir além.

À minha noiva, o amor da minha vida, Karla Gabriella da Mota Fernandes, que desde sempre me transborda com muito amor e carinho, me incentiva, apoia e enfrenta todos os desafios ao meu lado. Sou infinitamente grato por ter alguém tão incrível e maravilhoso ao meu lado. Sem você, nada disso seria possível.

Aos meus colegas do Grupo de Modelagem e Simulação Molecular: Naiara Marana, Thiago Marinho, Mateus Ferrer, Prescila e José Artigas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos nos primeiros meses de doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos durante todo o resto do período de doutoramento.

“If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants.”

Isaac Newton

FABRIS, G. S. L. Modelagem e Simulação Computacional de Superfícies e Nanotubos Porosos de Carbono, Nitreto de Boro, Silício e Óxido de Zinco. 2019. 161f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

RESUMO: A modelagem e simulação computacional tem se mostrado como uma ferramenta extremamente útil na pesquisa de novos materiais, pois além de auxiliar e confirmar resultados experimentais, também pode prever e propor novas estruturas. Entre os materiais mais estudados atualmente, podemos destacar o grafeno, que detém ótimas propriedades eletrônicas e mecânicas, com o crescimento do interesse em materiais bidimensionais, foi comprovada a existência de análogos inorgânicos ao grafeno, como por exemplo, o nitreto de boro hexagonal (g-hBN), siliceno(g-Si) e óxido de zinco(g-ZnO); esse leque de estruturas diferentes abriram diversas possibilidades de aplicações, que abrangem desde o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos até a biomedicina. A criação de defeitos estruturais (poros) na estrutura pode auxiliar na modulação das propriedades eletrônicas de certos materiais, as quais podem ter formas organizadas e periódicas. Deste modo, esta tese teve como objetivo a modelagem e simulação computacional de superfícies e nanotubos porosos de carbono, nitreto de boro, silício e óxido de zinco, sendo os três últimos propostos pela primeira vez na literatura, aplicando técnicas de modelagem computacional a estruturas cristalinas, tais como a escolha das funções de base e funcionais, otimização da estrutura e de suas propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais. Estas simulações foram executadas aplicando-se a Teoria do Funcional da Densidade combinadas com o funcional híbrido B3LYP e funções de base *all-elétron*. Inicialmente descrevemos quatro superfícies porosas, o grafeno poroso (PG), grafenileno (GP), nitreto de boro poroso (PBN) e grafenileno inorgânico do tipo BN (IGP-BN), onde observamos que a existência de poros não afeta de forma significativa a sua resistência a deformação, no entanto, ao se hidrogenar a superfície do grafeno, é possível obter o PG que tem um band gap $\sim 3,7$ eV, e se desidrogenar a estrutura há uma interconversão espontânea para o GP que possui um band gap de $\sim 0,7$ eV. Também foram modeladas estruturas porosas derivadas do g-Si, as quais verificamos que a presença do hidrogênio também cria um band gap de $\sim 1,4$ eV, e após sua interconversão para o silicenileno, as propriedades eletrônicas oriundas do g-Si são preservadas, tendo um band gap de ~ 74 meV. Nanotubos porosos de carbono (PGNTs e GPNTs) e nitreto de boro (PBNNTs e IGP-BNNTs) foram modelados, e suas propriedades também foram analisadas, onde verificamos que a aplicação de uma força de estiramento traz um grande aumento na resposta piezoelétrica dos PBNNTs do tipo zigzag, indicando possíveis aplicações como

nanosensor e em dispositivos eletromecânicos. Superfícies e nanotubos porosos de óxido de zinco (PZnO/PZnONTs e IGP-ZnO/IGP-ZnONTs) também foram simulados, onde verificamos que o IGP-ZnO tem maior estabilidade quando comparada ao PZnO, no entanto ambas são menos estáveis que o g-ZnO; foi observado também o mesmo comportamento de interconversão entre ambas estruturas; além de identificar a presença de interações de van der Waals $\text{Zn-H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}\text{-O}$, que indicam ser importantes para manter a estrutura do PZnO estável. Já os nanotubos de PZnONTs e de IGP-ZnONTs convergiram suas propriedades eletrônicas para as suas respectivas superfícies porosas geradoras. Os PZnONTs apresentaram uma resposta piezoelétrica cerca de sete vezes maior que o PZnO, e também foram identificados comportamentos anômalos em nanotubos ultrafinos, em especial, o IGP-ZnO(2,0), o qual denominamos como nanofio de $(\text{ZnO})_{12}$, que ao invés de manter uma forma tubular, distorceu-se tomando a forma de um nanofio composto por dois fulerenos (do tipo C_{24}) rotacionados entre si em 90° , com propriedades estruturais similares ao fulereno $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$.

Palavras-chave: superfícies porosas, nanotubos porosos, grafeno, BN, siliceno, ZnO, DFT

FABRIS, G. S. L. Computational simulation and modeling of porous nanotubes of carbon and inorganic semiconductors. 2019. 161p. Thesis (Doctor in Material Science) - UNESP, Bauru, 2019.

ABSTRACT: Computational simulations and modeling has been shown to be an extremely useful tool in the research of new materials, since in addition to helping and confirming experimental results, it can also predict and propose new structures. Among the most studied materials today, graphene can be highlighted, which has excellent electronic and mechanical properties, with the growing interest in two-dimensional materials, it has proven the existence of inorganic analogues to the graphene, as for example, the hexagonal boron nitride (g-hBN), silicene (g-Si) and zinc oxide (g-ZnO); this range of structures have opened several possibilities of applications, ranging from the development of electronic devices to biomedicine. The creation of structural defects (pore) in the structure can help to modulate the electronic properties of certain materials, which can have organized and periodic forms. The aim of this thesis was the computational simulation and modeling of porous surfaces and nanotubes of carbon, boron nitride, silicon and zinc oxide, being the last three proposed for the first time in the literature, applying computational modeling techniques to crystalline structures, such as the choice of basis set and functional, optimization of the structure and its structural, electronic, mechanic and vibrational properties. These simulations were performed by applying the Density Functional Theory combined with the B3LYP hybrid function and all-electron basis set functions. Initially we describe four porous surfaces, the porous graphene (PG), graphenylene (GP), porous boron nitride (PBN) and inorganic graphenylene (IGP-BN), where we observed that the existence of pores do not affect significantly the its resistance to deformation, however hydrogenating the surface of graphene, it is possible to obtain the PG that has a band gap ~ 3.7 eV, and dehydrogenating the structure there is a spontaneous interconversion to the GP having a band gap of ~ 0.7 eV. Also, porous structures derived from g-Si were modeled, which was verified that the presence of hydrogen also creates a band gap of ~ 1.4 eV, and after its interconversion to silicenylenylene, the electronic properties originating from g-Si are preserved, having a band gap of ~ 74 meV. Porous carbon nanotubes (PGNTs and GPNTs) and hBN (PBNNTs and IGP-BNNTs) were simulated, and their properties were also analyzed, where we observed that the application of a strain brings a great improvement in the piezoelectric response of the zigzag PBNNTs, indicating possible applications such as nanosensor and electromechanical devices. We also studied the porous surfaces and nanotubes (PZnO/PZnONTs and IGP-ZnO/IGP-ZnONTs), where we verified

that the IGP-ZnO has greater stability when compared to PZnO, however, both are less stable than g-ZnO; we also observed the same interconversion behavior between the two structures and the presence of $\text{Zn-H}^{\delta-}\cdots\text{H}^{\delta+}\text{-O}$ van der Waals interaction, which indicate that they are important to keep the PZnO structure stable. The PZnONTs and IGP-ZnONTs nanotubes converged their electronic properties to their respective porous surfaces. The PZnONTs presented a seven times higher piezoelectric response than PZnO, and an anomalous behavior was also observed in ultrathin nanotubes, in particular IGP-ZnO(2.0), which we call $(\text{ZnO})_{12}$ nanowire, which instead of maintaining a tubular shape, has distorted into the shape of a nanowire composed of two fullerenes (C_{24} type) rotated with respect to each other by 90° , with structural properties similar to fullerene $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$.

Keywords: porous surfaces, porous nanotubes, graphene, BN, silicene, ZnO, DFT

Lista de Figuras

Capítulos 1, 2, 3 e 7

Figura 1: Morfologias dos alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: fulereno, nanotubo e grafite. (GEIM; NOVOSELOV, 2007).....	27
Figura 2: Representação gráfica das 14 redes de Bravais, onde P é primitiva, F é face centrada, I é corpo centrado, C é base centrada, R é romboédrico e T é triclinico. Fonte: adaptado de http://www.globalsino.com/EM/page4546.html	45
Figura 3: Primeira Zona de Brillouin para estruturas com células unitárias hexagonais. Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).....	47
Figura 4: Representação dos níveis de energia ou orbitais moleculares partindo (da esquerda para a direita) de uma molécula diatômica ao Bulk. E_{gap} é a energia de band gap, BC a banda de condução, BV a banda de valência e QD é quantum dot (do inglês, pontos quânticos).	48
Figura 5: Esquema representativo de materiais condutores, semicondutores e isolantes em função das bandas de energia à 0K, em que BV refere-se à Banda de Valência e, BC à banda de condução. A parte sombreada refere-se à região ocupada por elétrons.....	49
Figura 6: Estrutura de bandas do grafeno.....	49
Figura 7: Densidade de estados (DOS) projetada sobre os átomos de carbono no grafeno.	50
Figura 8 Fluxograma das etapas realizadas na modelagem da presente tese.	58
Figura 9: Modelo para construção de nanotubos do tipo armchair (n,n), zigzag (n,0) e quiral (n,m). A área hachurada indica a superfície a ser enrolada para se obter o nanotubo quiral (6,3).....	61
Figura 10: Superfície de óxido de zinco do tipo grafeno (g-ZnO).	116
Figura 11: Superfície de óxido de zinco poroso (PZnO).	116
Figura 12: Superfície de óxido de zinco do tipo grafenileno inorgânico (IGP-ZnO).	117
Figura 13: Laplaciano da densidade eletrônica, BCPs (representados pelos pontos pretos) e a trajetória da densidade de carga (linhas vermelhas) para as superfícies (a) PZnO e (b) IGP-ZnO. As linhas tracejadas em azul indicam as ligações entre os átomos.	119
Figura 14: Estrutura de bandas e densidade de estados das superfícies de (a) PZnO e (b) IGP-ZnO.	120
Figura 15: Espectro Raman do PZnO e IGP-ZnO.	122
Figura 16: Superfície de (a) d-PZnO, (b) d-PZnO no processo de interconversão e (c) IGP-ZnO.	124

Figura 17: Energia de strain (eV/átomo) em função do diâmetro (Å) para: a) PZnONTs e b) IGP-ZnONTs.	126
Figura 18: Energia do band gap (eV) em função do diâmetro (Å) para: a) PZnONTs e b) IGP-ZnONTs. A linha tracejada em azul representa o band gap da superfície de PZnO e IGP-ZnO.	130
Figura 19: Estrutura de bandas e densidade de estados para os: a) PZnONT (6,6) e b) PZnONT (6,0).....	131
Figura 20: Estrutura de bandas e densidade de estados para os: a) IGP-ZnONT (6,6) e b) IGP-ZnONT (6,0).....	131
Figura 21: Estrutura do IGP-ZnONT (2,0) antes e depois da otimização. Sua célula unitária é composta pelo equivalente a dois fulerenos rotacionados $Zn_{12}O_{12}$ e $O_{12}Zn_{12}$. Os traçados em azul foram feitos para facilitar a visualização das dimensões da estrutura.	135
Figura 22: Estrutura de bandas e densidade de estados para o nanofio $(ZnO)_{12}$	136
Figura 23: Espectro Raman do nanofio $(ZnO)_{12}$ e do fulereno $Zn_{12}O_{12}$	137
Figura 24: Modos vibracionais Raman ativos principais do nanofio $(ZnO)_{12}$	138

Capítulo 4 – “Theoretical Study of Porous Surfaces Derived from Graphene and Boron Nitride”

Figure 1: Side and top view of porous single-layer unit cell of (a) PG, (b) GP, (c) PBN, and (d) IGP-BN, with atom labels also indicated.....	68
Figure 2: Band structure and density of states of (a) PG and (b) GP.	70
Figure 3: Band structure and density of states of (a) PBN and (b) IGP-BN.....	70
Figure 4: Vibrational Raman spectra of (a) graphene (this work and Experimental), GP, and PG; (b) hBN (this work and Experimental), IGP-BN, and PBN.....	71
Figure 5: Laplacian of electron density, BCPs (represented by the black dots), and trajectory of charge density (red lines) for (a) PG, (b) GP, (c) PBN, and (d) IGP-BN surfaces.	72
Figure S1: Structural rearrangement representation of PG without hydrogen to GP in perspective view. The blue arrows represent the rotation direction of the rings and the red	

dashed lines indicate the location of the bonds formed in the rearrangement.....	82
Figure S2: Laplacian of electron density, BCPs (represented by the black dots), and trajectory of charge density (red lines) for a benzene molecule.....	83

Capítulo 5 – “Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study”

Figure 1: Side and top view of nanoporous single-layer unit cell of (a) Silicene, (b) PS and (c) SC, with atom labels also indicated.....	88
Figure 2: Band structure and total and projected density of states of (a) silicene, (b) PS and (c) SC.....	91
Figure 3: Vibrational Raman spectra of silicene, PS, and SC structures.....	91

Capítulo 6 – “Piezoelectric response of Porous nanotubes derived from hexagonal boron nitride under strain influence”

Figure 1: Generic scheme for porous nanotube construction: a) from porous boron nitride surface forming porous boron nitride nanotubes with armchair (n,n) and zigzag (n,0) symmetries; b) from porous inorganic graphenylene surface forming inorganic graphenylene nanotubes with armchair (n,n) and zigzag (n,0) symmetries.....	98
Figure 2: Strain energy (eV/atom) as a function of the diameter ($\text{\AA}$) for: a) PBNNTs, b) IGP-BNNTs, c) PGNTs and d) GPNTs.	99
Figure 3: Band gap energy (eV) as a function of the diameter ($\text{\AA}$) for (a) PBNNTs, (b) IGP-BNNTs, (c) PGNTs and (d) GPNTs.	99
Figure 4: Band structure and DOS of (a) (10,10) PBNNT and (b) (10,0) PBNNT.	100
Figure 5: Band structure and DOS of (a) (10,10) IGP-BNNT and (b) (10,0) IGP-BNNT.....	100

Figure 6: The uniaxial strain influence on the piezoelectric response and electron density at the BCP for (3,0) PBNNT.	103
Figure S1: Side view of porous nanotubes with the inter-ring and intra-ring highlighted with dashed lines: a) PBNNT and b) IGP-BNNT.	107
Figure S2: Band structure and DOS of (a) (10,10) PGNT and (b) (10,0) PGNT.	110
Figure S3: Band structure and DOS of (a) (10,10) GPNT and (b) (10,0) GPNT.	111
Figure S4: The uniaxial strain influence on the piezoelectric response and laplacian of the electron density at the BCP of an (3,0) PBNNT.	112
Figure S5: The uniaxial strain influence on the piezoelectric response and bond degree at the BCP of an (3,0) PBNNT.	113

Lista de Tabelas

Capítulo 4 – “Theoretical Study of Porous Surfaces Derived from Graphene and Boron Nitride”

Table 1: Elastic constants C_{11} and C_{12} (GPa), Young’s modulus (Y , GPa), and Poisson coefficients (ν).....	69
Table 2: Topological properties of porous surfaces measured at the BCPs: Laplacian of electron density ($\nabla^2\rho(r)$), $ V /G$ ratio, bond degree ($H/\rho(r)$), ellipticity (ϵ), and bond type. The “cov”, “T”, and “vdW” labels denote covalent, transitory and van der Waals bond (interactions) types, respectively.	71
Table S1: Vibrational modes of PG and GP. Mode, frequency (cm^{-1}) and irreducible representation.	76
Table S2: Vibrational modes of PBN and IGP-BN. Mode, frequency (cm^{-1}) and irreducible representation.	77
Table S3: Cell parameters ($\text{\AA}$) and band gap energy (E_g , eV) of bulk graphite and hBN, with corresponding difference (%) from the experimental values shown in parentheses.....	78
Table S4: Cell parameters ($\text{\AA}$) and band gap energy (E_g , eV) of graphene and its inorganic analogue single-layer hBN, with differences (%) from the experimental values shown in parentheses.	78
Table S5: Lattice parameters (a , b , $\text{\AA}$), space group, and internal atom coordinates of porous single-layers.	79
Table S6: Cell parameters (a , b , $\text{\AA}$), bond length ($\text{\AA}$), bond angles (degree) and dihedral angles (degree) of porous single-layers.	79
Table S7: Bader charges (a. u.) and atomic volumes (bohr^3), for PG, GP, PBN and IGP-BN single-layers. ...	80
Table S8: Topological properties of porous surfaces at the bond critical point (BCP): A(B)-BCP distance (d_{BCP-A} , d_{BCP-B} , $\text{\AA}$), charge density ($\rho(r)$), laplacian of electron density ($\nabla^2\rho(r)$), $ V /G$ ratio, bond degree ($H/\rho(r)$), ellipticity (ϵ) and bond type. The cov, transit and vdW notation refers to covalent, transition and van der Waals bond type or interaction.....	81

Capítulo 5 – “Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study”

Table 1: Cell parameter ($\text{\AA}$), band gap energy (eV) and buckling Δ ($\text{\AA}$) of diamond silicon and silicene with their respective difference (%) from the experimental/theoretical values (in parenthesis).	89
Table 2: Cell parameters ($\text{\AA}$), buckling Δ ($\text{\AA}$), bond length ($\text{\AA}$), overlap population (in parenthesis) ($m e $) and angles (deg) of PS and SC.	89
Table 3: Elastic constants C_{11} and C_{12} (GPa), Young’s modulus (Y , GPa), and Poisson’s ratio (ν).	90
Table S1: Lattice parameters (a , b , $\text{\AA}$), space group, and internal atom coordinates of conventional cell of porous single-layers.	95

Capítulo 6 – “Piezoelectric response of Porous nanotubes derived from hexagonal boron nitride under strain influence”

Table 1: Elastic constant (C_{11} , GPa) of armchair (n,n) and zigzag (n,0) porous nanotubes.	102
Table 2: Piezoelectric constant and topological analysis of (3,0) PBNNTs and (3,0) IGP-BNNTs at the bond critical point (BCP): B(N)-BCP distance ($d_{\text{BCP-B}}$, $d_{\text{BCP-N}}$, $\text{\AA}$), charge density ($\rho(r)$), laplacian of electron density ($\nabla^2\rho(r)$), $ V /G$ ratio, bond degree ($H/\rho(r)$), ellipticity (ϵ) and bond type. The cov, trans and inter notation refers to covalent, transition and interaction bond type.	102
Table S1: PGNTs and GPNTs (in parenthesis) structural and electronic data: Number of atoms in the nanotube unit cell (n_{NT}), nanotube diameter (D , $\text{\AA}$), nanotube length ($ L $, $\text{\AA}$), band gap energy (E_{gap} , eV) and strain energy (E_{strain} , eV/atom).....	108
Table S2: PBNNTs and IGP-BNNTs (in parenthesis) structural and electronic data: Number of atoms in the nanotube unit cell (n_{NT}), nanotube diameter (D , $\text{\AA}$), nanotube length ($ L $, $\text{\AA}$), band gap energy (E_{gap} , eV) and strain energy (E_{strain} , eV/atom).	109

Capítulo 7 – “Resultados e discussões”

Tabela 1: Constante elástica (C_{ij} , GPa), Módulo de Young (Y , GPa), Coeficiente de Poisson (ν) e constantes piezoelétricas (e_{ij} , C/m ²) do g-ZnO, PZnO e IGP-ZnO.	121
---	-----

Tabela 3: Número de átomos (n_{NT}), o diâmetro (D , Å) e comprimento (L , Å) do nanotubo otimizado, energia de <i>band gap</i> (E_{gap} , eV) e energia de strain (E_{strain} , eV) para os PZnONTs.	127
Tabela 4: Número de átomos (n_{NT}), o diâmetro (D , Å) e comprimento (L , Å) do nanotubo otimizado, energia de <i>band gap</i> (E_{gap} , eV) e energia de strain (E_{strain} , eV) para os IGP-ZnONTs.	128
Tabela 5: Constante elástica (C_{11} , GPa) dos nanotubos porosos armchair (n,n) e zigzag ($n,0$).	133
Tabela 6: Distâncias de ligação no cubo (c_1 e c_2 , Å), no quadrado (q_1 e q_2 , Å) e no hexágono (h_1 , Å) dos nanofios.	135

Lista de Abreviaturas e Siglas

B3LYP: Funcional híbrido (Becke, 3 parâmetros; Lee-Yang-Parr)

BC: Banda de condução

Bulk: Seio da matéria condensada, onde não há efeitos de borda

BN: Nitreto de boro

BV: Banda de valência

BZ: *Brillouin Zone* (Zona de Brillouin)

CGTO: *Contracted GTO* (GTO contraída)

CP: *Critical Point* (Ponto Crítico)

DFT: *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

DOS: Densidades de estados (*density of states*)

d-PZnO: *de-hydrogenated Porous zinc oxide* (Óxido de zinco poroso dehidrogenado)

DZVP: *Double zeta valence with polarization*

E_{gap}: Energia do *band gap* (*band gap energy*)

E_{strain}: energia de deformação (*strain energy*)

GaN: Nitreto de Gálio

GGA: *Generalized Gradient Approximation* (Aproximação do Gradiente Generalizado)

GP: *Graphenylene* (Grafenileno)

GPNT: *Graphenylene nanotubes* (Nanotubos de grafenileno)

GTO: *Gaussian-Type Orbitals* (Orbitais do tipo Gaussiana)

HF: Hartree-Fock

IGP-BN: *Inorganic graphenylene-like boron nitride* (Grafenileno inorgânico do tipo nitreto de boro)

IGP-BNNT: *Inorganic graphenylene-like boron nitride* (Nanotubo de grafenileno inorgânico do tipo nitreto de boro)

IGP-ZnO: *Inorganic graphenylene-like zinc oxide* (Grafenileno inorgânico do tipo óxido de zinco)

IGP-ZnONT: *Inorganic graphenylene-like zinc oxide* (Nanotubo de grafenileno inorgânico do tipo óxido de zinco)

KS: Kohn e Sham

LCAO: *Linear Combination of Atomic Orbitals* (Combinação Linear de Orbitais Atômicos)

LDA: *Local Density Approximation* (Aproximação da Densidade Local)

LSDA: *Local Spin-Density Approximation* (Aproximação Spin-Densidade Local)

NT: nanotubo

OA: Orbitais atômicos

PBE: Funcional GGA (*Perdew-Becke-Ernzerhof*)

PBN: *Porous boron nitride* (Nitreto de boro poroso)

PBNNT: *Porous boron nitride nanotubes* (Nanotubo de nitreto de boro poroso)

PC: Ponto crítico

PG: *Porous graphene* (Grafeno poroso)

PGNT: *Porous graphene nanotubes* (Nanotubos de grafeno poroso)

PS: *Porous silicene* (Siliceno poroso)

PZnO: *Porous zinc oxide* (Óxido de zinco poroso)

PZnONT: *Porous zinc oxide nanotubes* (Nanotubo de óxido de zinco poroso)

QTAIM: Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (*quantum theory of atoms in molecules*)

SC: *Silicenylen* (Silicenileno)

SCF: *Self consistent field* (Campo auto-consistente)

STO: *Slater-Type Orbitals* (Orbitais do tipo Slater)

TZVP: *Triple zeta valence polarization*

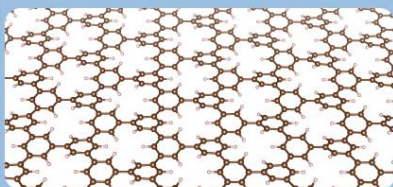
ZnO: Óxido de Zinco

SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução e Objetivos.....	24
1. Introdução	25
2. Objetivos Gerais e Específicos	32
Capítulo 2: Fundamentação Teórica.....	33
1. Química Computacional	34
1.1 Introdução a Física Quântica	34
1.2 A Equação de Schrödinger	36
2. Fundamentos da Física do Estado Sólido	44
2.1 Estruturas Cristalinas	44
2.2 Rede recíproca e Zona de Brillouin.....	46
2.3 Teoria de bandas	47
2.4 Densidades de Estados	50
2.5 Constantes Elásticas.....	51
2.6 Constantes Piezoelétricas	53
2.7 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas e Cristais	54
Capítulo 3: Modelo e Método.....	57
1. Delineamento da tese.....	58
2. Metodologia Computacional.....	59
3. Modelagem dos Nanotubos	60
Capítulos 4-6: Artigos Publicados.....	64
Capítulo 4: “ <i>Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride</i> ” - Journal of Solid State Chemistry	65
Capítulo 5: “ <i>Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study</i> ” - <i>Theoretical Chemistry Accounts</i>	84
Capítulo 6: “ <i>Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence</i> ” - ACS Omega	96
Capítulo 7: Resultados e Discussão.....	114

1.	Superfícies porosas de ZnO	115
1.1	Modelo das superfícies porosas	115
1.2	Resultados e discussão	117
2.	Nanotubos porosos de ZnO.....	125
2.1	Sistema modelado	125
2.2	Resultados e discussão	125
3.	Efeitos anômalos de nanotubos ultrafinos	134
3.1	Propriedades estruturais.....	134
3.2	Propriedades eletrônicas	136
3.3	Análise vibracional	137
4.	Conclusão.....	139
Capítulo 8: Considerações Finais e Perspectivas		141
Bibliografia		145
Apêndice A: Funções de Base		155
Zinco: 86-411d31G.....		155
Oxigênio: 6-2111d1G		155
Nitrogênio: TZVP.....		155
Boro: TZVP.....		156
Silício: 86-311G**		156
Hidrogênio: 5-11G*		156
Hidrogênio: TZVP		156
Anexo I: Produção Científica no período 2015-2019.....		157
Artigos publicados		157
Artigos submetidos		157
Participação em congressos e reuniões científicas		158
Anexo II: Copyrights dos Artigos		160

Capítulo 1: Introdução e Objetivos



$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi$$



Neste capítulo serão abordados as estruturas e propriedades de superfícies e nanotubos de carbono, nitreto de boro, silício e óxido de zinco, assim como uma revisão da literatura sobre as superfícies e nanotubos porosos. Ao final, os objetivos gerais e específicos desta tese são apresentados.

1. Introdução

A necessidade de desenvolver novos materiais sempre esteve intrinsecamente ligada à evolução da humanidade e suas necessidades temporais, com isso criaram-se novas fontes e modelos econômicos, além de trazer benefícios à toda sociedade. Nesse âmbito podemos dizer que a Ciência dos Materiais nos acompanha desde os tempos mais remotos, e segue se desenvolvendo progressivamente para transpor as dificuldades.

Com o advento dos avanços tecnológicos trazidos por essa contínua necessidade de evolução e obtenção de materiais mais eficientes, o uso de sistemas computacionais tem se tornado frequente para se modelar estruturas cristalinas devido a evolução da capacidade de processamento, e do desenvolvimento de métodos computacionais aplicados à Ciência dos Materiais, o que chamamos hoje de modelagem e simulação computacional, podendo ser baseados em teorias clássicas ou quânticas.

A modelagem e a simulação computacional é uma ferramenta de extrema importância que além de auxiliar e confirmar resultados obtidos por pesquisas do ponto de vista experimental, pode também prever e propor novas estruturas com características e propriedades ainda pouco estudadas, ou até mesmo desconhecidas. Essa vertente está inserida em uma linha de pesquisa multidisciplinar que têm contribuído e auxiliado para o aprimoramento e desenvolvimento tecnológico de diversas áreas das Ciências, como é o caso da Ciência e Tecnologia de Materiais.

Entre diversas descobertas incríveis ao longo da história, podemos destacar o ano de 2004, onde Andre Geim e Konstantin Novoselov (NOVOSELOV et al., 2004) descobriram um novo material constituído de uma única camada de átomos de carbono fortemente ligados entre si, que forma uma rede hexagonal bidimensional bem organizada, conhecido hoje como grafeno, cuja versatilidade pode ser apreciada quando suas propriedades mecânicas e eletrônicas são analisadas, ambos pesquisadores foram agraciados em 2010 com o prêmio Nobel de física, o qual foi obtido experimentalmente via exfoliação mecânica do grafite.

Contudo, muito antes da descoberta do grafeno, em 1991, Iijima (IJIMA, 1991) observou em seus experimentos a presença de estruturas tubulares unidimensionais, conhecidas hoje como nanotubos de carbono (CNTs). Nesta observação, verificou-se a presença de um sistema de vários cilindros concêntricos e regularmente espaçados,

denominados atualmente como nanotubos de multicamadas; e em 1993, Bethune(BETHUNE et al., 1993) sintetizou nanotubos de apenas uma única camada.

Já em 1995, Tenne (TENNE, 1995) verificou a existência dos primeiros nanotubos inorgânicos de WS_2 ; e desde então, originaram-se diversos materiais com estrutura análoga aos nanotubos de carbono, os quais foram sintetizados, caracterizados e estudados desde a pesquisa básica até suas possíveis aplicações tecnológicas. Como exemplo podemos citar, a síntese de nanotubos de BN,(CHOPRA et al., 1995) GaN,(GOLDBERGER et al., 2003) Si,(DURGUN; TONGAY; CIRACI, 2005) MoS_2 ,(FELDMAN et al., 1995) TiO_2 ,(HOYER, 1996) ZnO(HUANG et al., 2001; WANG, 2004) e minerais do tipo crisotila,(FALINI et al., 2004) imogolita(GUIMARÃES et al., 2007) e haloisita.(DU; GUO; JIA, 2010)

É interessante notar que além da grande quantidade de alótropos das estruturas de carbono (Figura 1), a descoberta de materiais inorgânicos similares ao grafeno e aos nanotubos abriu um leque de possibilidades para aplicações, que abrangem desde o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, tais como células solares e sensores de gases,(BAUGHMAN, 2002) até a biomedicina, com o desenvolvimento de sistemas de liberação controlada de fármacos.(VERGONI et al., 2009)

O grafeno em sua forma pura é um material com caráter metálico, ou seja, tem um *band gap* nulo, e isso pode restringir sua aplicação para determinadas situações em dispositivos eletrônicos, como por exemplo, dispositivos de comutação eletrônica (chave liga/desliga) quando a razão on/off for grande.(NOVOSELOV et al., 2004) Para superar essa limitação, houve o desenvolvimento de diversas técnicas com o objetivo de criar um *band gap* (energia necessária para o elétron ir da última banda de energia ocupada para a primeira banda virtual desocupada) no grafeno; e as estratégias mais comuns são o uso de métodos químicos e físicos, tais como a oxidação(STANKOVICH et al., 2007), hidrogenação(FLORES et al., 2009), fluoração(PAUPITZ et al., 2013), e aplicação de deformações estruturais, visto que pequenas distorções nas ligações entre os carbonos podem induzir uma separação das bandas de energia; outra forma é a criação de defeitos na estrutura, as quais podem ter formas organizadas e periódicas ou serem localizadas, onde essas modificações também alteram as propriedades eletrônicas e mecânicas da maioria dos sistemas. No entanto, controlar a síntese de estruturas de grande porte não é uma tarefa simples e pode ser extremamente desafiador. Por outro lado, no caso dos nanotubos de carbono, suas propriedades dependem do par de índices quirais (n,m), que quando $n=m$ o nanotubo terá um caráter metálico, caso $n-m$ ser um

múltiplo de 3 ele terá um caráter quase-metálico, para outros casos o nanotubo será um semiconductor; sendo possível a modulação das propriedades deste material; diferente do observado para nanotubos de semicondutores que não dependem, de modo geral, de sua quiralidade, no entanto é possível torna-los condutores usando, por exemplo, a dopagem com elementos, tais como boro, nitrogênio e outros.

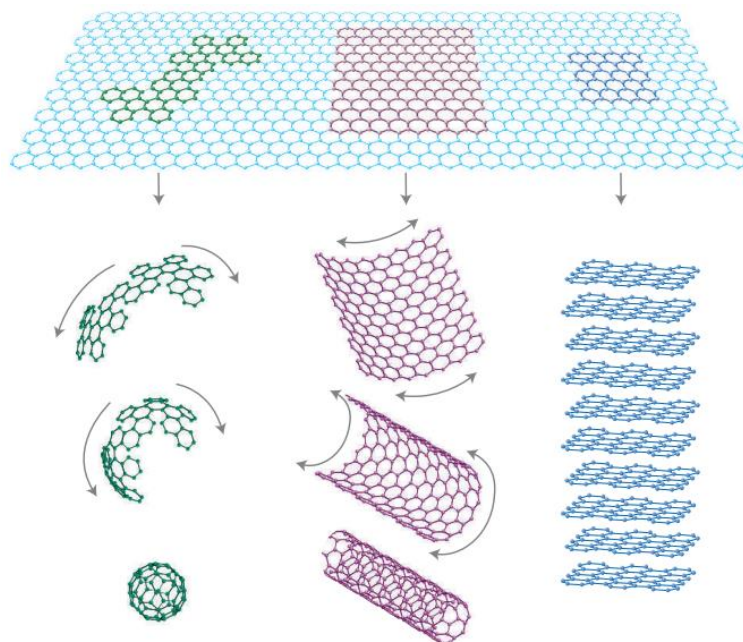


Figura 1: Morfologias dos alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: fulereno, nanotubo e grafite. (GEIM; NOVOSELOV, 2007)

Dentre essas formas de modificações, a presença de poros altera as propriedades mecânicas e eletrônicas do grafeno e seus análogos inorgânicos. Em estruturas similares ao grafeno, por exemplo, cada um dos hexágonos pode ser considerado como um poro com características bem definidas. Bieri e colaboradores (BIERI et al., 2009) observaram experimentalmente uma estrutura porosa bem definida hidrogenada de rede hexagonal similar ao grafeno, chamada grafeno poroso (PG). Conforme reportado por Du et al.(DU; ZHU; SMITH, 2010), o PG tem um comportamento semiconductor e exibe um *band gap* diferente de zero, e utilizando cálculos DFT(KOHN; SHAM, 1965) com ondas planas, foram obtidos os valores de 2,36 e 3,20 eV utilizando os funcionais LDA(local density approximation) e HSE06 (Heyd–Scuseria–Ernzerhof), respectivamente. Ding et al.(DING et al., 2011) obteve um *band gap* de 2,35 eV fazendo uso da mesma metodologia com funcional LDA; no entanto, o funcional LDA subestima a energia do sistema, fazendo com que o cálculo do *band gap* seja menor do que o observado experimentalmente.

Em 2012, foi verificado que apesar do PG ter um grande *band gap*, poderia ser utilizado como precursor na síntese de superfícies de grafenileno (GP), que é um semicondutor de *band gap* $\sim 0,8$ eV, sendo próximo ao de materiais semicondutores conhecidos, como o Si ($\sim 1,1$ eV) e Ge ($\sim 0,7$ eV). (BRUNETTO et al., 2012) Esse composto poderia ser uma alternativa ao grafeno para a construção de dispositivos em nanoeletrônica. A hidrogenação seletiva do grafeno está dentro das capacidades experimentais de síntese nos dias de hoje. Avanços experimentais significativos foram obtidos nos últimos anos na síntese e de-hidrogenação de hidrocarbonetos(OTERO et al., 2008; GUTZLER et al., 2009; LIANG et al., 2009; TREIER et al., 2011), fulerenos(OTERO et al., 2008), flocos de nanografeno(TREIER et al., 2011) e redes bidimensionais(GUTZLER et al., 2009; LIANG et al., 2009) similares ao GP.

Os nanotubos gerados pelas membranas de PG e GP (PGNTs e GPNTS) foram estudados recentemente por Fabris(FABRIS, 2015) utilizando a metodologia Density Functional Tight-Binding (DFTB) (POREZAG et al., 1995; SEIFERT; POREZAG; FRAUENHEIM, 1996; ELSTNER et al., 1998) para as conformações armchair, zigzag e quiral. Nesse estudo foi observado que os nanotubos gerados a partir das superfícies de PG tem *band gap* da ordem de 3,3 eV e os gerados a partir do GP tem *band gap* da ordem de 0.7eV. Verificou-se também o comportamento crescente do *band gap* do GPNT em função do aumento do diâmetro do nanotubo e um comportamento inverso para o PGNT, isto é, seu *band gap* decresce em função do aumento do diâmetro do nanotubo.

Koch et al.(KOCH et al., 2015) publicou recentemente um trabalho sobre os GPNTs utilizando os métodos DFT e DFTB, o qual observou características metálicas para os nanotubos armchair com pequenos diâmetros, e pequenos *band gaps* para nanotubos de diâmetros maiores. Além disso mostrou que o uso dos GPNTs para armazenamento de lítio é promissor, devido as suas propriedades mecânicas serem mantidas durante ciclos de carga.

Em 2014, Perim e colaboradores(PERIM et al., 2014) estudaram as propriedades eletrônicas e a estabilidade do Nitreto de Boro poroso (PBN) e um possível análogo ao GP chamado de grafenileno inorgânico (IGP-BN). Assim como no PG, a remoção seletiva dos hidrogênios no PBN inicia uma conversão espontânea para uma estrutura mais estável do tipo grafenileno. Neste trabalho é demonstrado também que com uma dopagem com átomos de carbono, o *band gap* do material pode sofrer um decréscimo deixando de ter um caráter isolante e se tornando semicondutor.

Esses materiais porosos bem organizados têm se mostrado importante em aplicações no armazenamento de lítio, como mostrado recentemente por Yu et al (YU, 2013) onde foi observado que o GP tem um grande potencial como material anódico para baterias de íon-lítio e exibe grandes capacidades de armazenamento de carga, superior até mesmo a capacidade do grafeno. Já o IGP-BN mostrou-se não ser adequado para aplicações como anodo para baterias de lítio, visto que suas energias de adsorção são bem menores que a energia de coesão do lítio, conforme mostrado por Hankel et al (HANKEL; SEARLES, 2016), apesar disto, ainda apresenta uma certa possibilidade de armazenamento, visto que dependendo da forma que ocorre a adsorção ele pode ter ciclos irreversíveis; entretanto, se o IGP-BN for dopado com átomos de carbono, é possível gerar uma alta capacidade de armazenamento.

Além da aplicação em baterias, outro tema em que materiais porosos possuem grande aplicação é no armazenamento de energia limpa; sendo uma dessas possibilidades, o armazenamento de hidrogênio (H_2), que tem se mostrado uma fonte de energia promissora, limpa e passível de substituir os combustíveis fósseis. No entanto, sua forma gasosa e tamanho dificultam sua aplicação em células de combustíveis; (SCHLAPBACH; ZÜTTEL, 2001; TURNER, 2004) e armazená-lo de forma eficiente é um dos maiores desafios a ser enfrentado em uma possível transição para uma economia movida a hidrogênio. Para se armazenar o hidrogênio, é necessário que as moléculas consigam se adsorver e sofrer dessorção em temperatura ambiente. Materiais porosos mostram-se promissores a essas aplicações, onde podemos destacar que materiais baseados em carbono tendem a cumprir esses requisitos, em especial, se essas estruturas estiverem dopadas com átomos metálicos, os quais podem auxiliar para que se obtenha uma adsorção mais eficiente. Hussein et al (HUSSAIN; HANKEL; SEARLES, 2017) mostraram que o GP dopado com metais alcalinos ou alcalinos terrosos o transformam em um material promissor para o armazenamento de energia limpa.

Recentemente, Zhao Sun e colaboradores (SUN et al., 2019a) demonstraram experimentalmente a síntese e caracterização pela primeira vez dos PGNTs, e logo em seguida, a forma de se obter estruturas tubulares de [n]Cyclo-para-phenylenes, que tem uma forma similar aos PGNTs dehidrogenados. (SUN et al., 2019b)

Além dos nanotubos de carbono e BN, outra estrutura interessante para se analisar são os nanotubos de ZnO (ZnONTs). Esses nanotubos tem atraído grande atenção da comunidade

acadêmica, devido a sua similaridade estrutural aos CNTs, o que pode trazer novas aplicações tecnológicas.

O ZnO exibe um *band gap* de 3,37 eV(ÖZGÜR et al., 2005) a temperatura ambiente, tem propriedades fotoluminescentes na região do ultravioleta (UV), além de ser um material piezoelétrico e piroelétrico. Experimentalmente, a direção preferencial de crescimento para se obter os ZnONTs é a da superfície (0001)(YU et al., 2007), a qual é formada por hexágonos compostos de átomos de zinco e oxigênio em vértices alternados, tendo estrutura similar ao grafeno. No ZnO, a superfície (0001) é polar, no entanto, quando enrolada, sua polaridade desaparece e esse material tem mostrado ser promissor para aplicações em dispositivos eletrônicos. Os ZnONTs podem ser aplicados como nanoatuadores ou nanosensores(MONTEIRO et al., 2015). Zhang et al(XU et al., 2005) reportou a formação de ZnONTs via deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD) em 350-450°C. Os nanotubos obtidos foram crescidos epitaxialmente em substratos de safira (0001), tendo eles secção transversal hexagonal e mesma orientação planar. Essa forma hexagonal bem definida é uma indicação do crescimento epitaxial e releva por conseguinte a forma cristalina natural dos nanotubos. Rout et al (ROUT et al., 2006) exploraram a aplicação de ZnONTs como células solares e o uso como microcavidades para sensores de gases hidrogênio e etanol.

Fazendo o uso da Teoria DFT, Tu e Hu (TU; HU, 2006) reportaram que o comportamento piezoelétrico dos ZnONTs dependem fortemente da quiralidade e mantém sua estrutura quando enrolados a partir da superfície de ZnO. Xu et al (XU et al., 2008) estudaram a forte dependência entre a estrutura, os perfís eletrônicos e estabilidade termodinâmica da espessura das paredes dos ZnONTs, utilizando o funcional GGA (*Generalized Gradient Approximation*); verificando que a energia de ligação é inversamente proporcional ao raio do nanotubo. Recentemente, Marana e colaboradores verificaram que os ZnONTs podem ser aplicados com eficiência como sensores para detecção de amônia.(MARANA; CASASSA; SAMBRANO, 2017)

O ZnO, no entanto, não é o único material de características semicondutoras que em determinadas orientações da superfície tem similaridade estrutural com o grafeno. Entre eles estão o ZnS(ZHAO et al., 2004), GaN(GOLDBERGER et al., 2003) e TiO₂(MOR et al., 2006) e AlN(PINHAL et al., 2019). Além disso, há também aqueles materiais que não se originam de um ‘bulk’ como o siliceno (KARA et al., 2012) e germaneno,(DÁVILA et al., 2014); onde a sua diferença estrutural para o grafeno é a não planaridade, onde há a presença

de um deslocamento com relação ao plano, chamado de '*buckling*', contudo, ambos os materiais também apresentam *band gap* nulo como o grafeno, e a criação de poros em suas estruturas podem trazer aplicações interessantes.

Outro material que tem atraído muita atenção da comunidade acadêmica são as estruturas porosas de silício, especialmente as baseadas no siliceno, estrutura bidimensional similar ao grafeno e que também apresenta um caráter metálico. Hu e colaboradores (HU et al., 2013b, 2013a) introduziram membranas de siliceno com defeitos de Stone-Walles, (STONE; WALES, 1986) onde foi mostrado que a presença desses poros gera uma alta capacidade de ação como separador de gás hélio e membrana purificadora de hidrogênio; sugerindo que esses materiais de silício poroso podem ter grandes potenciais em aplicações de separação e filtragem de gases.

Recentemente, Zhuang et al (ZHUANG et al., 2017) demonstraram o progresso no entendimento das características do siliceno, o que o fez ser um promissor anodo para baterias de íon-lítio. Em um estudo publicado por Zhang et al (ZHANG et al., 2017), flores de siliceno (estruturas porosas de siliceno interconectadas tridimensionalmente), exibem uma combinação extraordinária na performance como anodo para baterias de lítio, incluindo alta capacidade gravimétrica, alta capacidade de volume e excelente estabilidade de ciclos de carga.

Do ponto de vista da modelagem e simulação molecular, observa-se que estes materiais porosos carecem de mais estudos e análises de suas propriedades eletrônicas, estruturais, mecânicas e vibracionais, assim como possíveis aplicações; além, é claro da proposição de novas estruturas ainda não obtidas experimentalmente. Nesta direção, a Teoria do Funcional da Densidade e a análise topológica de suas ligações utilizando a teoria quântica de átomos, moléculas e cristais (QTAIMAC) tem se mostrado eficiente quando aplicada na área de Ciência e Tecnologia de Materiais.

No caso particular da análise Topológica, desenvolvida por Bader (BADER, 1990) e adaptada para cristais por Gatti, (GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994) que permite analisar a densidade eletrônica do sistema, trazendo informações importantes e em especial sobre as ligações químicas, que são fundamentais para o entendimento das modificações induzidas devido a rearranjos e modificações estruturais.

Desta forma, o conhecimento detalhado das características destes materiais, bem como suas alterações estruturais, pode fornecer informações para a compreensão e desenvolvimento de novos materiais com possíveis aplicações tecnológicas. Por tanto, motivados pelo propósito de estabelecer uma futura sinergia entre pesquisas teóricas e experimentais, fornecendo informações que possam auxiliar no *design* de novos materiais, acreditamos que podemos proporcionar informações relevantes a respeito desses novos materiais porosos.

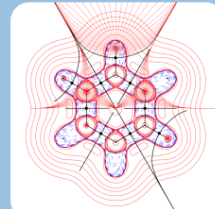
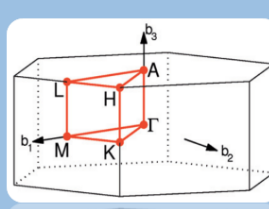
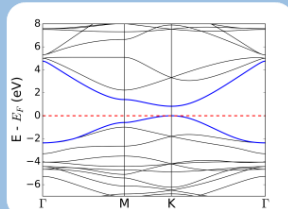
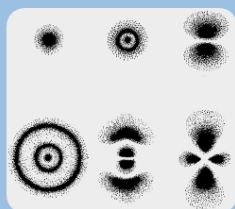
2. Objetivos Gerais e Específicos

Este trabalho teve como objetivo principal propor, analisar e compreender as propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas e piezoelétricas de superfícies e nanotubos porosos de carbono e semicondutores inorgânicos utilizando métodos de química quântica computacional. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram buscados, na ordem em que seguem:

- i. Simulação computacional dos *bulks* Grafite, hBN, Silício cúbico e ZnO wurtzita;
- ii. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos *bulks*;
- iii. Simulação computacional das superfícies de grafeno, hBN (0001), siliceno e ZnO (0001);
- iv. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas e vibracionais das superfícies;
- v. Simulação e modelagem computacional das superfícies porosas de carbono, BN, siliceno e ZnO.
- vi. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas, piezoelétricas, vibracionais e topológicas das superfícies porosas;
- vii. Simulação e modelagem computacional dos nanotubos porosos de carbono, BN e ZnO;
- viii. Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas e piezoelétricas dos nanotubos porosos.

Portanto, neste trabalho, apresentamos no Capítulo 2 a fundamentação teórica necessária para se compreender essas estruturas, no Capítulo 3 os modelos e métodos computacionais. Já nos Capítulos 4 à 6 apresentamos os artigos publicados com seus respectivos materiais suplementares dos estudos centrais desta tese; e no Capítulo 7 adicionamos resultados e discussão adicionais sobre uma outra estrutura porosa baseada em óxido de zinco, o qual exploramos as superfícies e seus nanotubos. E por fim no Capítulo 8 apresentamos as considerações finais e uma breve discussão sobre o tema.

Capítulo 2: Fundamentação Teórica



Neste capítulo serão abordados de forma resumida os conceitos dos fundamentos da física do estado sólido e Teoria Quântica de Átomos em Móléculas e Cristais (QTAIMC), assim como a base da química quântica computacional

1. Química Computacional

1.1 Introdução a Física Quântica

Nos primeiros anos do século XX, cientistas como Max Planck, Albert Einstein, Niels Bohr, Werner Heisenberg, Louis de Broglie e outros, criaram a teoria que hoje conhecemos como mecânica quântica. Essa teoria, ao contrário do que ocorreu com a mecânica clássica, não se desenvolveu de forma estritamente lógica, ao invés disso, uma série de ‘suposições’ e ‘chutes’ inspiraram profundos insights físicos e o desenvolvimento de novos métodos matemáticos que juntos formaram um arcabouço teórico com o poder de predição imenso, de modo que a mecânica quântica é considerada a mais bem sucedida construção da física teoria pela mente humana.

Um dos maiores desafios da física teórica na virada do século foi o desejo de derivar uma expressão para quantificar o espectro emitido de energia eletromagnética por um objeto em equilíbrio térmico a uma temperatura T . Tal objeto é conhecido como Corpo Negro, tendo esse nome devido a absorção de luz a qualquer frequência que se direcione a ele. Um corpo negro, além de absorver, também emite radiação, chamada de radiação do corpo negro e era uma fórmula para o espectro dessa radiação que estava sendo classificada. Inicialmente, o candidato mais popular era o da Lei de Wein:

$$S(f, T) = \alpha f^3 e^{-\beta f/T}, \quad (1)$$

A quantidade $S(f, T)$, conhecida como função de distribuição espectral, é tal que $S(f, T)df$ é a energia contida em uma unidade de volume de radiação eletromagnética em equilíbrio térmico a uma temperatura absoluta T devido a ondas de frequência entre f e $f + df$. Essa formulação funciona muito bem para altas frequências, mas foi observado que falhava para se determinar a radiação emitida no espectro infravermelho. Outro candidato era derivado da física clássica, conhecida como fórmula de Rayleigh-Jeans:

$$S(f, T) = \frac{8\pi f^2}{c^3} k_B T, \quad (2)$$

onde, k_B é a constante de Boltzmann. Essa formulação descrevia bem a radiação para baixas frequências, no entanto crescia ilimitadamente quando se aumentava a frequência; indicando que um objeto a qualquer temperatura iria irradiar uma quantidade infinita de energia a altas

frequências. Esse resultado é conhecido como “catástrofe do ultravioleta”, mostrando a profunda falha da física clássica na descrição desse fenômeno.

Com isso, Max Planck (PLANCK, 1901) propôs que os átomos que compõem o corpo negro absorvem e emitem luz de frequência f em múltiplos de uma unidade fundamental de energia, ou os chamados quantas de energia, $E = hf$. Baseado nessa suposição, foi possível derivar novamente uma fórmula que ele já tinha sugerido anteriormente:

$$S(f, T) = \frac{8\pi f^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{hf}{k_b T}} - 1} \quad (3)$$

Surpreendentemente essa curva não divergia para altas frequência e não havia catástrofe do ultravioleta. Além do mais ajustando essa curva a resultados experimentais, ele pode determinar o valor da constante h , que hoje leva o nome em sua homenagem, a constante de Planck.

Além dessa quantização da energia eletromagnética, Albert Einstein, em 1905, acreditando que a absorção e emissão da luz em quantas de energia não era aplicada apenas a radiação do corpo negro, mas sim como sendo uma propriedade intrínseca do átomo, onde a radiação pode ter qualquer outra origem. Em particular, o seu trabalho sobre o efeito fotoelétrico, mostra que uma luz com frequência ω é feita de quantas ou pacotes de energia $\hbar\omega$ que só pode ser absorvido ou emitido por completo, conhecido hoje como fóton.

Em 1925, Louis de Broglie, (DE BROGLIE, 1927) propôs que todas as partículas poderiam ter propriedades de onda, sugerindo que o momento linear dessa partícula teria características ondulatórias e seria descrito por:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (4)$$

Essa equação nos retorna o comprimento de onda do fóton em termos do seu momento, no entanto a expressão não contém nada que seja específico para o fóton. Sendo assim, de Broglie assumiu que essa relação pode ser aplicada para todas as partículas livres, sejam elas fótons, elétrons ou qualquer coisa; quando associada a equação para a energia cinética $E = hf$.

Werner Heisenberg, em 1927, propôs o princípio da incerteza, uma afirmação dos efeitos da dualidade onda-partícula nas propriedades dos objetos subatômicos, onde postulou

que a velocidade e a posição de um elétron nunca poderão ser determinadas de forma exata, visto que o ato de se medir necessariamente perturba as condições do sistema. Resumidamente, existe um limite intrínseco para a precisão da medida simultânea de certos pares de variáveis. (HEISENBERG, 1927)

1.2 A Equação de Schrödinger

Em 1926, Erwin Schrödinger,(SCHRÖDINGER, 1926) introduz o conceito de função de onda ($\Psi(r,t)$), que descreve o estado do sistema, e o quadrado do seu valor absoluto ($|\Psi(r,t)|^2$) que representa a densidade de probabilidade para uma partícula ser mensurada em certos locais. Similarmente as equações de Newton para a descrição do movimento de uma partícula, Schrödinger propôs uma equação que descreve o estado de um sistema quântico, conhecida como Equação de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(r,t), \quad (5)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$) e $\hat{H}$ é o operador hamiltoniano.

A equação (5) é uma equação diferencial parcial que pode descrever o estado quântico de um sistema atômico, no entanto, a solução dessa equação não é trivial e geralmente precisamos utilizar de métodos numéricos para se obter a solução aproximada. O operador hamiltoniano é definido como $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, onde $\hat{T}$ é o operador de energia cinética e $\hat{V}$ é o operador de energia potencial; os quais são definidos como:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2, \quad (6)$$

onde, m é a massa do elétron e ∇^2 é o laplaciano; e

$$\hat{V} = V(r,t), \quad (7)$$

Desta forma o hamiltoniano para um sistema de uma partícula fica:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r,t) \quad (8)$$

Se a energia potencial for independente do tempo, podemos resolver essa equação diferencial parcial separando as variáveis espaciais e temporais, temos a seguinte aproximação:

$$\Psi(r, t) = \psi(r) e^{-\frac{iE}{\hbar}t}, \quad (9)$$

e com essa solução, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r). \quad (10)$$

Em um sistema com N elétrons e M núcleos, o hamiltoniano do sistema, em unidades atômicas, é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (11)$$

onde, ∇_i^2 é o laplaciano atuante nas coordenadas do elétron i, ∇_A^2 é o laplaciano atuante nas coordenadas do núcleo A, M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron i, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A, r_{ij} é a distância entre o elétron i e j, R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B, e por fim Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B, respectivamente.

Os primeiros dois termos da equação (11) descrevem a energia cinética dos elétrons e núcleo, os outros três termos representam a interação atrativa eletrostática entre os núcleos e elétrons, e o potencial repulsivo devido as interações elétron-elétron e núcleo-núcleo.

O hamiltoniano apresentado na equação (11) torna a equação de Schrödinger extremamente difícil de ser resolvida, no entanto uma forma de se facilitar essa solução é considerar que devido a suas grandes massas, se comparados a massas dos elétrons, os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, de modo que podemos considerar os elétrons se movendo em um campo com núcleo estático; essa consideração é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.(BORN; OPPENHEIMER, 1927) Com isso a energia cinética nuclear é nula e sua energia potencial é simplesmente uma constante. Temos então, que o hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}_{elet}$) se reduz a:

$$\hat{H}_{elet} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (12)$$

Partindo dessa aproximação, a solução da equação de Schrödinger com o operador $\hat{H}_{elet}$ é a função de onda eletrônica Ψ_{elet} e a energia eletrônica E_{elet} . Assim, a energia total do sistema E_{tot} é a soma entre E_{elet} e o termo constante de repulsão nuclear E_{nuc}

$$\hat{H}_{elet}\Psi_{elet} = E_{elet}\Psi_{elet}, \quad (13)$$

e,

$$E_{tot} = E_{elet} + E_{nuc} \quad \text{onde} \quad E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (14)$$

Mesmo com o uso dessas considerações, solucionar a equação de Schrödinger, ainda é um problema. Pensando na resolução desse problema, Hartree introduziu novos conceitos, que chamamos de aproximação de Hartree, (HARTREE, 1928, 1957) onde ele descreveu o hamiltoniano de n elétrons como um somatório do hamiltoniano de cada um dos elétrons:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i \quad (15)$$

onde, $\hat{h}_i$ é o hamiltoniano do elétron i que opera sobre as funções de onda monoelétrônicas $\phi(\vec{r}_i)$.

Dessa forma, a equação de Schrödinger toma a seguinte forma:

$$\hat{h}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \quad (16)$$

onde ε_i é a energia do elétron i .

Assim, considerando n elétrons, a autofunção $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ pode ser escrita como um produto de n autofunções de $\phi_n(\vec{r}_n)$:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n), \quad (17)$$

sendo $\phi_i(\vec{r}_i)$ com $i = 1, 2, 3, \dots, n$ a autofunção que representa o orbital do elétron i . O produto da equação (17) é conhecido como o produto de Hartree e aplicando o operador hamiltoniano para todos os elétrons, temos:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi, \quad (18)$$

onde $E = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i$.

Essa aproximação de Hartree não leva em conta o spin dos elétrons, sendo assim considerada uma função não correlacionada. Para poder representar o spin, Fock (FOCK, 1931) adicionou uma função de onda assimétrica nas equações de Hartree para poder representar a função spin e levar em consideração o Princípio da Exclusão de Pauli;

introduzindo as funções ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, que representam os *spins up* e *down*, respectivamente, fazendo com que a função de onda do orbital molecular que descreve o elétron passe a ser:

$$\psi_i(\vec{q}_i) = \begin{cases} \phi(\vec{r}_i)\alpha(\omega) \\ \phi(\vec{r}_i)\beta(\omega) \end{cases} \quad (19)$$

em que $\psi_i(\vec{q}_i)$ é a função de onda spin-orbital para o elétron i , construídas a partir da combinação linear de funções de base.

Os orbitais moleculares ψ_i podem ser descritos como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combinations Atomic Orbitals*), (ROOTHAAN, 1951) isto é, qualquer função ψ_i pode ser escrita como combinação linear destas funções de base e são representadas por ϕ_j . As funções de base são consideradas como um conjunto de funções matemáticas utilizadas para a construção das funções de onda atômicas e moleculares. Dessa forma, as equações diferenciais anteriores passam a ser matriciais, ao passo que ψ_i pode ser escrito como:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^N c_{ij} \theta_j \quad (20)$$

em que N é o número de elétrons na base e c_{ij} é a contribuição de θ_j na descrição de ψ_i .

Fazendo uso das equações de Hartree-Fock obtemos a seguinte relação:

$$\sum_{j=1}^N F_{pj} c_{ij} = \varepsilon_i \sum_{j=1}^N S_{pj} c_{ij} \quad (21)$$

Definindo-se duas matrizes, sendo a primeira chamada de matriz de sobreposição $\tilde{S}$, que fornece informações a respeito da dependência linear entre os elementos do conjunto de funções de base θ_p e θ_j ; e a segunda chamada de matriz de Fock $\tilde{F}$, que representa a matriz do operador de Fock na base de funções θ_j . Desse modo, a equação (21) pode ser escrita compactamente numa forma matricial, e conhecida como as equações de Roothan-Hall:

$$\tilde{F} \tilde{c} = \tilde{\varepsilon} \tilde{S} \tilde{c} \quad (22)$$

sendo que $\tilde{c}$ é uma matriz quadrada de ordem N , e $\tilde{\varepsilon}$ é uma matriz diagonal, cujos elementos são as energias dos orbitais moleculares. A matriz de Fock $\tilde{F}$ depende dos coeficientes $\tilde{c}$, de

tal maneira que a equação matricial deve ser resolvida de forma iterativa, utilizando o método de campo autoconsistente (*SCF – Self Consistent Field*).

No método *SCF*, deve-se inicialmente escolher o conjunto de funções de base e os coeficientes iniciais para cada uma das funções. Após a seleção dos coeficientes iniciais, um cálculo de energia é realizado e, finalmente, variam-se os coeficientes das funções de base buscando minimizar a energia do sistema.

Há uma infinidade de funções de base, e a sua escolha depende do tamanho do sistema, da precisão requerida e das facilidades computacionais. Roothaan sugeriu que os orbitais moleculares poderiam ser obtidos como uma combinação linear de funções de base e a equação de Schrödinger poderia ser resolvida de forma aproximada. Entre os diversos tipos de funções de base, os principais e mais utilizados são os do tipo Slater (STOs – *Slater Type Orbitals*)(SLATER, 1930; ZENER, 1930) e os do tipo Gaussiana (GTO – *Gaussian Type Orbitals*)(DAMASCELLI, 2004)

As funções STO são funções exponenciais que imitam exatamente as autofunções de um átomo hidrogenóide. Uma STO típica é expressada como:

$$\eta^{STO} = N r^{n-1} e^{-\beta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (23)$$

onde n corresponde ao número quântico principal, o expoente do orbital é dado por β e Y_{lm} são os harmônicos esféricos. Como as integrais de muitos centros são extremamente difíceis de se calcular com uma base STO, elas não são tão utilizadas em química quântica.

As funções GTOs são as mais utilizadas em softwares voltados para a simulação computacional, devido a maior facilidade com que suas integrais podem ser determinadas. Essas funções tem a forma geral:

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r}, \quad (24)$$

onde N é o fator de normalização que garante $\langle \eta_\mu | \eta_\mu \rangle = 1$ e α representa o expoente do orbital. $L = l + m + n$ é usado para classificar as GTO como funções do tipo ‘s’ ($L = 0$), funções do tipo ‘p’ ($L = 1$), funções do tipo ‘d’ ($L = 2$) e assim por diante.

Como as GTOs tem um caráter difuso e descreve menos adequadamente o comportamento do elétron em torno do núcleo, pode-se fazer uma combinação linear de cinco ou seis funções GTOs, reproduzindo uma STO e resultando no que chamamos de GTO contraída (CGTO – *Contracted GTO*):

$$\eta_{\tau}^{CGTO} = \sum_a^A d_{a\tau} \eta_a^{GTO}, \quad (25)$$

o qual os coeficientes $d_{a\tau}$ são otimizados e normalizados para uma dada base.

De modo geral existem diversos tipos de conjuntos de funções da base. Existem as que dividem todos os orbitais, como as single-zeta (SZ), double-zeta (DZ), triple-zeta (DZ), e etc; o qual uma função CGTO é ajustada a uma única STO, através do expoente zeta (ζ). As funções que separam apenas os orbitais de valência (split-valence basis set), são usadas para a valência usando funções contraídas, e quando utilizada em conjunto da anterior, se adiciona um sufixo V (DZV – double-zeta valence). Pode-se adicionar funções de polarização para corrigir as distorções na estrutura eletrônica, e com isso descrever satisfatoriamente as propriedades do sistema, sendo representada com a inclusão do sufixo P ao nome da base (DZVP, por exemplo); e também adicionando funções difusas, que são usualmente utilizadas para descrever ânions e estados excitados, e é representado pela adição do sinal “+”.

Embora a grande complexidade e completude das funções de onda construídas pela teoria de Hartree-Fock, a descrição da energia apresenta um pequeno erro devido a aproximação, devido ao problema na descrição da correção eletrônica nos movimentos dos elétrons, fazendo com que a energia de HF seja sempre maior que a exata. A diferença entre a energia de HF e a energia total é conhecida como energia de correlação ($E_{corr} = E_{HF} - E_{total}$), sendo ela possível de ser determinada através de métodos perturbacionais.

Em 1927, Thomas e Fermi publicaram um trabalho onde tratavam o uso da densidade eletrônica como uma forma de resolver a equação de Schrödinger pela primeira vez, lançando as bases para o que chamamos hoje de Teoria do Funcional Densidade (DFT). Neste modelo é considerado um gás de elétrons confinados em uma caixa cúbica que não interagem entre si, sendo a energia total do sistema um funcional da densidade eletrônica e que tem as contribuições da energia cinética e potencial separadas. Já em 1928, Dirac introduziu o termo de troca de repulsão elétron-elétron, sendo este modelo denominado Thomas-Fermi-Dirac. No entanto, em 1964, Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, 1964) estabeleceram que deve existir um único funcional de densidade eletrônica ($E[\rho(\vec{r})]$), que pode fornecer informações sobre a energia do estado fundamental do sistema.

Os funcionais de densidade exatos para troca e correlação não são conhecidos exceto para o gás de elétrons livres. A energia total da DFT depende da densidade eletrônica ($\rho(\vec{r})$) e da posição dos núcleos atômicos, R .

$$E = E[\rho(\vec{r}), R]. \quad (26)$$

A energia total se decompõe em:

$$E = T[\rho(\vec{r})] + V[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (27)$$

onde $T[\rho(\vec{r})]$ é a energia cinética, $V[\rho(\vec{r})]$ é a potencial de Coulomb e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia que inclui as interações de troca e correlação eletrônica. Se conhecermos a forma do funcional E_{xc} , a energia total pode ser minimizada.

Em um segundo momento, Kohn e Sham, (KOHN; SHAM, 1965) demonstraram a aplicação do princípio variacional para se obter os valores da energia do estado fundamental de forma auto consistente. Esse método modificou a forma da equação de Schrödinger para cálculos SCF e hoje é conhecido como método de Kohn-Sham.

Kohn e Sham determinaram que a expressão exata da energia pode ser dada por:

$$E_{DFT} = E_T + E_V + E_J + E_{xc}, \quad (28)$$

onde E_T é a energia cinética, E_V é a energia potencial e E_J é a repulsão eletrônica (Coulomb). E_{xc} é a aproximação de uma integral envolvendo a densidade de spin e seus gradientes:

$$E_{xc}(\rho) = \int f[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r), \nabla\rho_\alpha(r), \nabla\rho_\beta(r)] dr. \quad (29)$$

O termo E_{xc} pode ser dividido em duas partes:

$$E_{xc} = E_x + E_c, \quad (30)$$

onde E_x corresponde ao funcional de troca e E_c ao funcional de correlação.

Estes funcionais podem ser definidos como um funcional local, dependente apenas da densidade eletrônica, e a “correlação do gradiente”, que é dependente da densidade eletrônica e seu gradiente. Embora tenha-se a ideia da forma que se deve ter o funcional, não existe um funcional universal e devido a isso, diversas aproximações foram propostas.

A aproximação local da densidade (LDA – *Local Density Approximation*) é a aproximação mais simples para o funcional E_{xc} , proposto por Kohn e Sham, baseada em um gás homogêneo de elétrons, tendo a forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int E_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (31)$$

A aproximação spin-densidade local (LSDA – *Local Spin Density Approximation*) é uma aproximação que generaliza a LDA incluindo o spin do elétron, sendo aplicados em

sistemas de camada aberta, sistemas que tem spins desemparelhados, e utiliza o formalismo de polarização de spins:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int E_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (32)$$

Uma outra possibilidade é a aproximação generalizada do gradiente (GGA - *Gradient Generalized Approximation*), (PERDEW et al., 1992) a qual continua sendo uma aproximação local, porém as energias de troca e correlação são dependentes tanto da densidade eletrônica quanto de seu gradiente. O funcional de troca e correlação E_{xc}^{GGA} é dividido em uma parte relativa à energia de troca e a outra à de correlação, como é dada pela equação (33).

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (33)$$

Dentre os funcionais GGA existentes, o PBE (*Perdew-Becke-Ernzerhof*), PBESOL (PBE para sólidos) e BECKE são os mais utilizados; e os funcionais de correlação são PBE, PBESOL, LYP (*Lee-Yang-Parr*) e PWGGA (*Perdew-Wang*).

De modo geral, os funcionais mais utilizados são os chamados de funcionais híbridos, que são uma combinação entre frações da energia de troca obtidas pelo método HF e a de troca e correção determinadas pelo DFT, seguindo a seguinte relação:

$$E_{xc}^{h\u00edbrido} = c_{HF} E_x^{HF} + c_{DFT} E_{xc}^{DFT} \quad (34)$$

em que, c_{HF} e c_{DFT} são coeficientes de HF e DFT, respectivamente.

A descrição das propriedades do sistema está diretamente ligada a parametrização feita por esses coeficientes, que geralmente são ajustados utilizando para cada funcional. Por este motivo, os métodos DFT podem ser considerados métodos semi-empíricos.

Dentre os funcionais híbridos mais utilizados, e que é o escolhido para este trabalho, está o funcional B3LYP (LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993) que é um funcional híbrido, que combina as aproximações GGA e LDA, dado pela equação:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + 0,20(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0,72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + 0,81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (35)$$

onde E_x^{GGA} e E_c^{GGA} são aproximações de gradiente generalizado: o funcional de troca Becke (B3) e o funcional de correlação Lee, Yang e Parr (LYP), com parâmetros empíricos $a_0 = 0,20$, $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$.

Essa equação também pode ser modificada para diferentes sistemas, de modo que ela se ajuste melhor na descrição de algumas propriedades desejadas. Sua forma geral para modificação é:

$$E_{xc} = (1 - A)(E_x^{LDA} + 0,9E_x^{BECKE}) + AE_x^{HF} + 0,19E_c^{LDA} + 0,81E_c^{GGA} \quad (36)$$

onde A é a porcentagem híbrida ajustável.

Existe uma infinidade de funcionais disponíveis na literatura e a busca por novos que descrevam mais precisamente os materiais é incessante. No entanto a escolha do funcional deve ser baseada para cada sistema escolhido, visto que a boa descrição de um material depende não só desses funcionais, mas também da escolha das funções de base; fazendo uma boa escolha as propriedades dos materiais serão descritas com grande exatidão.

2. Fundamentos da Física do Estado Sólido

2.1 Estruturas Cristalinas

Uma estrutura cristalina é constituída pela repetição infinita de um agrupamento elementar de átomos ou moléculas. Um cristal ou sólido cristalino é um material sólido cujos constituintes (átomos, moléculas ou íons) estão arrançados numa estrutura microscópica altamente ordenada, formando uma rede cristalina que se estende em todas as direções, a qual podemos chamar de **bases**; e o conjunto matemático de pontos em que a base está ligada é chamada de **rede**, onde a mesma pode ser definida por vetores de translação $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, e $\mathbf{a}_3$, tal que o arranjo atômico no cristal pareça o mesmo quando visto de qualquer ponto.

Em um sistema cristalino, a periodicidade é uma das características mais importantes, e dela derivam-se as propriedades de simetria. A simetria reduz de forma efetiva a complexidade da descrição do material, ao usar transformações matemáticas, simplificando o estudo deste material. Existem três tipos de transformações de simetria, sendo elas a de **inversão**, que é a repetição da estrutura após a inversão dos átomos na rede; a de **reflexão**, que é a repetição dos átomos via espelhamento nos planos da rede; e a **rotacional** que é obtida através da rotação dos átomos ao redor de um determinado eixo do cristal.

Um modo de classificar as diferentes estruturas cristalinas, é com o uso destas operações de simetria. Em 1848 Auguste Bravais enumerou todas as possíveis redes fundamentais (Figura 2), as quais hoje são chamadas **Redes de Bravais**. Essas redes são agrupadas em sete sistemas de acordo com o tipo da célula unitária: cúbico, tetragonal, monoclínico, triclínico, ortorrômbico, trigonal e hexagonal. Essa célula unitária pode ser definida como a menor porção do cristal que conserva as propriedades de simetria do mesmo.

Além disso, existem ainda as células primitivas, ou conhecidas como células de Wigner-Seitz, que é de grande interesse para a área de cristalografia. A célula de Wigner-Seitz é definida como o local de pontos no espaço que estão mais próximos de um ponto determinado da rede do que qualquer outro; e pode ser construída através da área dada pela intersecção dos planos normais aos pontos médios das linhas que ligam pontos próximos na rede.

Para modelos periódicos, existe a necessidade de se aplicar a simetria translacional para estudar a ordem a longo alcance. Nesse modelo, a simetria translacional é baseada na célula unitária e nas operações de simetria dos 230 grupos espaciais das 14 redes de Bravais. A repetição ordenada dessa célula unitária por um determinado grupo espacial gera o sistema cristalino de interesse.

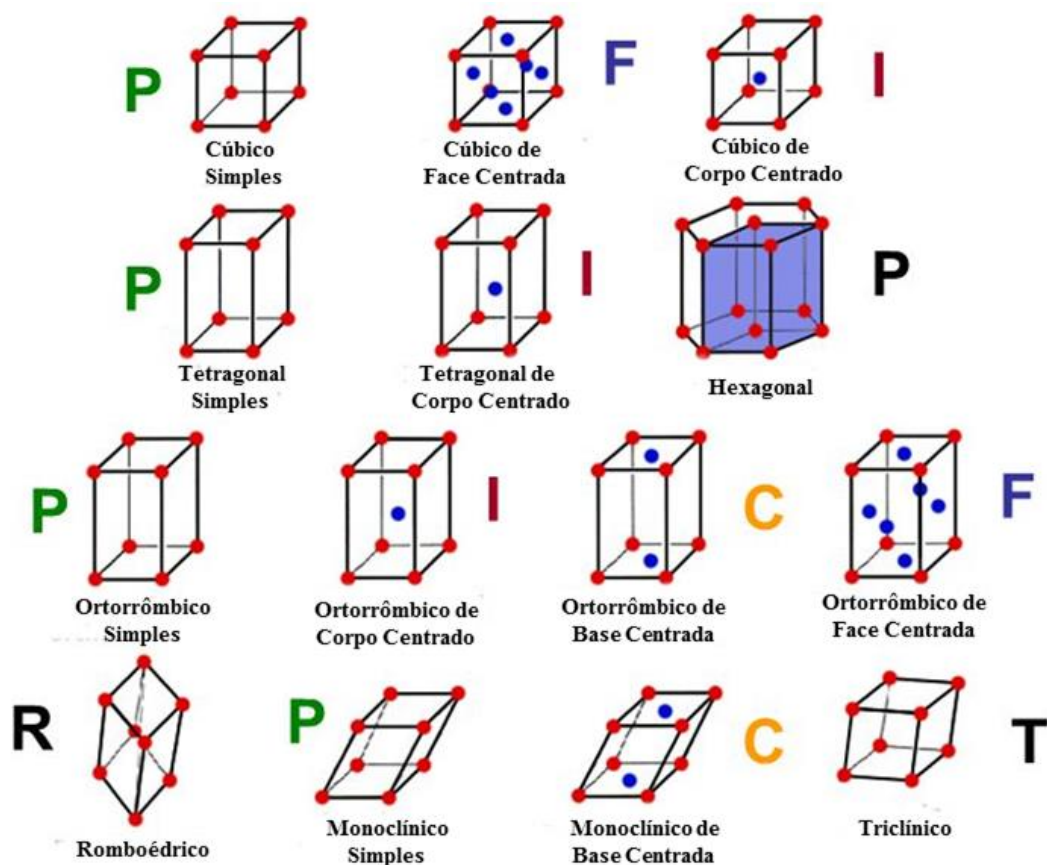


Figura 2: Representação gráfica das 14 redes de Bravais, onde P é primitiva, F é face centrada, I é corpo centrado, C é base centrada, R é romboédrico e T é triclínico. Fonte: adaptado de <http://www.globalsino.com/EM/page4546.html>

2.2 Rede recíproca e Zona de Brillouin

O conceito de rede recíproca tem uma grande importância para o estudo de sólidos cristalinos, em especial quando se é analisado o fenômeno de difração de raios-X por cristais. Sendo assim, consideremos uma rede de Bravais, definida pelo conjunto de pontos $\mathbf{R}$ tais que

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (37)$$

onde $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ são os vetores da rede direta (primitiva) e n_1 , n_2 e n_3 , são números inteiros. Esse vetor $\mathbf{R}$ define a periodicidade da rede de Bravais, ou seja, para cada vetor $\mathbf{R}$ está associada uma operação de simetria de translação que deixa a rede invariante.

Considerando uma onda plana tridimensional, $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, e que a periodicidade da rede de Bravais seja mantida quando um vetor de onda $\mathbf{k}$ coincidir com o conjunto de valores dos vetores de onda $\mathbf{G}$ que define a rede recíproca ($\mathbf{k} = \mathbf{G}$), caso contrário ela não será invariante nas mesmas operações de simetria). Com isso, podemos definir que a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda $\mathbf{G}$, $\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$, de modo que as ondas planas $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ correspondentes tenham a mesma periodicidade da rede de Bravais, ou seja,

$$T_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (38)$$

para todos os pontos $\mathbf{R}$ da rede, de modo que $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}} = 1$, ou seja,

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m, \quad (39)$$

com m inteiro.

Portanto, cada rede de Bravais $\mathbf{R}$ tem sua rede recíproca $\mathbf{G}$ correspondente, onde a primeira é definida como um conjunto de pontos do espaço real, e a rede recíproca é definida pelo conjunto de pontos no espaço dos vetores de onda, ou espaço $\mathbf{k}$.

Como a rede recíproca também é uma rede de Bravais, podemos construir seus vetores primitivos $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ e $\mathbf{b}_3$ a partir dos vetores primitivos da rede direta $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}{\mathbf{a}_1(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}{\mathbf{a}_2(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)} \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}{\mathbf{a}_3(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (40)$$

Os vetores de base $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ no espaço recíproco compartilham a propriedade de ortogonalidade com os vetores do espaço direto $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi\delta_{ij} \quad (41)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker, e assume os valores: $\delta_{ij} = 1$, se $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$. E desta forma, o produto escalar $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}$,

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1m_1 + n_2m_2 + n_3m_3) \quad (42)$$

A célula primitiva de Wigner-Seitz no espaço recíproco também é conhecida como primeira Zona de Brillouin (BZ), e essa construção tem grande importância para a determinação da estrutura de bandas dos sistemas cristalinos. Na Figura 3 é demonstrada uma representação da primeira zona de Brillouin para uma estrutura hexagonal.

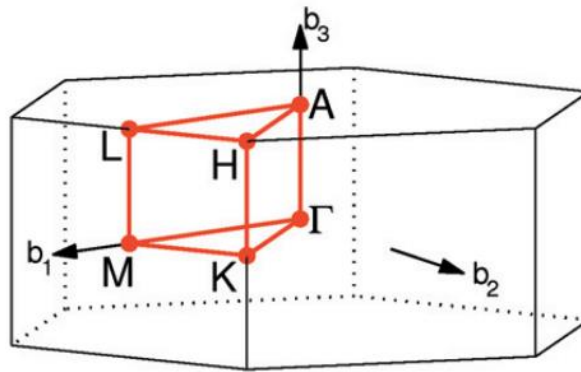


Figura 3: Primeira Zona de Brillouin para estruturas com células unitárias hexagonais. Fonte: (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010)

2.3 Teoria de bandas

Para se tentar entender o comportamento dos elétrons em uma estrutura cristalina desenvolveram-se diversos modelos que dão a ideia da existência de bandas de energia. A teoria de bandas pode ser entendida como uma teoria de orbitais atômicos estendidos para um sólido.

Partindo da teoria da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – Linear Combination of Atomic Orbitals), temos que a combinação linear de dois orbitais atômicos resultam na formação de dois orbitais moleculares, sendo um ligante e o outro antiligante; de modo que a combinação de N orbitais atômicos resulta em $2N$ orbitais moleculares e a diferença de energia entre esses orbitais moleculares tornam-se menores quanto maior for o número de átomos que formam a ligação. Por conseguinte, o espaçamento entre os níveis energéticos entre os orbitais diminui, e com essa proximidade os níveis discretos de energia se

transformam em um conjunto de estados de energia com intervalos contínuos, sendo estes intervalos chamados de bandas de energia, sendo ela formada por níveis ocupados e desocupados (Figura 4).

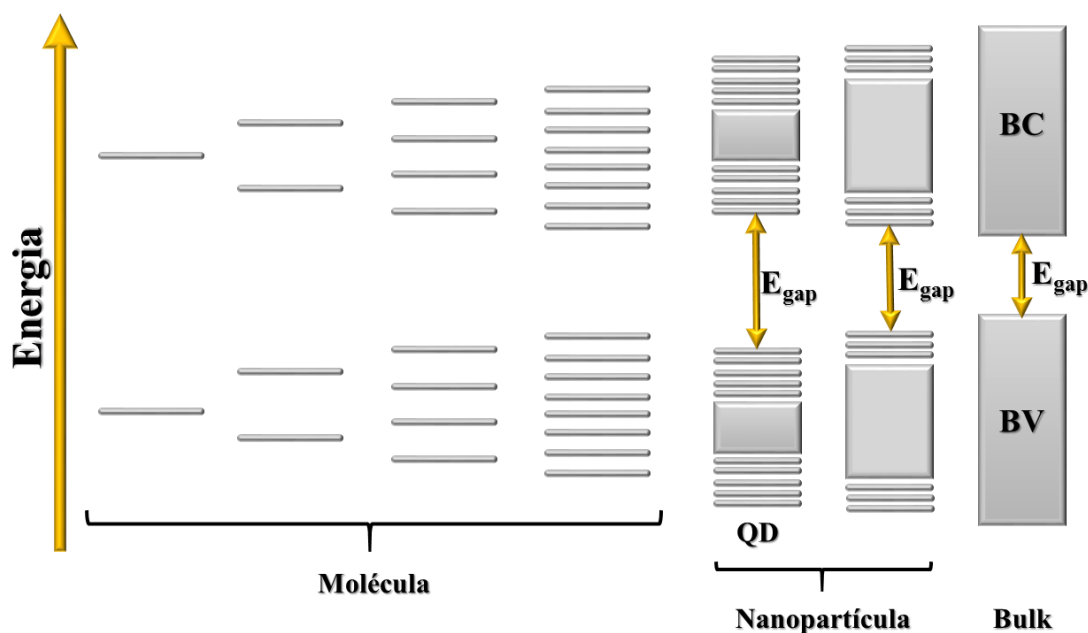


Figura 4: Representação dos níveis de energia ou orbitais moleculares partindo (da esquerda para a direita) de uma molécula diatômica ao Bulk. E_{gap} é a energia de band gap, BC a banda de condução, BV a banda de valência e QD é quantum dot (do inglês, pontos quânticos).

Para se determinar as propriedades elétricas de um material, é muito importante observarmos a combinação dessas bandas de energias ocupadas e desocupadas; de modo que podemos classifica-lo como: condutor, semicondutor e isolante.

Um material condutor (ou metálico) (Figura 5) tem a banda da valência completamente ou parcialmente preenchida, e está sobreposta com a banda de condução. Sendo assim, os elétrons livres são espontaneamente promovidos para a banda de condução. Um exemplo de estrutura de bandas de um material condutor é mostrado na Figura 6.

Já os semicondutores (Figura 5) não tem suas bandas sobrepostas, apresentam uma região de energia proibida entre elas (*band gap*), e sua banda de condução está completamente vazia (a 0K); portanto se não excitarmos os elétrons da banda de valência não haverá condução; no entanto excitando os elétrons que ocupam a banda de valência é possível criar a condição deste material conduzir eletricidade e levar os elétrons para a banda de condução. Dentro dessa classificação, há também a divisão entre semicondutores intrínsecos, o qual foi descrito acima, e os semicondutores extrínsecos ou por impureza (dopagem), onde a banda

da impureza se situa entre as bandas de condução e valência, de modo que os elétrons podem ser excitados e passar pela banda de impureza. Como exemplo, podemos citar o silício e o germânio, que podem se tornar semicondutores de maneira controlada com dopagens que atuam como agentes portadores de carga.

Os materiais isolantes (Figura 5) tem um *band gap* de energia muito grande, fazendo com que seja necessária uma elevada quantidade de energia para promover elétrons da BV para a BC, que em geral é proibitiva.

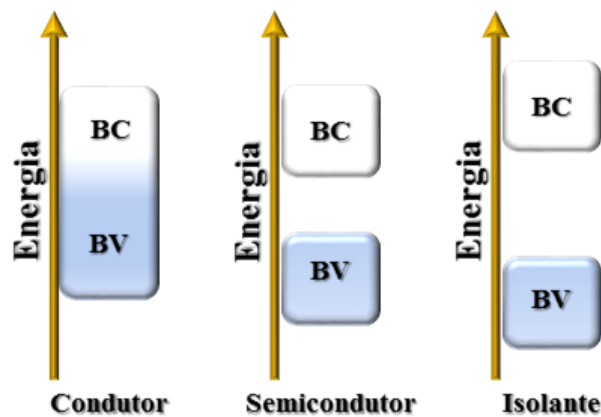


Figura 5: Esquema representativo de materiais condutores, semicondutores e isolantes em função das bandas de energia à 0K, em que BV refere-se à Banda de Valência e, BC à banda de condução. A parte sombreada refere-se à região ocupada por elétrons.

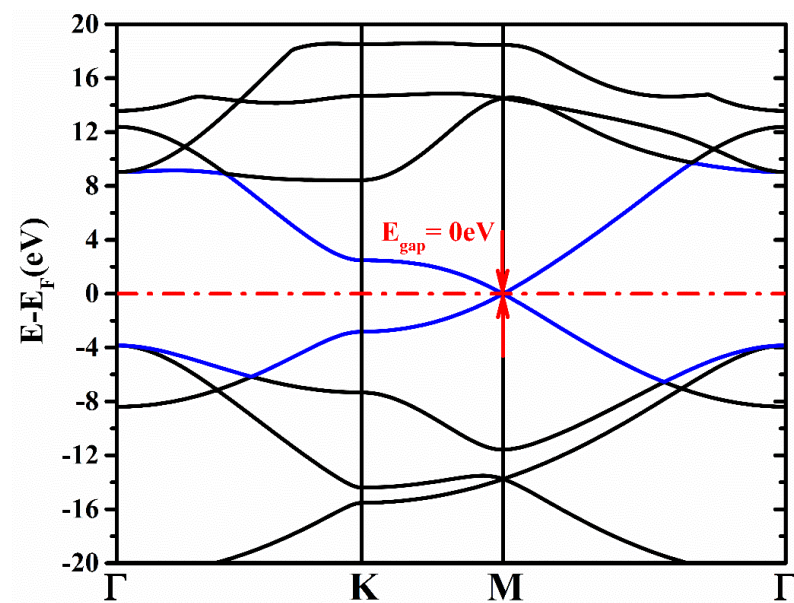


Figura 6: Estrutura de bandas do grafeno.

2.4 Densidades de Estados

Uma quantidade muito importante para se entender a ocupação nas bandas ao redor da região do *band gap*, é a densidade de estados (DOS - *density of states*). A densidade de estados descreve o número de diferentes estados a um nível particular de energia que podem ser ocupados por elétrons livres, i.e., o número de estados eletrônicos por unidade de volume por unidade de energia. Propriedades como calor específico, susceptibilidade paramagnética, e outros fenômenos de transportes em sólidos condutores dependem desta função.

Essa quantidade pode ser calculada para uma infinidade de sistemas físicos, mas em especial para elétrons, fótons ou fônons, sendo uma função $g(E)$ dependente da energia, que representa o número de estados por unidade de volume na faixa de energia $(E, E + dE)$.

Como propriedade intrínseca, a densidade de estados pode ser calculada através do inverso do coeficiente angular da banda $E(k)$:

$$DOS = \left(\frac{dE(k)}{dk} \right)^{-1} \quad (43)$$

É importante ressaltar que, enquanto a estrutura de bandas é dependente dos pontos k escolhidos como caminho, a densidade de estados independe deste caminho ao passo que sempre gera a mesma densidade. Na Figura 7 apresentamos a densidade de estados projetada sobre os átomos de carbono no grafeno.

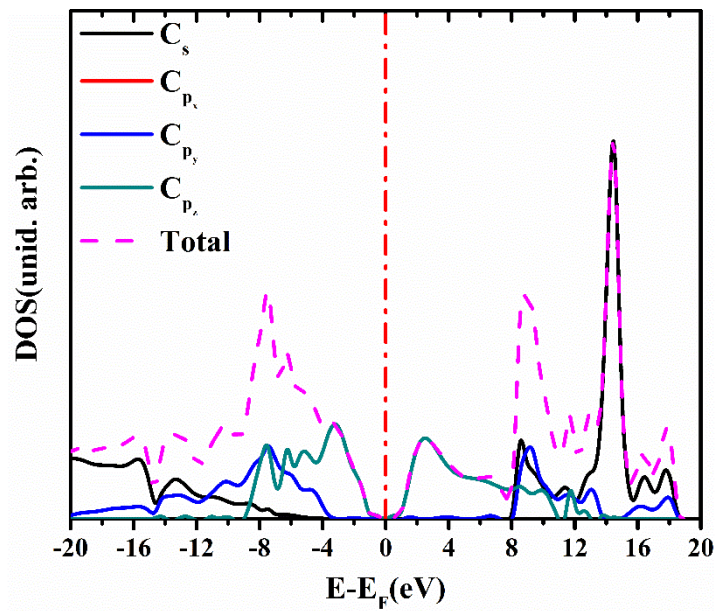


Figura 7: Densidade de estados (DOS) projetada sobre os átomos de carbono no grafeno.

2.5 Constantes Elásticas

A análise das propriedades mecânicas de um material é importante para se determinar a aplicação para o qual o mesmo será funcional, assim como verificar sua possível utilização na fabricação de algum componente. Essas propriedades definem a resposta do material quando submetido a alguma deformação, visto que elas estão diretamente ligadas à capacidade do material em resistir ou transferir os esforços aplicados quando submetido a estímulos mecânicos.

Os materiais por não serem totalmente rígidos podem sofrer deformações sob ação de forças externas. Essa força quando aplicada faz com que os átomos que o compõem se desloquem de suas posições originais na rede para fora do equilíbrio, no entanto quando essa força é retirada os átomos tendem a voltar à posição inicial, retornando assim a sua forma original, esse feito é denominado como deformação elástica. Se o material, após ação de força externa, não retorna a sua forma original, então temos o que é denominado deformação plástica.

As propriedades elásticas de um material são determinadas dentro do que chamamos de regime elástico, pois nesse regime os materiais tendem a ter um comportamento linear. Dentro do regime elástico, com relação a uma estrutura cristalina, podemos dizer que a deformação é o resultado de um pequeno estiramento (ou contração) da célula unitária na direção da tensão que foi aplicada. Grandezas físicas como módulo de Young (Y), coeficiente de Poisson (ν), módulo de cisalhamento (G), entre outras, são diferentes para cada material e nos diz muito sobre seu comportamento sob certas condições.

O módulo de Young é uma propriedade mecânica que mede a rigidez de um material sólido, ou seja, o quão resistente a estiramento ou compressão uniaxial é esse material. O coeficiente de Poisson mede a deformação transversal, que é a razão entre a contração transversal e a extensão longitudinal através da aplicação de uma tensão. Já o módulo de cisalhamento mede a resposta do material a uma tração de cisalhamento, o deslocamento de planos transversais.

A tensão σ não tem que necessariamente ser hidrostática, ou seja, ela pode ser aplicada desigualmente em todas as direções, de modo que pode ser descrita por um tensor de segunda ordem:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (44)$$

onde σ_{ij} é a tensão agindo na direção x_i no plano perpendicular a direção x_j ; e σ_{ii} é denominada como tensão axial e quando $i \neq j$ denominamos como tensão de cisalhamento.

Assim como o tensor de tensão, o tensor de deformação ε_{ij} também é de segunda ordem, mas as constantes elásticas são tensores de quarta ordem C_{ijkl} , mantendo a seguinte relação:

$$\sigma_{ij} = \sum C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (45)$$

A tensão e a deformação devem ser simétricas, e a natureza de C_{ijkl} depende da simetria da estrutura cristalina. No total, desconsiderando a simetria, existem 81 componentes, no entanto devido a simetria do tensor de tensão, deformação e da forma quadrática da energia elástica, elas se reduzem a 21 componentes.

Assim, das nove componentes dos tensores de tensão e deformação, só existem 6 valores diferentes; a partir disso, o tensor das constantes elásticas só pode ter no máximo 21 componentes. Essas 21 componentes podem ser escritas em forma matricial.

De modo geral, as constantes elásticas podem ser calculadas facilmente, através da obtenção da segunda derivada da energia do sistema com relação a deformação aplicada, descrito como:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (46)$$

onde, V é o volume da célula unitária e deve ser ajustado para cada dimensão de material considerada.(PERGER et al., 2009; ERBA et al., 2013)

Para superfícies, por exemplo, o módulo de Young (Y^{2D})(POLITANO; CHIARELLO, 2015) pode ser calculado da seguinte forma:

$$Y^{2D} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{C_{11}} \quad (47)$$

E o coeficiente de Poisson:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11}} \quad (48)$$

Portanto, tendo em mãos as constantes elásticas podemos determinar a maioria das propriedades mecânicas de sistemas tri, bi ou unidimensionais.

2.6 Constantes Piezoelétricas

Descoberta em 1880 por Pierre Curie e Paul Jacques (KATZIR, 2003), a piezoeletricidade é definida como a geração de uma carga elétrica em um material quando o mesmo está sujeito a uma tensão mecânica, e de modo contrário, gera-se uma tensão em resposta a um campo elétrico aplicado. O primeiro caso é conhecido como efeito direto, e o segundo é chamado de efeito inverso.

Como condições para o material ser possivelmente piezoelétrico é necessário que ele não seja centrossimétrico (simetria central), ou seja, este efeito só acontece quando há uma assimetria na polarização; no entanto, é possível fazer o material apresentar esse efeito induzindo uma polarização com ações externas.

Em um regime linear, os tensores piezoelétrico direto $\mathbf{e}$ e inverso $\mathbf{d}$ descrevem a polarização $\mathbf{P}$ induzida pela tensão $\boldsymbol{\mu}$ e a tensão induzida pelo campo elétrico $\mathcal{E}$ e tensão constante, respectivamente:

$$\mathbf{P} = \mathbf{e}\boldsymbol{\mu}, \quad (49)$$

$$\boldsymbol{\mu} = \mathbf{d}^T \mathcal{E}, \quad (50)$$

É possível calcular diretamente a intensidade da polarização induzida pela tensão, e as componentes cartesianas da polarização podem ser expressadas em termos das componentes do tensor de tensão:

$$P_i = \sum_v e_{iv} \mu_v \quad \text{de modo que} \quad e_{iv} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \mu_v} \right)_{\mathcal{E}}, \quad (51)$$

onde $i = x, y, z$ e a derivada é calculada em campo elétrico constante. Na presente tese, a polarização foi calculada via aproximação *Berry Phase* (BP) (NOEL et al., 2001), como implementado no programa CRYSTAL e de acordo com a equação (51) pode ser reescrita em termos da BP $\{\varphi_l\}$:

$$e_{iv} = \frac{|e|}{2\pi V} \sum_{li} a_{li} \frac{\partial \varphi_l}{\partial \mu_v} \quad (52)$$

onde, a_{li} são as componentes cartesianas do vetor da rede direta $\mathbf{a}_l$ e a derivada é calculada numericamente aplicando deformações finitas à rede cristalina.

2.7 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas e Cristais

A Teoria Quântica de átomos em moléculas (QTAIM - Quantum Theory of Atoms in Molecules), desenvolvida por Richard Bader e colaboradores, (BADER, 1990) e estendida para cristais por Gatti et al (GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994), analisa as densidades eletrônicas e outras propriedades topológicas das moléculas ou cristais para auxiliar em uma melhor compreensão física de suas propriedades.

O princípio da ação mínima nos diz que toda a matéria é composta por sistemas interagentes abertos, e que podem ser definidos pela topologia de sua densidade. (DIRAC, 1930) Deste modo, na QTAIM um átomo é definido como um sistema que pode compartilhar energia e densidade eletrônica.

A análise QTAIM aqui descrita será focada na determinação e caracterização nos chamados pontos críticos de ligação (BCP – *Bond critical point*) que suas propriedades permitem uma classificação inequívoca das interações químicas. O Ponto crítico (PC) na densidade eletrônica, $\rho(r)$, é o ponto onde o gradiente da densidade se anula, ($\nabla\rho(r) = 0$). Em especial, o BCP indica um ponto de sela no campo escalar de densidade eletrônica, com um mínimo local ao longo da direção entre a ligação átomo-átomo e dois máximos nas direções perpendiculares.

O comportamento do $\rho(r)$ ao redor do PC (ponto crítico) pode ser definido pelos termos de segunda ordem da expansão em série de Taylor de $\rho(r)$ sobre r . A matriz Hessiana de ρ , definida pelo conjunto das nove derivadas de segunda ordem de $\rho(r)$, é real e simétrica, podendo ser diagonalizada para se obter um conjunto de autovalores (λ) e seus respectivos autovetores associados, que correspondem às três principais curvaturas de $\rho(r)$ no PC. A derivada segunda de $\rho(r)$ é conhecida como curvatura, e tem valor máximo quando é negativa, e mínimo quando positiva. O posto (*rank*) do PC, denotado por ω , é o número de curvaturas não nulas, e a sua assinatura que é a soma dos sinais algébricos, é denotada por σ . Assim, o PC é classificado pelos vetores (ω, σ).

Em geral, a distribuição de carga dos PCs na molécula ou ao redor dela, que tem configurações nucleares energeticamente estáveis, são todas de grau três. A ocorrência próxima aos PCs com $\omega = 3$, pode ser considerada como uma observação geral do comportamento topológico de $\rho(r)$, onde em termos de tais PCs os elementos da estrutura

molecular são definidos. Um PC com $\omega < 3$ é instável, chamado de ponto degenerado, o qual perante uma pequena perturbação em $\rho(r)$ causada por um deslocamento nuclear faz com que ele desapareça ou bifurque em um número de não degenerados, isto é, estáveis, com $\omega = 3$.

Considerando $\omega = 3$, são possíveis apenas quatro PCs (λ_i , com $i = 1-3$)(BADER, 1990):

- (3,-3): As curvaturas de $\rho(r)$ no PC são todas negativas e $\rho(r)$ é um **máximo local** em r ;
- (3,-1): Existem duas curvaturas negativas e $\rho(r)$ é um máximo em r_c no plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é positiva e $\rho(r)$ é um mínimo ao longo do eixo perpendicular ao plano (**ponto de sela**);
- (3,+1): Existem duas curvaturas positivas e $\rho(r)$ é um mínimo no plano definido por dois eixos associados. A terceira curvatura é negativa e $\rho(r)$ é um máximo ao longo do eixo perpendicular ao plano (**ponto de sela**);
- (3,+3): Todas as curvaturas são positivas e $\rho(r)$ é um **mínimo local**.

Os elementos da estrutura química são obtidos com base nas propriedades de um observável e esses PCs de $\rho(r)$ com $\omega = 3$ correspondem aos seguintes elementos: núcleos (3, -3), ligações (3, -1), anéis (3, + 1) e *cages* (3, + 3). Nesta tese, devido a estrutura das nossas superfícies e nanotubos, serão abordados apenas os pontos críticos das ligações (BCP), ou seja, o conjunto (3, -1).

Matematicamente, as propriedades do Laplaciano de $\rho(r)$ podem determinar a concentração local de carga relativa aos pontos vizinhos ao redor do CP, $\nabla^2\rho(r) < 0$ (interação compartilhada, ligações covalentes), e depleção local, $\nabla^2\rho(r) > 0$ (ligação iônica, ligação de hidrogênio, interações repulsivas e de van der Waals).

Além da densidade eletrônica e do Laplaciano, também devem ser avaliadas no PC a energia cinética ($G(r)$), que é sempre positiva, e a densidade de energia potencial ($V(r)$), que é sempre negativa. A natureza da ligação pode ser determinada pela densidade de energia, $H(r)$, e seu valor no PC é negativo e indica uma acumulação de densidade eletrônica no PC. Estes parâmetros podem ser relacionados com o $\nabla^2\rho(r)$ pelo Teorema Virial: $0.25\nabla^2\rho(r) = V(r) + G(r) = H(r)$.

A forma da ligação é determinada pela elipiticidade ($\varepsilon = (\lambda_1/\lambda_2) - 1$), que indica como a densidade é localizada, acumulada, em determinado plano. Desta forma quando $\varepsilon \cong 0$, a ligação tem uma forma cilíndrica, $\varepsilon \cong 0$, indica uma densidade localizada característica das ligações iônicas, ou uma ligação covalente polar, por exemplo. Agora, quando temos $\varepsilon \cong 1$, a

ligação tem uma forma elíptica, indicando um “espalhamento” na densidade entre dois atratores, como por exemplo, uma ligação covalente não polar. Sendo assim, a natureza das ligações podem ser descritas como: a) ligação covalente se o Laplaciano e $H(r)$ forem negativos, e a razão $V(r)/G(r)$ ser maior que dois, como consequência do excesso de energia potencial no BCP; b) ligação transitória, com o Laplaciano positivo, um valor próximo de zero do grau de ligação e $1 < \frac{V(r)}{G(r)} < 2$; c) ligação iônica, ligação de hidrogênio e interação de van der Waals, se o Laplaciano e $H(r)$ tiverem valores positivos, e a razão $V(r)/G(r)$ seja menor que um, devido a dominância da energia cinética no BCP.

A integração da densidade de carga sobre as depressões atômicas (atomic basins) pode nos trazer mais informações sobre os volumes catiônicos ou aniônicos, cargas de Bader e a partição da energia em contribuições atômicas.

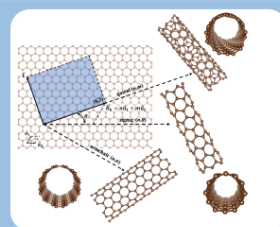
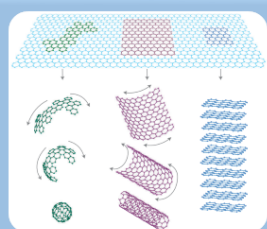
Os CPs podem ser encontrados utilizando a aproximação de autovetores e relação de Morse:

$$n_{3,-3} - n_{3,-1} + n_{3,+1} - n_{3,+3} = 0 \quad (53)$$

onde, n indica o número do CP que preenche todos os requisitos.

Os resultados obtidos com a QTAIM têm se tornado uma opção alternativa e mais realista para a análise das propriedades atômicas do que a análise padrão populacional de Mulliken. Para mais detalhes sobre a QTAIM, sua aplicação e incorporação ao programa CRYSTAL, as referências (BADER, 1990; GATTI; SAUNDERS; ROETTI, 1994; GATTI, 2005; DOVESI et al., 2018) podem ser consultadas.

Capítulo 3: Modelo e Método



Neste capítulo serão abordados brevemente os modelos e a metodologia computacional utilizada, assim como a modelagem de nanotubos a partir de uma superfície hexagonal.

1. Delineamento da tese

Para se construir um modelo computacional é necessária a junção de três unidades fundamentais: a escolha do nível de teoria, as funções que irão descrever os elementos químicos que compõem o sistema e a geometria do sistema a ser estudado. Um modelo pode ser considerado satisfatório quando consegue reproduzir com grande precisão o máximo de propriedades do material, seja ele comparado com dados experimentais ou outros dados teóricos de alta qualidade.

Nesta tese são propostas estruturas que em sua maioria ainda não existem experimentalmente e estão sendo propostas pela primeira vez teoricamente, e a escolha das três unidades fundamentais, citadas anteriormente, se faz jus a necessidade de termos uma grande precisão na descrição de sistemas já conhecidos e que podem ser seus possíveis materiais precursores (grafite, grafeno, siliceno, entre outros), como por exemplo Bulks e superfícies não porosas; onde a partir dessa descrição podemos assegurar uma boa modelagem de sistemas derivados.

Sendo assim, uma vez obtido o bulk, ou algum sistema referencial, como por exemplo superfícies, escolhemos o nível de teoria e as funções de base que descreverão nosso sistema, dando-se, então, andamento ao trabalho: i) determinar as propriedades estruturais e eletrônicas dos bulks e superfícies não porosas; ii) modelagem e análise das propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais das superfícies porosas; iii) obtenção dos nanotubos porosos a partir das superfícies; iv) estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e piezoelétricas dos nanotubos porosos. Na Figura 8 são mostrados os passos de nossa modelagem.

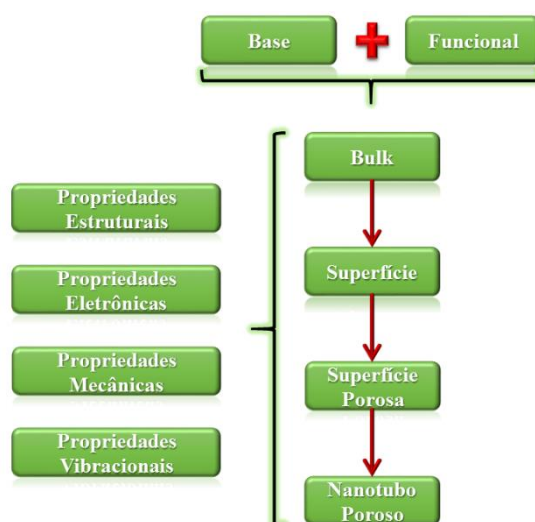


Figura 8 Fluxograma das etapas realizadas na modelagem da presente tese.

2. Metodologia Computacional

As simulações computacionais desta tese foram executadas utilizando teoria DFT periódica em conjunto com o funcional híbrido B3LYP,(LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1993) e bases all-elétron implementados no programa CRYSTAL17.(DOVESI et al., 2018) O funcional B3LYP foi o funcional escolhido, dentro de um grande conjunto de funcionais, para simular todos os sistemas aqui apresentados, devido a sua ótima descrição dos nossos bulks e superfícies não porosas, conforme será possível observar nos Capítulos que se seguem. Para escolher os conjuntos de bases a serem utilizadas para descrever nossos sistemas, foi necessário efetuar diversos testes com as bases encontradas na biblioteca de conjunto de bases do CRYSTAL (<http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>). Nesse estudo verificamos que para as estruturas com base no carbono e no nitreto de boro, o conjunto de base *triple-zeta plus polarization* (TZVP)(PEINTINGER; OLIVEIRA; BREDOW, 2013) é a que melhor descreve os átomos de carbono, nitrogênio, boro e hidrogênio; já para o silício e o hidrogênio alocado em seu sistema foram as bases 86-311G**(FABIEN PASCALE et al., 2005) e 5-11G*(DOVESI et al., 1984), respectivamente. Para a descrição dos átomos de Zn e O foram escolhidas as bases 86-411d31G(JAFFE; HESS, 1993) e 6-2111d1G(BAIMA et al., 2013), respectivamente, as quais foram aplicadas com sucesso para investigar as propriedades estruturais e eletrônicas ZnO em trabalhos publicados anteriormente.(MARANA et al., 2016b, 2016a; MARANA; CASASSA; SAMBRANO, 2017)

Para todos os cálculos, o nível de precisão na avaliação das integrais bi-eletrônicas foi controlado por cinco parâmetros α_i , com $i = 1-5$, onde os parâmetros $10^{-\alpha_i}$ representam a sobreposição e penetração para as integrais de Coulomb, a sobreposição para as integrais de troca de HF, e de pseudo-sobreposição, respectivamente; de forma que as contribuições de dois elétrons são negligenciadas quando a sobreposição entre as funções atômicas for inferior a esses parâmetros. Nos cálculos atuais, os cinco parâmetros α_i foram ajustados para 10, 10, 10, 20, e 40; e o fator de empacotamento das redes de pontos k de Pack-Monkhorst e Gilat foram definidos como 20.

A convergência do processo de otimização, calculada com base nas coordenadas atômicas e nos parâmetros das células unitárias, foi verificada nos componentes do gradiente e nos deslocamentos nucleares, com a tolerância em seu valor eficaz ajustado para 0,0001 e 0,0004 a.u., respectivamente. O método numérico de quase-Newton foi utilizado, combinado com o algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) para a atualização da matriz Hessiana.(BROYDEN, 1970; FLETCHER, 1970; GOLDFARB, 1970; SHANNO, 1970)

Todos os pontos estacionários foram caracterizados como um mínimo pela diagonalização da matriz Hessiana em relação às coordenadas atômicas e aos parâmetros das células unitárias; e analisando os modos vibracionais no ponto Γ usando o algoritmo de Hartree-Fock / Kohn-Sham perturbado acoplado.(FERRERO et al., 2008c, 2008b, 2008a)

A estrutura de bandas e densidade de estados (DOS) foram analisadas usando a mesma amostragem de pontos k utilizada para a diagonalização da matriz Fock no processo de otimização. A análise das componentes principais dos orbitais atômicos (OA) das bandas selecionadas da DOS foi realizada com um limiar de 0,10 a.u. para os coeficientes significativos do autovetor. Além disso, as constantes elásticas e piezelétricas foram simuladas como implementadas no programa CRYSTAL.(ERBA et al., 2013) O conhecimento e a compreensão dos comportamentos das propriedades elásticas e piezelétricas são substanciais, pois regulam a resposta reversível do material a forças externas, determinando seu desempenho e possíveis aplicações.

As descrições das funções de bases utilizadas neste trabalho estão inseridas no Apêndice A.

3. Modelagem dos Nanotubos

Os nanotubos são estruturas unidimensionais com periodicidade na direção do seu eixo, e são obtidos a partir de superfícies que podem ser hexagonais, quadradas, tetragonais e romboédricas, podendo assumir três conformações distintas, chamadas de quiralidades, que são definidas a partir da forma que se enrola essa superfície.

Para se construir um nanotubo, definimos primeiramente um vetor quiral (ou de enrolamento) $\mathbf{R}_h$ genérico que determina o raio e a quiralidade, o qual é definido por:

$$\vec{R}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (54)$$

onde n e m são números inteiros, e os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são os vetores da rede que definem a célula unitária. Na Figura 9 ilustramos o processo de construção de um nanotubo.

Como o vetor $\mathbf{R}_h$ é o vetor de enrolamento, o seu módulo representa o comprimento da circunferência da base do cilindro, portanto:

$$|\vec{R}_h| = 2\pi r = \pi D, \quad (55)$$

onde r é o raio e D o diâmetro da circunferência da base do cilindro.

Os vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ podem ser definidos em função da distância entre dois átomos que compõem a célula unitária hexagonal de uma superfície:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3}{2}d, \frac{\sqrt{3}}{2}d \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3}{2}d, -\frac{\sqrt{3}}{2}d \right) \quad (56)$$

onde $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1} = \sqrt{3}d$.

Para determinar uma expressão relacionando o diâmetro D do nanotubo com os números inteiros n e m , e a distância de ligação d dos átomos, precisamos determinar uma expressão para o módulo do vetor quiral, dessa maneira, temos:

$$|\vec{R}_h|^2 = \vec{R}_h \cdot \vec{R}_h = n^2 \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 + 2nm \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 + m^2 \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2, \quad (57)$$

e sabendo que $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{3}{2}d^2$, podemos verificar que:

$$D = \sqrt{3}d \frac{\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (58)$$

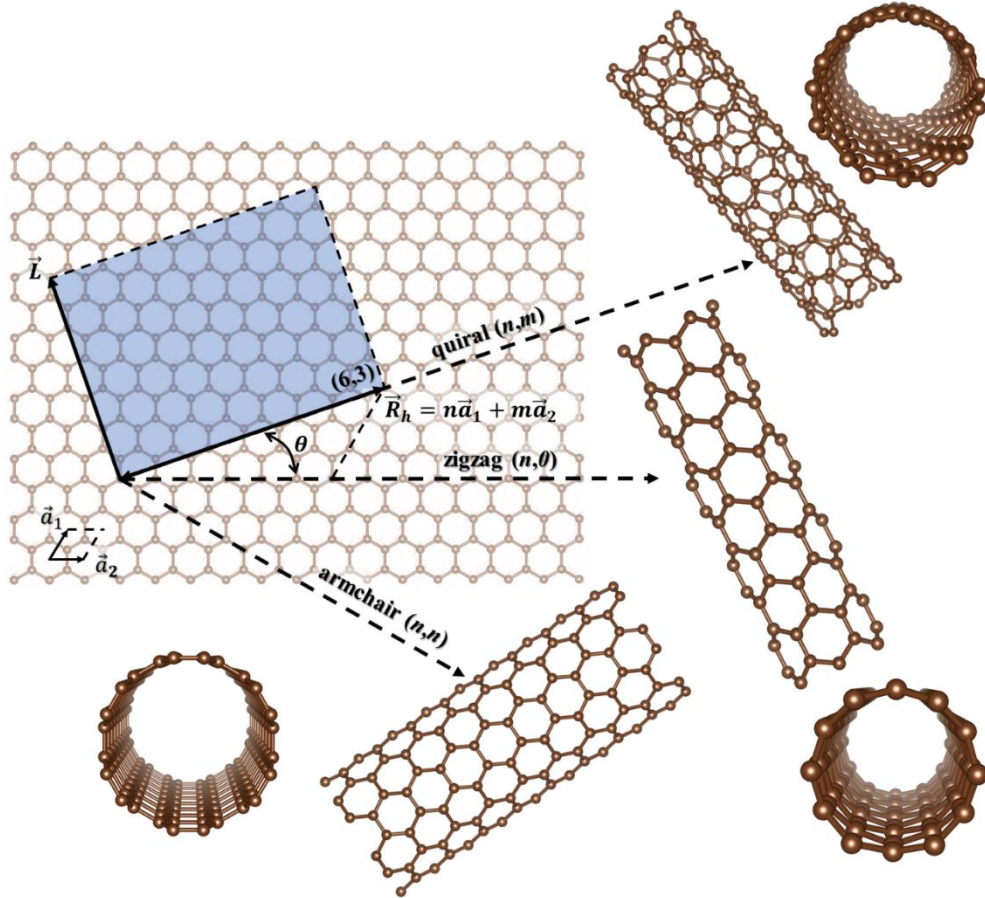


Figura 9: Modelo para construção de nanotubos do tipo armchair (n,n) , zigzag $(n,0)$ e quiral (n,m) . A área hachurada indica a superfície a ser enrolada para se obter o nanotubo quiral $(6,3)$.

O ângulo quiral pode ser obtido através do produto escalar entre duas grandezas já conhecidas, o vetor quiral e um dos vetores da rede. Deste modo, temos:

$$\cos\theta = \frac{\vec{R} \cdot \vec{a}_1}{|\vec{R}| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \quad (59)$$

Uma vez fixado o vetor quiral $\mathbf{R}_h$ com n e m inteiros, tal que $n \geq m$, fica fixado um par de coordenadas (n, m) que especifica a quiralidade do nanotubo. Onde é definido que, um nanotubo com $n = m$ é do tipo armchair com ângulo quiral fixo em 30° ; se $n \neq m$, é do tipo quiral, e quando $m = 0$, o nanotubo é do tipo zigzag e tem ângulo quiral fixo em 0° .

Podemos definir também o vetor $\mathbf{L}$ que define a periodicidade do nanotubo (comprimento), onde:

$$\vec{L} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2, \quad (60)$$

onde $\mathbf{L}$ é o menor vetor perpendicular a $\mathbf{R}_h$.

Para que essa condição de perpendicularidade seja satisfeita, é necessário que o produto escalar entre $\mathbf{L}$ e $\mathbf{R}_h$ seja nulo ($\vec{R}_h \cdot \vec{L} = 0$), de modo que essa condição nos retorna os valores de l_1 e l_2 :

$$l_1 = \frac{n + 2m}{d_R}, \quad \text{e} \quad l_2 = -\frac{2n + m}{d_R}, \quad (61)$$

onde $d_R = \text{mdc}(n + 2m, m + 2n)$ é o máximo divisor comum entre $(n + 2m)$ e $(m + 2n)$.

A área da célula unitária da superfície é dada por:

$$S_{superf} = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = \frac{\sqrt{3}}{2} d^2, \quad (62)$$

e a área da célula unitária de um nanotubo é dada por

$$S_{NT} = |\vec{R}_h \times \vec{L}| = \sqrt{3} d^2 \frac{(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (63)$$

Quando a área da célula unitária de um nanotubo (S_{NT}) é dividida pela área da célula unitária da superfície (S_{superf}), o número de células unitárias do nanotubo (N) pode ser obtido em função dos índices quirais n e m , como:

$$N = \frac{S_{NT}}{S_{superf}} = 2 \frac{(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (64)$$

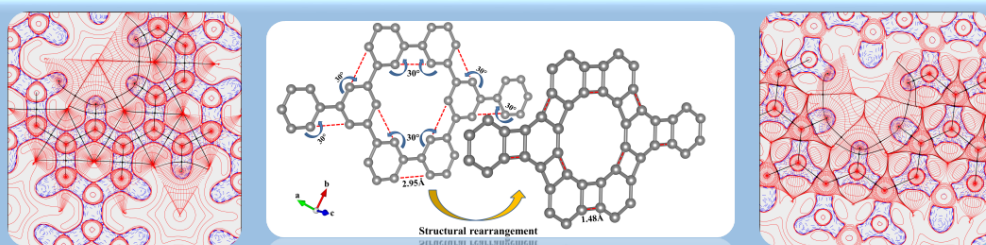
Como a célula unitária da superfície consiste em dois átomos, o número total de átomos presente na célula unitária do nanotubo pode ser calculado como $n_{NT} = 2N$, ao passo que sua equação fica:

$$n_{NT} = 4 \frac{(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (65)$$

Com essas relações temos definidas as propriedades geométricas mais relevantes dos nanotubos para o presente estudo, e assim podemos modelar de forma efetiva nossas estruturas porosas. No caso das estruturas porosas, por terem simetria hexagonal igual à do grafeno e da nossa modelagem acima, todas essas relações são satisfeitas e podem ser reproduzidas para o presente caso. É interessante notar que, para calcular o número de átomos na célula unitária das estruturas porosas, se faz necessário verificar a proporção de átomos na célula unitária para se obter o fator multiplicador, as quais para os nanotubos do tipo grafeno poroso e grafenileno tem n_{NT} iguais a $18N$ e $12N$.

Capítulos 4-6: Artigos Publicados

Capítulo 4: “*Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride*” - Journal of Solid State Chemistry



Neste capítulo propomos e estudamos as propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais das estruturas do grafeno poroso, grafenileno, nitreto de boro poroso e grafenileno inorgânico do tipo nitreto de boro via DFT com o funcional B3LYP modificado e conjuntos de bases all-elétron Gaussianas.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc

Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride

G.S.L. Fabris^a, N.L. Marana^a, E. Longo^b, J.R. Sambrano^{a,*}^a Modeling and Molecular Simulation Group - CDMF, São Paulo State University, P.O. Box 17033-360, Bauru, SP, Brazil^b Chemistry Institute - CDMF, Federal University of São Carlos, P.O. Box 14801-907, São Carlos, SP, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Porous graphene
Graphenylene
DFT
Inorganic graphenylene
Porous boron nitride

ABSTRACT

Porous graphene (PG), graphenylene (GP), inorganic graphenylene (IGP-BN), and porous boron nitride (PBN) single-layer have been studied via periodic density functional theory with a modified B3LYP functional and an all-electron Gaussian basis set. The structural, elastic, electronic, vibrational, and topological properties of the surfaces were investigated. The analysis showed that all porous structures had a nonzero band gap, and only PG exhibited a non-planar shape. All porous structures seem to be more susceptible to longitudinal deformation than their pristine counterparts, and GP exhibits a higher strength than graphene in the transversal direction. In addition, the electron densities of GP and IGP-BN are localized closer to the atoms, in contrast with PG and PBN, whose charge density is shifted towards the pore center; this property could find application in various fields, such as gas adsorption.

1. Introduction

The interest in graphene-based systems with a honeycomb network has considerably increased, owing to their huge scientific and technological potential in material science and their possible applications in nanodevices [1,2], supercapacitors [3], theranostics [4], immunotherapy [5], and fuel cells [6]. Particular attention has been extended to inorganic graphene analogues, such as hexagonal boron nitride (hBN) [7], with a lattice parameters [8] mismatch of ~1.8%, relative to graphene. Similar to graphene, hBN can exist in several allotropes, such as nanotubes [9], fullerenes [10], and nanoscrolls [11].

Graphene is a zero-gap material, which limits its application in electronic devices. Consequently, developing approaches aimed at modifying the material in such a way to remove this band gap limitation has attracted considerable attention. Different chemical methods can be used to modify the band gap, such as atomic adsorption [12], fluorination [13], oxidation [14], and hydrogenation [15], as well as physical methods such as strain [16] and the introduction of defects [17] by doping [18] and/or structural modifications.

In the past years, other kinds of 2D structures have also attracted attention, such as porous graphene (PG) [19,20]. Even though PG retains a hexagonal structure similar to that of graphene, this material has a wide band gap, as theoretically reported by Du et al. [21]. Using plane-wave density functional theory (DFT) calculations, they obtained

band gaps of 2.36 and 3.20 eV with LDA and HSE06 functionals, respectively. Later on, Ding et al. [22] obtained a band gap of 2.35 eV using the same methodology with a LDA functional; however, it is well known that the LDA exchange-correlation functional underestimates the band gap energy.

In 2012, Brunetto et al. [23] reported a theoretical study of a structure known as biphenylene carbon or graphenylene (GP), using the density functional tight-binding [24] method. They showed that in the basis of *ab initio* calculations, the selective removal of hydrogens atoms from the PG triggers a spontaneous conversion of the structure to a GP sheet, and that the band gaps of PG and GP are 3.3 and 0.8 eV, respectively. Recently Yu [25] showed that GP has a promising potential as anode material for lithium-ion batteries and exhibits high storage capabilities; in addition, Song et al. [26] reported that GP, with its well-defined porous network, can be used as molecular sieve for gas separation and storage. Recently GP was obtained experimentally [27,28] through a different route than that theoretically described by Brunetto's work.

Using plane-wave DFT calculations, a few years ago Ding and coworkers [22] proposed a PG analogue, porous boron nitride (PBN), with a band gap of 4.27 eV. Later on, Perim and coworkers [29] introduced a GP analogue, inorganic graphenylene (IGP-BN), using a DFT approach based on localized wave functions and the PBE functional. They reported band gaps of 4.57 and 4.14 eV for the PBN and IGP-BN structures, respectively.

* Corresponding author.

E-mail address: sambrano@fc.unesp.br (J.R. Sambrano).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.025>

Received 15 August 2017; Received in revised form 11 October 2017; Accepted 18 October 2017

Available online 18 October 2017

0022-4596/ © 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

The theoretical studies mentioned above have focused only on evaluating the structural parameters and band gaps of the materials investigated. Prompted by the need to understand and obtain accurate predictions of other important properties, here we carried out periodic DFT simulations to determine the structural, electronic, elastic, and vibrational properties of the PG, GP, PBN, and IGP-BN materials. To the best of our knowledge, no previous computational studies of the elastic and vibrational properties of these porous 2D systems at this level of theory have been published. Moreover, we present the first application of the analysis of bond critical points (BCPs) to explore chemical interactions in solid-state systems by the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM) [30,31].

2. Computational methods and modeled systems

All present calculations were performed using the periodic DFT approach, as implemented in the CRYSTAL14 [32] software. Owing to the importance of the choice of the appropriate functional for the quality of the structural and electronic results, seven functional have been selected for comparison: BLYP, B3LYP, PBE, PBE0, PBESOL0, HSE06, and the modified B3LYP* (12% hybrid) functional. The description of these functionals can be found in the CRYSTAL14 manual and references [33]. The hybrid percentage denotes the fraction of mixing of exact Hartree-Fock (HF) and DFT exchange contributions in the modified functional. The following equation describes the modified B3LYP functional: $E_{xc} = (1-A)(E_x^{LDA} + 0.9E_x^{BECKE}) + A(E_x^{HF} + 0.19E_c^{LDA} + 0.81E_c^{GGA})$, where A is the hybrid percentage ($A = 0.12$ in the B3LYP* case). The carbon, boron, nitrogen, and hydrogen atoms were described by a triple-zeta plus polarization (TZVP) basis set [34]. Other basis set combinations available in the crystal basis set library (<http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>) were tested, and the TZVP basis set was chosen because it yielded the most accurate description of the experimental band gap energy and structural parameters of both bulk graphite and hexagonal boron nitride (Table S3), as well as of graphene and single-layer (0001) hexagonal boron nitride (Table S4).

All stationary points were characterized as minima by diagonalizing the Hessian matrix with respect to the unit cell parameters and atomic coordinates, and then analyzing the vibrational modes shown in Tables S1 and S2. The convergence was checked on the gradient components and nuclear displacements, with tolerances on their root mean square set to 0.0001 and 0.0004 a.u., respectively.

The level of accuracy in the evaluation of the infinite Coulomb and HF exchange series is controlled by five parameters α_i , with $i = 1-5$, such that two-electron contributions are neglected when the overlap between atomic functions is below $10^{-\alpha_i}$. In the present calculations, the five α_i parameters have been set to 10, 10, 10, 20, and 40 and the shrinking factor for the Pack-Monkhorst and Gilat nets was set to 20.

The band structure and density of states (DOS) were analyzed using the Properties14 routine implemented in the CRYSTAL code, using the same k -point sampling employed for the diagonalization of the Fock matrix in the optimization process.

The elastic properties were also studied; the elements of the elastic constant tensor (C_{vu}) were calculated using the following equation:

$$C_{vu} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_v \partial \eta_u} \bigg|_0 \quad (1)$$

where V is the equilibrium unit cell volume, η is the symmetric second-rank pure strain tensor, and the Voigt's notation is adopted. Second derivatives were computed as first numerical derivatives of analytical energy gradients. Owing to the 2D structure of the present systems, the volume can be approximated using the layer thickness and the atomic van der Waals radii.

The electron density was further analyzed by QTAIM, which is a well-established theory providing a quantum description of the probability of electron localization and of the behavior of atoms in a

chemical bond. The topological analysis of the electron density can provide important information on the electronic structure, especially of chemical bonds, fundamental to understand the type of interaction between two atoms and the modifications induced by structural rearrangements. The integration of the charge density over the atomic basins gives further information, such as the atomic volume, Bader's atomic charges, and the partitioning of the energy between different atomic contributions. The QTAIM analysis was carried out via the TOPOND program [35] incorporated in CRYSTAL14. Further theoretical details can be found in articles specifically focused on the topological analysis [30,36].

The graphite structure consists of flat layers of carbon atoms linked in a hexagonal shape; in each layer, also known as graphene sheet, the sp^2 -hybridized carbon atoms are covalently bonded to three other carbon atoms. The space group of graphite is $P6_3/mmc$, with unit cell parameters $a = 2.456 \text{ \AA}$ and $c = 6.696 \text{ \AA}$ [37].

The structure and lattice parameters of hBN are similar to those of graphite: space group $P-6m2$ and unit cell parameters $a = 2.504 \text{ \AA}$ and $c = 6.661 \text{ \AA}$ [38]. The graphene and hBN structures are composed of a single-layer in the (0001) direction; graphene has no band gap, whereas the band gap of hBN is 5.96 eV [39].

As a first step for the construction of the porous single-layers structures, the optimization of the lattice parameters and internal coordinates of both bulk graphite and hBN were conducted to minimize the total energy. Then, hBN (0001) single-layer and graphene were built from the optimized bulk structure and reoptimized in function of the internal coordinates. From the results of the structural parameters and band gap, the functional that accurately describes both properties for the bulk and single-layer structures was chosen. In this way, it is expected that the selected functional can ensure that the structural, electronic, mechanical and vibrational properties of the porous structures can be described with a good level of reliability.

Fig. 1 shows the structure of PG (Fig. 1a) and PBN (Fig. 1c); both structures were obtained by substituting each atom in the unit cell of their base structures by a benzene-like ring with three hydrogen atoms alternated between carbon atoms. The GP (Fig. 1b) and IGP-BN (Fig. 1d) structures form by spontaneous interconversion of the rings when the hydrogen atoms are removed. These dehydrogenated structures have a higher cohesive energy (E_c) and thus seem to be more stable than the PG and PBN structures, as described in the preliminary reports of Brunetto [23] and Perim [29].

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

A full structural optimization of graphite, hBN and their respective (0001) surfaces, graphene and single-layer hBN, were initially carried out using the seven different functionals discussed above, and the results are listed in Table S3 and S4 (Supplementary material).

As can be seen in Table S3, all selected functionals accurately predict the a cell parameter of graphite, with virtually no error in the case of the modified B3LYP* functional. Although the calculated c parameter is not as accurate as the a one, considering the performance of B3LYP and B3LYP* in the simultaneous prediction of both parameters, the B3LYP* functional yields the lowest overall error and is thus the best approximation.

The BLYP and B3LYP functionals yield equally accurate estimates of the a parameter of the hBN cell. On the other hand, all functionals overestimate the c parameter of hBN. The band gap energies calculated with the B3LYP* functional show the most accurate agreement with the experimental band gap data of hBN.

Based on the above discussion, the B3LYP* functional yields the best description of the cell parameters and band gap energy of both graphite and hBN bulk structures.

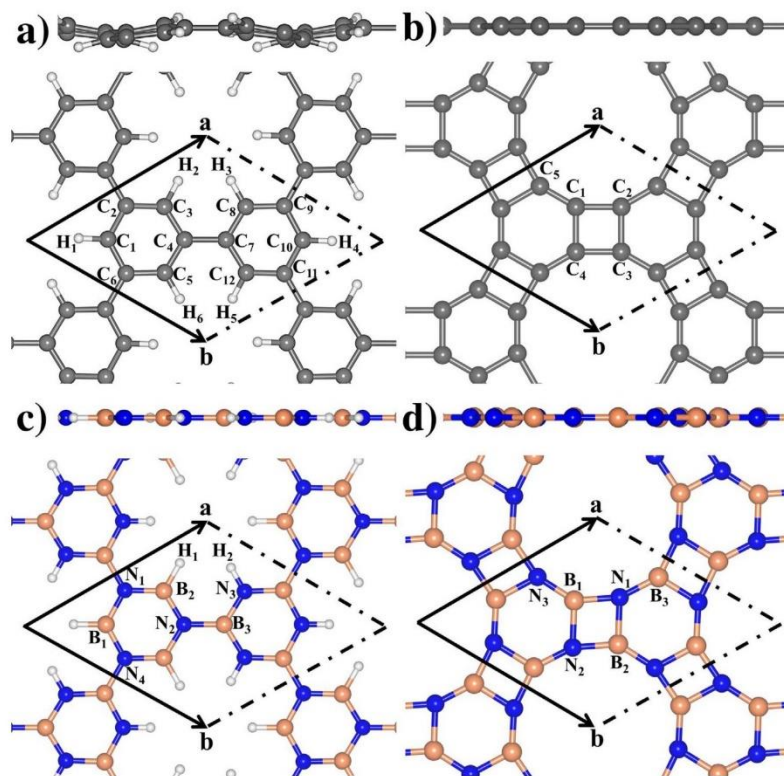


Fig. 1. Side and top view of porous single-layer unit cell of (a) PG, (b) GP, (c) PBN, and (d) IGP-BN, with atom labels also indicated.

Moreover, all functionals were tested on the graphene and single-layer hBN (0001) systems, to confirm that the present theoretical models also provide a reliable description of both surfaces. Table S4 shows the calculated cell parameters and band gap energies of both systems. The analysis of the results in Table S4 confirms that the most accurate structural parameters and band gap for graphene and hBN are once more obtained with the B3LYP* functional and it also produces a C-C and B-N bond lengths of 1.42 and 1.45 Å for graphene and hBN, respectively, in almost exact agreement with the experimental values [40,41]. Also, our group has employed this methodology, and in particular case the hybrid functional B3LYP was successful in describing the properties of other materials [42–46].

It is important to mention that the band gap of bulk hBN has been reported by many experimental and theoretical studies, with different values. For instance, the reported results for the direct or indirect band gap span a very wide range, from 3.6 to 7.1 eV, as reported by Solozhenko et al. [47]. A few ab initio band structure calculations predicted an indirect band gap [48–52] between the M and ~K points, whereas optical measurements indicate a direct band gap [53–55]. Recently, Cassabois [39] and coworkers published an experimental study that trying to solve this long-standing issue, using optical spectroscopy to show that bulk hBN has an indirect band gap of 5.96 eV. The computational framework adopted in the present work also shows an indirect band gap of 5.88 eV between M and ~K points, in accordance with Cassabois.

For comparison purposes, and in absence of relevant experimental information, we decided to maintain the above computational setup also to model the porous structures. As the selected functional and basis sets yield a good description of the precursor structures, they are

also expected to predict the properties of PG, GP, PBN, and IGP-BN with good accuracy, producing reliable and consistent results.

The full optimization procedure shows that the GP, PBN, and IGP-BN keep the hexagonal structure, unlike PG, which shows a 0.01 Å difference between the *a* and *b* lattice parameters. Brunetto et al. [23] reported that the space group of PG is C222, but the space groups of the other structures are not reported in the literature. Our simulations show that GP belongs to the *P*₆/mmm symmetry group with one irreducible atom per unit cell, whereas PBN and IGP-BN belong to the *P*-6m2 space group with six irreducible atoms per unit cell and to the *P*₆/m space group with two irreducible atoms per unit cell, respectively. The space group of the PG structure, non-planar and with six irreducible atoms per unit cell, is consistent with the previous data reported by Brunetto et al. The calculated lattice parameters, space group, and internal atomic coordinates of all structures are listed in Table S5 (Supplementary Material).

The calculated lattice parameters of PG are *a* = 7.426 Å and *b* = 7.437 Å, in good agreement with the reported experimental [19] value of 7.4 Å, whereas the parameters of the GP structure are *a* = *b* = 6.735 Å. The calculated lattice parameter of PBN, 7.622 Å, is in good agreement with previous theoretical studies [22,29], while *a* = *b* = 6.818 Å in the case of IGP-BN. Therefore, the GP and IGP-BN structures present a 10% lattice contraction compared with PG and PBN.

The cell parameters, bond lengths, bond angles, and dihedral angles for all studied structures are summarized in Table S6 (Supplementary Material).

In the PG and single-layer PBN systems, the average lengths of intra-ring C₁-C₂ (B₁-N₁) bonds are 1.39 (1.44) Å and those of inter-ring

C₄-C₇ (N₂-B₃) bonds are 1.49 (1.48) Å. The C-H, B-H, and N-H bond lengths are 1.08, 1.19, and 1.01 Å, respectively, whereas the average bond angles centered on C₄, B₃, and N₂ atoms are ~120°. The cyclobutadiene-like unit of GP and IGP-BN is an almost perfect square, with average C₁-C₄, C₁-C₅, B₁-N₃, and B₁-N₂ intra-ring bond lengths of 1.46, 1.35, 1.40, and 1.50 Å, respectively, and average intra-ring bond angles also ~120°. Further information can be found in Table S6 (Supplementary Material).

It is important to observe that PG and PBN have smaller pore diameters (3.73 and 3.92 Å, respectively) compared with GP and IGP-BN, whose pore diameters are 5.47 and 5.51 Å, respectively. These different pore sizes can find application in gas separation and adsorption processes.

In order to investigate the planarity of the surfaces, we modeled in-plane and out-of-plane configurations of the PG and PBN structures. The out-of-plane configuration was the most stable (as confirmed by the absence of negative frequencies) for the PG surface, whereas the in-plane arrangement is the most stable for the PBN surface. On the other hand, the GP and IGP-BN structures are planar, as illustrated by the dihedral angles listed in Table S6 (Supplementary Material).

3.2. Elastic properties

To the best of our knowledge, no experimental or theoretical data on the elastic properties of the present porous surfaces that can be compared with the results of our simulations are available. Our data can thus represent an important reference for future experimental studies.

The calculated elastic constants for graphene and single-layer hBN (which represent the building blocks of the porous structures investigated) were determined in order to verify the numerical accuracy of the modified hybrid functional (B3LYP*) and of the adopted basis set.

In a surface, there are only two elastic constants, labeled C₁₁ and C₁₂, which represents the longitudinal compression and transverse expansion of the system, respectively. The calculated elastic constants for graphene (hBN) are C₁₁ = 1025.92 (897.58) GPa and C₁₂ = 163.01 (188.02) GPa. In order to compare the elastic properties with previous related results, we calculated the Young's modulus (Y) and Poisson coefficients (ν), using the following equations: $Y = (C_{11}^2 - C_{12}^2)/C_{11}$ and $\nu = C_{12}/C_{11}$. The Young's modulus and Poisson coefficient for graphene (hBN) are 1.0 (858.1) TPa and 0.159 (0.209), respectively. These results are in good agreement with the reported experimental values of the Young's modulus (1.0 TPa [56]) and Poisson coefficient (0.165 [57,58]) of graphene, and also with *ab initio* [59] calculations for hBN.

The good accuracy of the elastic properties calculated for graphene and hBN should ensure an accurate description of the elastic properties of the PG, GP, PBN, and IGP-BN structures, listed in Table 1.

These results show that the longitudinal direction of hBN is more easily deformable than that of graphene, while the transverse direction of graphene is more easily deformable than that of hBN. Moreover, since hBN has low rigidity, its Poisson coefficient is larger than that of graphene. These observations can assist the prediction of the change in elastic properties upon deposition of graphene on hBN and vice versa.

The C₁₁ values in Table 1 also show that the longitudinal direction

of all porous surfaces is more easily deformable compared with the pristine surfaces; moreover, PG is more deformable than PBN, at variance with GP that seems to be more rigid than IGP-BN. PG is more easily deformable than graphene in the transverse direction (based on the C₁₂ values), whereas GP is over three times more rigid than PG. The same behavior is observed for the BN-type materials, which thus exhibit a similar trend in the Young's modulus and Poisson coefficients. The higher rigidity of the GP and IGP-BN surfaces could be due to the higher distortion of their atomic network, since the square geometry formed by their atoms has a lower tension than the hydrogenated hexagon of PG and PBN, and in the case of PG the non-planarity has a major influence on the C₁₁ constant.

It is important to note that, the mechanical stability of 2D systems requires restrictions on the two elastic constants: C₁₁ > 0, C₁₁ - C₁₂ > 0 and C₁₁ + 2C₁₂ > 0 [60]. The elastic constants, presented in Table 1, satisfy these restrictions. Also, the C₁₁ is larger than C₁₂ because the first one is a diagonal component where the stress and strain are applied in the same direction. In C₁₂ the stress and strain are applied and induced in different directions. As a general observation, the relative order of the elastic constants is: Diagonal constants, C₁₁, C₂₂ and C₃₃ are larger than C₁₂, C₁₃ and C₂₃, called off-diagonal constants, what are in turn larger than shear, C₄₄, C₅₅ and C₆₆ constants. Several studies report these behaviors for bulk and surfaces elastic constants [42,61,62].

3.3. Electronic properties

Figs. 2 and 3 display the band structure and density of states of the porous surfaces.

The GP (Fig. 2b) and PBN (Fig. 3a) surfaces have a direct band gap between the top of the valence band (VB) and the bottom of the conduction band (CB), located at the K point. The PG (Fig. 2a) and IGP-BN (Fig. 3b) structures show an indirect band gap between M-K and K points. The PG structure has a wide band gap (3.78 eV) whereas the band gap of GP is 0.83 eV. As shown in the figure, the bands of PG are flat around the top of the VB, which means that the electrons have low mobility in this region; on the other hand, GP shows non-flat bands, indicating a good dispersion, smaller effective mass and a higher mobility for the electrons.

The porosity has a clear impact on the band gap of the graphene-based systems, because the pores are larger than the standards hexagonal units of graphene, suggesting that these materials can be applied in electronic devices, such as transistors [63]. The band gap reduction from PG to GP probably results from the higher structural deformation in the latter when hydrogen atoms are removed, it leads to structural rearrangements, consisting in an alternated rotation (30 degrees) of the hexagonal rings together with a lattice parameter contraction (~10%) which forms a new square ring between the rotated hexagonal rings, as illustrated in Fig. S1 (Supplementary Material), which introduces new virtual energy levels in the forbidden region, associated with the p_z orbitals of the carbon atoms, as can be seen in the density of states (Figs. 2 and 3).

The band gap of PBN, 6.45 eV, is greater than that of hBN, 6.10 eV, and both systems exhibit flat valence and conduction bands. The band gap of IGP-BN decreases to 5.52 eV, which is less than that of the pristine hBN surface, and this system, also exhibits flat bands.

The DOS of PG (Fig. 2a) indicates that the main contribution to the valence and conduction bands around the band gap comes from the 2p_z orbital of the carbon atoms, whereas there is no contribution from the 2s orbital of the hydrogen atoms. According to Fig. 2b, the main contributor to both valence and conduction bands of GP is the 2p_z orbital of the carbon atoms.

In the case of PBN (Fig. 3a), the main contribution to the valence band comes from the 2p_z orbital of the nitrogen atoms, with an additional small contribution from the 2p_z orbital of boron. The conduction band shows an opposite behavior, with the main contribu-

Table 1
Elastic constants C₁₁ and C₁₂ (GPa), Young's modulus (Y, GPa), and Poisson coefficients (ν).

	C ₁₁	C ₁₂	Y	ν
Graphene	1025.92	163.01	1000.02	0.159
PG	304.76	58.45	293.55	0.192
GP	695.44	180.09	648.80	0.259
hBN	897.58	188.02	858.19	0.209
PBN	379.45	109.90	347.62	0.290
IGP-BN	611.09	171.79	562.79	0.281

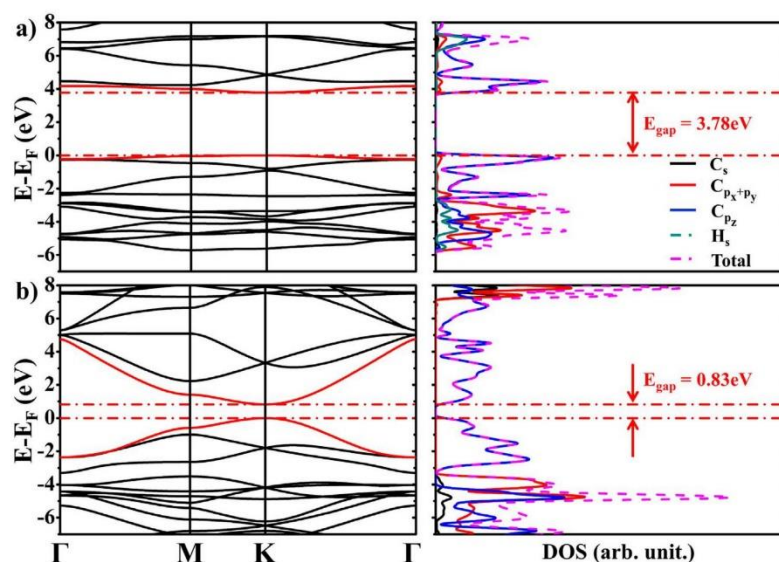


Fig. 2. Band structure and density of states of (a) PG and (b) GP.

tion close to the band gap region coming from the $2p_z$ orbital of the boron atoms, and with a minor contribution from the $2p_z$ orbital of the nitrogen atoms. The hydrogen atoms do not contribute to the conduction and valence bands around the band gap.

For the IGP-BN (Fig. 3b), the main contribution to the valence and conduction bands comes from the $2p_z$ orbital of the nitrogen and boron atoms, respectively.

3.4. Raman spectra

The Raman vibrational spectra and their most intense modes (without shifts) obtained for graphene, hBN (0001) surface, PG, GP,

PBN, and IGP-BN are displayed in Fig. 4. These spectra provide chemical and structural information useful to interpret the experimental results, as well as a reference fingerprint for the structures. The vibrational frequencies at the Γ point were calculated using the numerical second derivatives of the total energies estimated with the coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham algorithm [64–66].

Graphene exhibits a single Raman-active mode at 1592.92 cm^{-1} (E' , carbon symmetric stretching), in agreement with the experimental Raman [67] G band at $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$. GP has eight Raman-active modes, the most intense of which is located at 1743.45 cm^{-1} (A_{1g} , carbon asymmetric stretching). The PG structure shows eleven Raman-active modes, the most intense of which are located at 1399.15 cm^{-1}

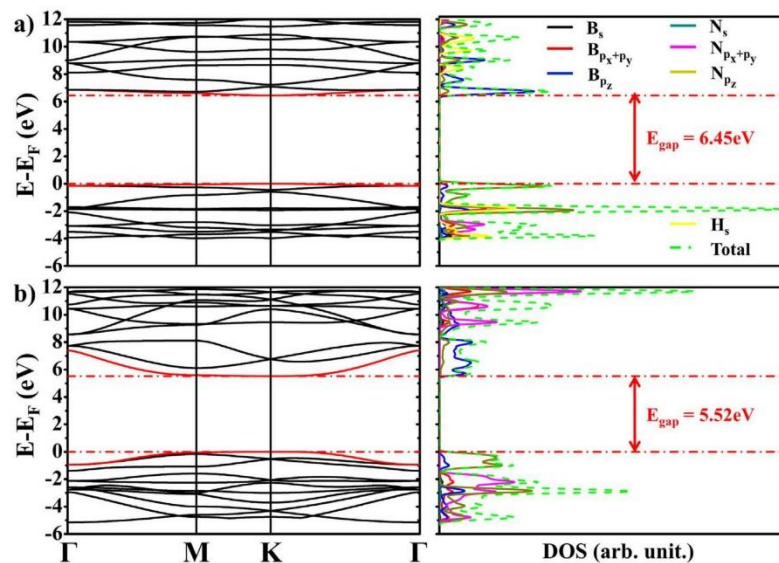


Fig. 3. Band structure and density of states of (a) PBN and (b) IGP-BN.

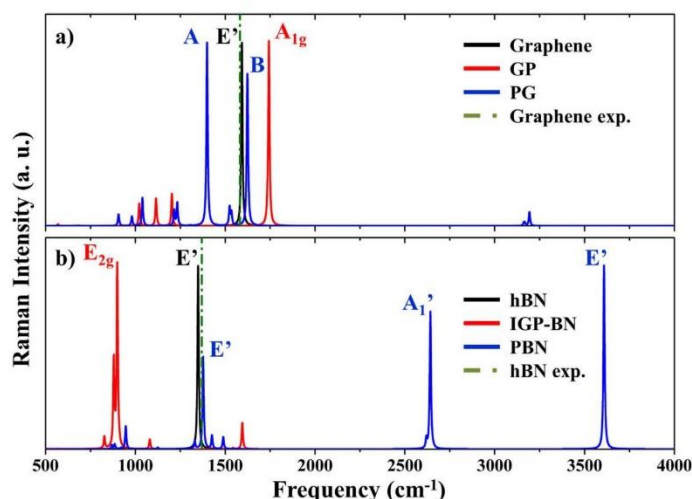


Fig. 4. Vibrational Raman spectra of (a) graphene (this work and Experimental [67]), GP, and PG; (b) hBN (this work and Experimental [68,69]), IGP-BN, and PBN.

(A, carbon scissoring) and 1622.21 cm^{-1} (B, carbon asymmetric stretching and hydrogen rocking).

The hBN structure presents a single active mode located at 1349.37 cm^{-1} (E' , nitrogen and boron scissoring), in good agreement with the peaks in the experimental Raman spectra of two-layer [68] and single-layer [69] hBN films, with frequencies of 1373.40 and $\sim 1369\text{ cm}^{-1}$, respectively. The IGP-BN structure displays ten Raman-active modes, the most intense of which is located at 899.40 cm^{-1} (E_{2g} , boron and nitrogen asymmetric stretching). PBN has eight Raman active modes, the most intense of which are located at 1377.14 cm^{-1} (E' , hydrogen rocking and boron/nitrogen asymmetric stretching), 2641.99 cm^{-1} (A_1' , hydrogen intra-ring symmetric stretching) and 3606.45 cm^{-1} (E' , hydrogen intra-ring symmetric stretching).

For both hydrogenated surfaces, PG and PBN, the only vibrational modes active at frequencies above 3000 cm^{-1} are the symmetric and asymmetric stretching of bonds involving hydrogen atoms; the modes below 3000 cm^{-1} are collective vibrations involving all atoms.

3.5. Topological analysis of the electron density (QTAIM)

The QTAIM analysis of PG shown Table 2 highlights the covalent character of the C-C bonds. The C-H bonds, although covalent, present a directional character, i.e., the electron density is shifted towards the H atom, orientating the electron density towards the pore. In this case, the H atoms (exposed towards the pore) are characterized by van der Waals interactions, which increase the electron density in this region.

Fig. 5 displays the Laplacian of the electron density, the BCPs, and the gradient of the electron density for all porous surfaces, showing the trajectory of the charge density. The blue dashed and red solid lines represent depletion and accumulation of charge (negative and positive contours), respectively; Fig. 5a reveals that the trajectory of the electron density is shifted towards the pore region, especially when the density originates from the H atoms, indicating a higher density in this area. It is also interesting to note that the topology of the PG surface is somewhat similar to a hydrogenated benzene ring, as illustrated in Fig. S2 (Supplementary Material).

According to Table S7 (Supplementary Material), all C and H atoms have the same Bader charges ($\sim 10^{-5}$ and 10^{-3} for C and H, respectively) and atomic volumes (~ 60 and 40 bohr^3 for C and H, respectively): this is a typical characteristic of covalent bonds. Moreover, the atomic charges of atoms located in different planes are slightly more

Table 2

Topological properties of porous surfaces measured at the BCPs: Laplacian of electron density ($\nabla^2\rho(r)$), $|V|/G$ ratio, bond degree ($H/\rho(r)$), ellipticity (ϵ), and bond type. The "cov", "T", and "vdW" labels denote covalent, transitory and van der Waals bond (interactions) types, respectively.

		$\nabla^2\rho(r)$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	ϵ	bond
PG	C ₈ -H ₃	-0.983	7.64	-1.02	0.017	cov
	C ₈ -C ₉	-0.884	4.21	-1.03	0.197	cov
	C ₂ -C ₃	-0.887	4.20	-1.03	0.198	cov
	C ₇ -C ₁₂	-0.885	4.22	-1.03	0.193	cov
	C ₁₂ -H ₅	-0.975	7.64	-1.01	0.018	cov
	C ₁₂ -C ₁₁	-0.887	4.20	-1.03	0.198	cov
	C ₄ -C ₇	-0.684	4.72	-0.89	0.084	cov
GP	H ₆ -H ₅	0.051	0.83	0.13	0.566	vdW
	C ₅ -C ₁	-0.964	4.01	-1.09	0.250	cov
	C ₁ -C ₄	-0.739	4.29	-0.94	0.139	cov
	C ₁ -C ₂	-0.647	4.26	-0.90	0.071	cov
PBN	H ₁ -H ₂	0.054	0.81	0.13	0.376	vdW
	N ₂ -B ₃	0.143	1.83	-0.98	0.012	T
	B ₃ -N ₃	0.280	1.74	-1.00	0.056	T
	B ₂ -H ₁	-0.376	2.80	-1.14	0.097	cov
	B ₂ -N ₂	0.260	1.76	-0.99	0.022	T
IGP-BN	N ₃ -H ₂	-1.58	8.31	-1.35	0.018	cov
	B ₁ -N ₃	0.356	1.71	-1.01	0.046	T
	B ₁ -N ₂	0.143	1.83	-0.99	0.037	T
	B ₁ -N ₁	0.242	1.75	-0.97	0.031	T

positive, as in the case of nonplanar C₈ and C₉ atoms, although have the same atomic volume of planar atoms.

The BCPs of GP are located at the center of the C-C bonds, i.e., the electron density is uniformly distributed between the two C atoms. The analysis of the Laplacian, V/G , and bond degree ($H/\rho(r)$) shows that all C-C bonds are covalent, which is also confirmed by the elliptical shape of the bonds ($\epsilon = 1$). Although all bonds had the same character, the C₅-C₁ bonds in the pore region have a higher electron density, bond degree, and ellipticity than the other bonds, suggesting a more pronounced covalent character, i.e., the electrons are more "arrested", which can have a direct influence on the applications of these materials, such as adsorption of electron-acceptor molecules. As shown in Fig. 5b, "scattered" bonds can be seen along the entire GP structure, even in the vicinity of the pores. The trajectories show that the electron density is distributed closer to the atoms than to the pores, confirming the accumulation of electron density in GP, in contrast with the behavior of PG. As expected for this material, consisting of C atoms and covalent

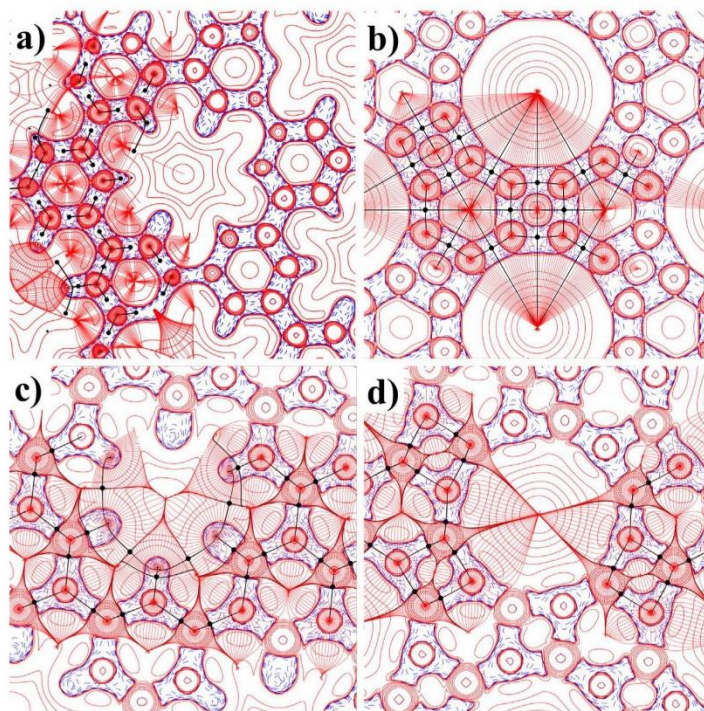


Fig. 5. Laplacian of electron density, BCPs (represented by the black dots), and trajectory of charge density (red lines) for (a) PG, (b) GP, (c) PBN, and (d) IGP-BN surfaces.

bonds, the Bader charges and atomic volumes of all atoms the same, 0.00123 a.u. and 67.45 bohr³, respectively, i.e., there is no charge transfer between the atoms.

The topological analysis of PBN shows that the B-N bonds are transitory, although they have an accentuated covalent character, as indicated by the negative bond degree ($H/\rho(r) \cong 1$), along with the localization of the BCPs and the low ellipticity value (even though different from zero), which denote directional bonds. The B-H and N-H bonds have covalent character, although the N-H bond seems to be more directional and covalent than the B-H one: this can have direct influence on the B₃-N₃ bonds. As it was observed for PG, PBN there is a weak interaction, a van der Waals type, between the H atoms in the pores. For this reason, both structures present a higher electron density in the pore region than the other materials. Fig. 5c highlights the more directional bonds (due to the proximity of the BCPs of the N atoms) and the electron density depletion in the regions corresponding to the H and B atoms. The higher electron density in the PBN than IGP-BN pores represents an important factor, which can affect and/or enhance the applications of PBN. The analysis of the Bader charges highlights charge depletion for H atoms bonded to N and charge accumulation for H bonded to B. The same conclusion is reached by analyzing the atomic volumes, which increase when H is bonded to B, thus explaining the different charge density trajectories observed for H atoms in Fig. 5c. The B₃ atom, being bonded to two N atoms, presents low charge and atomic volume values, owing to its charge transfer to N atoms.

Finally, in the case of IGP-BN, the bonds exhibit the same behavior observed for PBN, and the topological properties confirm the transitory and strongly covalent character of the B-N bonds. Despite having the same porous geometry of GP, in IGP-BN the electron density is not localized near the B and N atoms, as confirmed by the trajectory of the Laplacian in Fig. 5d, which also highlights a higher electron density in the pores. All B and N atoms have the same Bader charges, 0.179 a.u.,

with different signs, although the N atoms have the largest atomic volume, which indicates charge transfer from B to N. This charge transfer explains the higher density in the pores, in contrast with what observed for the covalent GP material. Further information about BCP distances and charge densities can be found in Table S8 (Supplementary Material).

4. Conclusions

Periodic DFT calculations using BLYP, B3LYP, PBE, PBE0, PBESOL0, HSE06, and modified B3LYP*(12% hybrid) functionals with all-electron TZVP basis sets were performed to simulate the structural, electronic, elastic, and Raman properties of PG, GP, PBN, and IGP-BN single-layers. Among the tested functionals, the B3LYP* yielded the most reliable results, in terms of structural and electronic properties of both bulk graphite and hBN, and for graphene and hBN (0001) single-layer. As the selected functional yield a good description of the precursor structures, they are also expected to predict the properties of PG, GP, PBN, and IGP-BN with good accuracy.

The analysis of the band structure shows that PG and GP presents a indirect band gap between M-K and K points, and a direct band gap located at the K point, respectively. For the PBN and IGP-BN, the inverse behavior was found, as for PBN has a direct band gap, and IGP-BN has an indirect band gap. A significant displacement of the conduction band toward the forbidden region is observed for GP and IGP-BN.

The analysis of the elastic properties indicates that all porous structures are more deformable in the longitudinal direction than their pristine counterparts: the corresponding elastic constants of GP and IGP-BN are around two-thirds of the values measured for their respective precursors. Moreover, GP shows higher rigidity than graphene in the transverse direction. The Young's modulus and Poisson coefficient values exhibit the same trend.

The Raman spectra of graphene and hBN are in good agreement with the experimental results, which allowed us to determine with reliability the Raman spectra of the porous structures and determine their correspondent most intense vibrational modes.

The QTAIM analysis showed that the charge density of the dehydrogenated structures, GP and IGP-BN, is located close to the atoms, whereas that of the hydrogenated PG and PBN materials is shifted towards the pore center, which can directly influence their applications in adsorption processes, among the others. Moreover, PBN, owing to its transitory bonds, has a higher charge density than IGP-BN.

The porous structures examined in this work can play an important role in improving the performance of current and new nanosystems, motivating further experimental and theoretical studies in this field.

Acknowledgements

This work was supported by the Brazilian funding agencies CNPq (grant no. 46126-4), CAPES (grant no. 787027/2013, 8881.068492/2014-01), and FAPESP (grant no. 2013/07296-2, 2016/07476-9, 2016/25500-4). The computational facilities were supported by resources supplied by the Molecular Simulations Laboratory, São Paulo State University, Bauru, Brazil. We would also like to thank Prof. Claudio Zicovich-Wilson (in memoriam) for the initial collaboration and suggestions.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jssc.2017.10.025.

References

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [2] D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin, S.V. Morozov, P. Blake, M.P. Halsall, A.C. Ferrari, D.W. Boukhalov, M.I. Katsnelson, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: evidence for Graphane, *Science* 323 (2009) 610–613. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1167130>.
- [3] Y. Xu, G. Shi, X. Duan, Self-assembled three-dimensional graphene macrostructures: synthesis and applications in supercapacitors, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 1666–1675. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00117>.
- [4] Y. Chen, C. Tan, H. Zhang, L. Wang, Two-dimensional graphene analogues for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2681–2701. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00300D>.
- [5] T.R. Fadel, T.M. Fahmy, Immunotherapy applications of carbon nanotubes: from design to safe applications, *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 198–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.02.005>.
- [6] Q. Wang, X. Wang, Z. Chai, W. Hu, Low-temperature plasma synthesis of carbon nanotubes and graphene based materials and their fuel cell applications, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8821–8834. <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60205b>.
- [7] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, C. Zhi, Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets, *ACS Nano* 4 (2010) 2979–2993. <http://dx.doi.org/10.1021/nn1006495>.
- [8] C.R. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R.S. Ma, J.C. Lu, H.M. Guo, X. Lin, G.L. Yu, Y. Cao, R.V. Gorbachev, A.V. Kretinin, J. Park, L.A. Ponomarenko, M.I. Katsnelson, Y.N. Gornostyrev, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Casiraghi, H. Gao, A.K. Geim, K.S. Novoselov, Commensurate–incommensurate transition in graphene on hexagonal boron nitride, *Nat. Phys.* 10 (2014) 1–6. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2954>.
- [9] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, Boron nitride nanotubes, *Science* 269 (1995) 966–967. <http://dx.doi.org/10.1126/science.269.5226.966>.
- [10] D. Golberg, Y. Bando, O. Stéphan, K. Kurashima, Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2441. <http://dx.doi.org/10.1063/1.122475>.
- [11] X. Li, X. Hao, M. Zhao, Y. Wu, J. Yang, Y. Tian, G. Qian, Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride by Molten Hydroxides, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2200–2204. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204031>.
- [12] R. Quhe, J. Ma, Z. Zeng, K. Tang, J. Zheng, Y. Wang, Z. Ni, L. Wang, Z. Gao, J. Shi, J. Lu, Tunable band gap in few-layer graphene by surface adsorption, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1794. <http://dx.doi.org/10.1038/srep01794>.
- [13] R. Paupitz, P.A.S. Autreto, S.B. Legoas, S.G. Srinivasan, A.C.T. van Duin, D.S. Galvão, Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study, *Nanotechnology* 24 (2013) 35706. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/3/035706>.
- [14] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon* 45 (2007) 1558–1565. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [15] M.Z.S. Flores, P.A.S. Autreto, S.B. Legoas, D.S. Galvão, Graphene to graphane: a theoretical study, *Nanotechnology* 20 (2009) 465704. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/46/465704>.
- [16] Z.H. Ni, T. Yu, Y.H. Lu, Y.Y. Wang, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening, *ACS Nano* 2 (2008) 2301–2305. <http://dx.doi.org/10.1021/nn800459e>.
- [17] F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov, Structural defects in graphene, *ACS Nano* 5 (2011) 26–41. <http://dx.doi.org/10.1021/nn102598m>.
- [18] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. Van Den Brink, P.J. Kelly, Doping graphene with metal contacts, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 4–7. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>.
- [19] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler, R. Rieger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision, *Chem. Commun.* (2009) 6919. <http://dx.doi.org/10.1039/b915190g>.
- [20] Y. Li, Z. Zhou, P. Shen, Z. Chen, Two-dimensional polyphenylene: experimentally available porous graphene as a hydrogen purification membrane, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3672. <http://dx.doi.org/10.1039/b926313f>.
- [21] A. Du, Z. Zhu, S.C. Smith, Multifunctional porous graphene for nanoelectronics and hydrogen storage: new properties revealed by first principle calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2876–2877. <http://dx.doi.org/10.1021/ja100156d>.
- [22] Y. Ding, Y. Wang, S. Shi, W. Tang, Electronic structures of porous graphene, BN, and BC2N sheets with one- and two-hydrogen passivations from first principles, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5334–5343. <http://dx.doi.org/10.1021/jp110336r>.
- [23] G. Brunetto, P.A.S. Autreto, L.D. Machado, B.I. Santos, R.P.B. Dos Santos, D.S. Galvão, Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12810–12813. <http://dx.doi.org/10.1021/jp211300n>.
- [24] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7260–7268. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.7260>.
- [25] Y.X. Yu, Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13559. <http://dx.doi.org/10.1039/c3ta12639k>.
- [26] Q. Song, B. Wang, K. Deng, X. Feng, M. Wagner, J.D. Gale, K. Müllen, L. Zhi, M. Saleh, X.L. Feng, K. Müllen, R. Fasel, Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nonlocalized cyclohexatriene units, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 38–41. <http://dx.doi.org/10.1039/C2TC00006G>.
- [27] R. Totani, C. Grazioli, T. Zhang, I. Bidermann, J. Lüder, M. de Simone, M. Coreno, B. Brena, L. Luzzi, C. Puglia, Electronic structure investigation of biphenylene films, *J. Chem. Phys.* 146 (2017) 54705. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4975104>.
- [28] Q.S. Du, P.D. Tang, H.L. Huang, F.L. Du, K. Huang, N.Z. Xie, S.Y. Long, Y.M. Li, J.S. Qiu, R.B. Huang, A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzene, *Sci. Rep.* 7 (2017) 40796. <http://dx.doi.org/10.1038/srep40796>.
- [29] E. Perim, R. Paupitz, P.A.S. Autreto, D.S. Galvão, Inorganic Graphenylene: a Porous Two-Dimensional Material With Tunable Band Gap, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23670–23674. <http://dx.doi.org/10.1021/jp502119y>.
- [30] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry), Oxford University Press, UK, 1990.
- [31] C. Gatti, S. Casassa, TOPOND User's Manual, CNR-CSRSC, Milano, 2013.
- [32] R. Dovesi, R. Orlando, A. Erba, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalieri, S. Casassa, L. Maschio, M. Ferrabone, M. De La Pierre, P. D'Arco, Y. Noël, M. Causà, M. Rérat, B. Kirtman, CRYSTAL14: a program for the *ab initio* investigation of crystalline solids, *Int. J. Quantum Chem.* 114 (2014) 1287–1317. <http://dx.doi.org/10.1002/qua.24658>.
- [33] M. C. Y.N.R. Dovesi, V.R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalieri, K. Doll, N.M. Harrison, L.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL14 User's Manual, University of Torino, Torino, 2014.
- [34] M.F. Peintinger, D.V. Oliveira, T. Bredow, Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations, *J. Comput. Chem.* 34 (2013) 451–459. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.23153>.
- [35] S. Casassa, A. Erba, J. Baima, R. Orlando, Electron density analysis of large (molecular and periodic) systems: a parallel implementation, *J. Comput. Chem.* 36 (2015) 1940–1946. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.24033>.
- [36] P.L.A. Popelier, A robust algorithm to locate automatically all types of critical points in the charge density and its Laplacian, *Chem. Phys. Lett.* 228 (1994) 160–164. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)00897-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(94)00897-3).
- [37] R.W.G. Wyckoff, *2ednCrystal Structures 1*, Interscience, New York, 1963.
- [38] R.S. Pease, An X-ray study of boron nitride, *Acta Crystallogr.* 5 (1952) 356–361. <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X52001064>.
- [39] G. Cassabois, P. Valvin, B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nat. Photonics* 10 (2016) 262–267. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2015.277>.
- [40] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, Experimental Review of Graphene, *ISRN, Condens. Matter Phys.* 2012 (2012) 1–56. <http://dx.doi.org/10.5402/2012/501686>.
- [41] Y. Stehle, H.M. Meyer, R.R. Unocic, M. Kidder, G. Polizos, P.G. Datskos, R. Jackson, S.N. Smirnov, I.V. Vlassiouk, Synthesis of hexagonal boron nitride

- monolayer: control of nucleation and crystal morphology, *Chem. Mater.* 27 (2015) 8041–8047. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03607>.
- [42] N.L. Marana, S. Casassa, E. Longo, J.R. Sambrano, Structural, electronic, vibrational, and topological analysis of single-walled zinc oxide nanotubes, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 6814–6823. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11905>.
- [43] N.L. Marana, A.R. Albuquerque, F.A. La Porta, E. Longo, J.R. Sambrano, Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes, *J. Solid State Chem.* 237 (2016) 36–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.017>.
- [44] A. Beltrán, J. Andrés, J.R. Sambrano, E. Longo, Density Functional Theory Study on the Structural and Electronic Properties of Low Index Rutile Surfaces for TiO_2 / SnO_2 / TiO_2 and SnO_2 / TiO_2 / SnO_2 Composite Systems [†], *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 8943–8952. <http://dx.doi.org/10.1021/jp801604n>.
- [45] M.L. Moreira, E.C. Paris, G.S. do Nascimento, V.M. Longo, J.R. Sambrano, V.R. Mastelaro, M.I.B. Bernardi, J. Andrés, J.A. Varela, E. Longo, Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight, *Acta Mater.* 57 (2009) 5174–5185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2009.07.019>.
- [46] A.R. Albuquerque, M.L. Garzim, I.M.G. dos Santos, V. Longo, E. Longo, J.R. Sambrano, DFT Study with Inclusion of the Grimme Potential on Anatase TiO_2 structure, Electronic, and Vibrational Analyses, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 11731–11735. <http://dx.doi.org/10.1021/jp308318j>.
- [47] V.L. Solozhenko, A.G. Lazarenko, J.P. Petit, A.V. Kanaev, Bandgap energy of graphite-like hexagonal boron nitride, *J. Phys. Chem. Solids* 62 (2001) 1331–1334. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697\(01\)00030-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3697(01)00030-0).
- [48] Y.-N. Xu, W.Y. Ching, Calculation of ground-state and optical properties of boron nitrides in the hexagonal, cubic, and wurtzite structures, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7787–7798. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.7787>.
- [49] J. Furthmüller, J. Hafner, G. Kresse, *Ab initio* calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 15606–15622. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.15606>.
- [50] X. Blase, A. Rubio, S.G. Louie, M.L. Cohen, Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 6868–6875. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.6868>.
- [51] B. Arnaud, S. Lebègue, P. Rabiller, M. Alouani, Huge Excitonic Effects in Layered Hexagonal Boron Nitride, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 26402. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.026402>.
- [52] S.-P. Gao, Crystal structures and band gap characters of h-BN polytypes predicted by the dispersion corrected DFT and GW method, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1817–1820. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2012.07.022>.
- [53] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda, Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal, *Nat. Mater.* 3 (2004) 404–409. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1134>.
- [54] A. Zunger, A. Katzir, A. Halperin, Optical properties of hexagonal boron nitride, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5560–5573. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5560>.
- [55] D.A. Evans, A.G. McGlynn, B.M. Towilson, M. Gunn, D. Jones, T.E. Jenkins, R. Winter, N.R.J. Poolton, Determination of the optical band-gap energy of cubic and hexagonal boron nitride using luminescence excitation spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 75233. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/20/7/075233>.
- [56] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>.
- [57] O.L. Blakslee, D.G. Proctor, E.J. Seldin, G.B. Spence, T. Weng, Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 3373–3382. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1659428>.
- [58] E.J. Seldin, C.W. Nezbeda, Elastic constants and electron-microscope observations of neutron-irradiated compression-annealed pyrolytic and single-crystal graphite, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 3389–3400. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1659430>.
- [59] K.N. Kudin, G.E. Scuseria, B.I. Yakobson, C2F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235406. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235406>.
- [60] P.M. Anderson, J.P. Hirth, J. Lothe, *Theory of Dislocations*, 3rd edn., Cambridge University Press, 2017.
- [61] A.R. Albuquerque, J. Maul, E. Longo, I.M.G. Dos Santos, J.R. Sambrano, Hydrostatic and [001] uniaxial pressure on anatase TiO_2 by periodic B3LYP-D* calculations, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 7050–7061. <http://dx.doi.org/10.1021/jp311572y>.
- [62] J. Maul, I.M.G. Santos, J.R. Sambrano, A. Erba, Thermal properties of the orthorhombic CaSnO_3 perovskite under pressure from ab initio quasi-harmonic calculations, *Theor. Chem. Acc.* 135 (2016) 36. <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-015-1765-9>.
- [63] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, Graphene nanomesh, *Nat. Nanotechnol.* 5 (2010) 190–194. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.8>.
- [64] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, R. Dovesi, Calculation of first and second static hyperpolarizabilities of one- to three-dimensional periodic compounds. Implementation in the CRYSTAL code, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 244110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3043366>.
- [65] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. the implementation in the crystal code, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 1450–1459. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20905>.
- [66] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, R. Dovesi, Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: the role of symmetry and related computational aspects, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 14110. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2817596>.
- [67] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano Lett.* 10 (2010) 751–758. <http://dx.doi.org/10.1021/nl904286r>.
- [68] L. Song, L. Ci, H. Lu, P.B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A.G. Kvashnin, D.G. Kvashnin, J. Lou, B.I. Yakobson, P.M. Ajayan, Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers, *Nano Lett.* 10 (2010) 3209–3215. <http://dx.doi.org/10.1021/nl1022139>.
- [69] R.V. Gorbachev, I. Riaz, R.R. Nair, R. Jalil, L. Britnell, B.D. Belle, E.W. Hill, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, P. Blake, Hunting for monolayer boron nitride: optical and Raman signatures, *Small* 7 (2011) 465–468. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201001628>.

Supplementary Material

Theoretical Study of Porous Surfaces Derived from Graphene and Boron Nitride

G. S. L. Fabris¹, N. L. Marana¹, E. Longo², J. R. Sambrano^{1*}

¹*Modeling and Molecular Simulation Group - CDMF, São Paulo State University, P.O. Box 17033-360, Bauru, SP, Brazil*

²*Chemistry Institute - CDMF, Federal University of São Carlos, P.O. Box 14801-907, São Carlos, SP, Brazil*

email: sambrano@fc.unesp.br

Table S1: Vibrational modes of PG and GP. Mode, frequency (cm⁻¹) and irreducible representation.

PG			GP		
Mode	Frequency	Irrep	Mode	Frequency	Irrep
1	0.00	A	1	0.00	A _{2u}
2	0.00	B	2	0.00	E _{1u}
3	0.00	B	3	213.82	E _{2u}
4	28.88	B	4	227.55	B _{1g}
5	169.40	A	5	369.89	E _{1g}
6	218.91	B	6	467.67	B _{1u}
7	239.75	A	7	539.87	E _{1g}
8	244.48	B	8	568.72	E _{2g}
9	340.65	B	9	650.34	B _{2g}
10	430.02	B	10	720.56	E _{2u}
11	453.44	A	11	787.88	A _{1u}
12	466.15	B	12	819.78	E _{1u}
13	474.84	A	13	866.61	B _{2u}
14	638.83	B	14	903.95	A _{2g}
15	641.30	B	15	950.41	A _{2g}
16	652.68	A	16	1021.93	A _{1g}
17	654.96	B	17	1115.10	E _{2g}
18	667.95	A	18	1203.31	E _{2g}
19	680.48	B	19	1231.98	B _{2u}
20	683.75	B	20	1265.15	E _{1u}
21	809.35	B	21	1300.31	B _{1u}
22	837.30	B	22	1570.25	E _{1u}
23	841.29	B	23	1734.99	E _{2g}
24	892.25	A	24	1743.45	A _{1g}
25	904.96	B			
26	906.43	A			
27	980.50	A			
28	980.52	B			
29	1005.69	A			
30	1039.16	A			
31	1045.11	A			
32	1137.18	B			
33	1141.68	A			
34	1215.79	A			
35	1233.16	B			
36	1298.66	B			
37	1305.45	B			
38	1306.27	B			
39	1375.15	A			
40	1381.53	B			
41	1389.06	B			

42	1399.16	A
43	1524.38	A
44	1535.01	B
45	1620.53	A
46	1620.71	B
47	1622.66	B
48	1624.91	A
49	3160.74	A
50	3162.45	B
51	3167.48	A
52	3174.18	B
53	3188.12	A
54	3193.34	A

Table S2: Vibrational modes of PBN and IGP-BN. Mode, frequency (cm⁻¹) and irreducible representation.

PBN			IGP-BN		
Mode	Frequency	Irrep	Mode	Frequency	Irrep
1	0.00	A''	1	0.00	A _u
2	0.00	E'	2	0.00	E _{1u}
3	74.31	E''	3	150.33	B _g
4	153.05	E''	4	155.91	E _{2u}
5	157.06	A''	5	204.88	E _{1g}
6	304.12	E''	6	426.49	B _u
7	319.70	A' ₂	7	488.67	E _{2g}
8	411.90	E'	8	566.96	E _{1g}
9	415.35	A''	9	649.24	B _g
10	561.22	E'	10	714.06	E _{2u}
11	566.34	A' ₂	11	729.83	E _{1u}
12	647.00	E''	12	809.77	B _u
13	718.05	A''	13	812.19	A _g
14	723.10	E''	14	826.01	A _u
15	773.85	A''	15	827.41	A _g
16	869.04	A' ₁	16	879.96	A _g
17	884.95	E'	17	899.40	E _{2g}
18	913.62	A' ₁	18	1080.15	E _{2g}
19	920.99	E''	19	1148.52	E _{1u}
20	946.44	A' ₁	20	1205.28	B _u
21	962.73	A''	21	1355.24	B _u
22	1063.38	E'	22	1388.87	E _{1u}
23	1124.42	E'	23	1543.39	A _g
24	1212.94	A' ₂	24	1595.16	E _{2g}
25	1226.68	E'			
26	1249.95	A' ₂			

27	1267.03	A ₂ '
28	1294.47	A ₂ '
29	1330.14	A ₁ '
30	1377.14	E'
31	1426.20	E'
32	1489.10	E'
33	2619.43	E'
34	2641.99	A ₁ '
35	3606.46	E'
36	3608.65	A ₁ '

Table S3: Cell parameters (Å) and band gap energy (E_g , eV) of bulk graphite and hBN, with corresponding difference (%) from the experimental values shown in parentheses.

	Graphite		hBN		E_g
	a	c	a	c	
BLYP	2.468 (0.5)	6.608 (1.3)	2.504 (0.0)	7.390 (10.9)	4.84 (18.8)
B3LYP	2.452 (0.2)	6.545 (2.3)	2.504 (0.0)	7.390 (10.9)	6.56 (10.2)
B3LYP*	2.457 (0.0)	6.560 (2.0)	2.509 (0.2)	7.447 (11.8)	5.88 (1.3)
PBE	2.461 (0.2)	6.495 (3.0)	2.513 (0.4)	7.177 (7.7)	4.70 (21.1)
PBE0	2.444 (0.5)	6.431 (4.0)	2.496 (0.3)	7.046 (5.8)	6.81 (14.3)
PBESOL0	2.439 (0.7)	6.232 (6.9)	2.491 (0.5)	6.543 (1.8)	6.46 (8.6)
HSE06	2.444 (0.5)	6.433 (3.9)	2.497 (0.3)	7.048 (5.8)	6.06 (1.7)
Exp.	2.456[37]	6.696[37]	2.504[38]	6.661[38]	5.96[39]

Table S4: Cell parameters (Å) and band gap energy (E_g , eV) of graphene and its inorganic analogue single-layer hBN, with differences (%) from the experimental values shown in parentheses.

	Graphene		hBN	
	a	a	a	E_g
BLYP	2.468 (0.5)	2.520 (0.6)	5.01 (15.8)	
B3LYP	2.451 (0.2)	2.503 (0.0)	6.84 (14.9)	
B3LYP*	2.457 (0.0)	2.508 (0.2)	6.10 (2.4)	
PBE	2.460 (0.2)	2.512 (0.3)	4.99 (16.3)	
PBE0	2.444 (0.5)	2.495 (0.3)	7.27 (22.1)	
PBESOL0	2.439 (0.7)	2.490 (0.6)	7.23 (21.5)	
HSE06	2.444 (0.5)	2.496 (0.3)	6.52 (9.5)	
Exp.	2.456	2.504	5.96	

Table S5: Lattice parameters (a , b , Å), space group, and internal atom coordinates of conventional cell of porous single-layers.

	a	b	space group	Atom	X/a	Y/b	Z
PG	12.886	7.426	C222	H	0.85695	0.00000	0.00000
				H	0.57024	0.27767	-0.02617
				C	0.77301	0.00000	0.00000
				C	0.61300	0.15773	-0.01234
				C	0.55756	0.00000	0.00000
				C	0.22108	0.33669	0.00832
GP	6.735	6.735	P6/mmm	C	0.87309	0.54527	0.00000
PBN	7.622	7.622	P-6m2	H	0.84961	0.15039	0.00000
				H	0.13543	0.86457	0.00000
				B	0.22546	0.77454	0.00000
				B	0.55625	0.44375	0.00000
				N	0.77329	0.22671	0.00000
				N	0.44358	0.55642	0.00000
IGP-BN	6.818	6.818	P6/m	B	0.88086	0.54298	0.00000
				N	0.31860	0.44578	0.00000

Table S6: Unit cell parameters (a , b , Å), bond length (Å), bond angles (degree) and dihedral angles (degree) of porous single-layers.

PG							
<i>a</i>	<i>b</i>	bond length		bond angles		dihedral angles	
7.426	7.437	C ₁ -C ₂	1.39	C ₁ -C ₂ -C ₃	118.33	H ₁ -C ₁ -C ₂ -C ₃	174.77
		C-H	1.08	H ₁ -C ₁ -C ₂	118.38	C ₃ -C ₄ -C ₇ -C ₈	11.87
		C ₇ -C ₈	1.40	C ₃ -C ₄ -C ₇	121.72	C ₃ -C ₄ -C ₇ -C ₁₂	11.87
		C ₄ -C ₇	1.49	C ₇ -C ₁₂ -H ₅	119.86	H ₄ -C ₁₀ -C ₉ -C ₈	170.84
GP							
<i>a</i>	<i>b</i>	bond length		bond angles		dihedral angles	
6.735	6.735	C ₁ -C ₂	1.48	C ₁ -C ₂ -C ₃	90.00		
		C ₁ -C ₄	1.46	C ₂ -C ₃ -C ₄	90.00	C ₅ -C ₁ -C ₄ -C ₃	180.00
		C ₁ -C ₅	1.35	C ₄ -C ₁ -C ₅	120.00		
PBN							
<i>a</i>	<i>b</i>	bond length		bond angles		dihedral angles	
7.622	7.622	B ₁ -N ₁	1.44	B ₁ -N ₁ -B ₂	117.81		
		B ₂ -N ₂	1.44	N ₄ -B ₁ -N ₁	122.19	B ₁ -N ₁ -B ₂ -H ₁	180.00
		N ₂ -B ₃	1.48	B ₂ -N ₂ -B ₃	121.09		

		B ₃ -N ₃	1.43	N ₃ -B ₃ -N ₂	121.73		
		B ₂ -H ₁	1.19	H ₁ -B ₂ -N ₂	118.91	N ₂ -B ₃ -N ₃ -H ₂	0.00
		N ₃ -H ₂	1.01	H ₂ -N ₃ -B ₃	118.26		
IGP-BN							
<i>a</i>	<i>b</i>	bond length		bond angles		dihedral angles	
		B ₁ -N ₁	1.46	B ₁ -N ₁ -B ₂	84.10		
6.818	6.818	B ₁ -N ₂	1.50	N ₁ -B ₂ -N ₂	95.90	N ₃ -B ₁ -N ₂ -B ₂	180.00
		B ₁ -N ₃	1.40	N ₂ -B ₁ -N ₃	120.91		

Table S7: Bader charges (a. u.) and atomic volumes (bohr³), for PG, GP, PBN and IGP-BN single-layers.

	A-B	Q _A	Q _B	V _A	V _B
PG	C ₈ -H ₃	-2.13·10 ⁻⁵	-5.64·10 ⁻³	69.60	40.97
	C ₈ -C ₉	-2.13·10 ⁻⁵	9.25·10 ⁻³	69.60	62.44
	C ₂ -C ₃	9.62·10 ⁻³	9.59·10 ⁻³	61.93	61.93
	C ₇ -C ₁₂	9.25·10 ⁻³	-4.87·10 ⁻³	62.44	69.67
	C ₁₂ -H ₅	-4.87·10 ⁻³	-5.94·10 ⁻³	69.67	42.57
	C ₁₂ -C ₁₁	-4.87·10 ⁻³	9.59·10 ⁻³	69.67	61.93
	C ₄ -C ₇	9.3·10 ⁻³	9.25·10 ⁻³	62.42	62.44
	H ₆ -H ₅	-5.63·10 ⁻³	-5.94·10 ⁻³	40.97	42.57
GP	C ₅ -C ₁				
	C ₁ -C ₄	1.23x10 ⁻³	1.23x10 ⁻³	67.45	67.45
	C ₁ -C ₂				
PBN	H ₁ -H ₂	-0.064	0.355	53.95	24.86
	N ₂ -B ₃	-0.144	0.179	84.28	51.09
	B ₃ -N ₃	0.179	-1.80	51.09	118.39
	B ₂ -H ₁	0.072	-0.064	63.73	53.95
	B ₂ -N ₂	0.072	-0.144	63.73	84.28
	N ₃ -H ₂	-1.80	0.355	118.39	24.86
	B ₁ -N ₃				
IGP-BN	B ₁ -N ₂	0.179	-0.177	51.09	92.30
	B ₁ -N ₁				

Table S8: Topological properties of porous surfaces at the bond critical point (*BCP*): A(B)-*BCP* distance (d_{BCP-A} , d_{BCP-B} , Å), charge density ($\rho(r)$), laplacian of electron density ($\nabla^2\rho(r)$), $|V|/G$ ratio, bond degree ($H/\rho(r)$), ellipticity (ϵ) and bond type. The cov, transit and vdW notation refers to covalent, transition and van der Waals bond type or interaction.

		<i>BCP</i>							
	A-B	d_{BCP-A}	d_{BCP-B}	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	V /G	$H/\rho(r)$	E	bond
PG	C ₈ -H ₃	0.683	0.399	0.285	-0.983	7.64	-1.02	0.017	cov
	C ₈ -C ₉	0.696	0.699	0.312	-0.884	4.21	-1.03	0.197	cov
	C ₂ -C ₃	0.696	0.698	0.312	-0.887	4.20	-1.03	0.198	cov
	C ₇ -C ₁₂	0.696	0.699	0.312	-0.885	4.22	-1.03	0.193	cov
	C ₁₂ -H ₅	0.684	0.399	0.284	-0.975	7.64	-1.01	0.018	cov
	C ₁₂ -C ₁₁	0.696	0.698	0.312	-0.887	4.20	-1.03	0.198	cov
	C ₄ -C ₇	0.744	0.744	0.263	-0.684	4.72	-0.89	0.084	cov
	H ₆ -H ₅	0.993	1.024	0.015	0.051	0.83	0.13	0.566	vdW
GP	C ₅ -C ₁	0.677	0.677	0.330	-0.964	4.01	-1.09	0.250	cov
	C ₁ -C ₄	0.733	0.733	0.281	-0.739	4.29	-0.94	0.139	cov
	C ₁ -C ₂	0.742	0.742	0.260	-0.647	4.26	-0.90	0.071	cov
PBN	H ₁ -H ₂	0.914	1.021	0.016	0.054	0.81	0.13	0.376	vdW
	N ₂ -B ₃	0.997	0.490	0.183	0.143	1.83	-0.98	0.012	T
	B ₃ -N ₃	0.476	0.958	0.204	0.280	1.74	-1.00	0.056	T
	B ₂ -H ₁	0.524	0.665	0.186	-0.376	2.80	-1.14	0.097	cov
	B ₂ -N ₂	0.478	0.962	0.201	0.260	1.76	-0.99	0.022	T
	N ₃ -H ₂	0.275	0.732	0.338	-1.58	8.31	-1.35	0.018	cov
IGP-BN	B ₁ -N ₃	0.469	0.932	0.215	0.356	1.71	-1.01	0.046	T
	B ₁ -N ₂	0.495	1.009	0.178	0.143	1.83	-0.99	0.037	T
	B ₁ -N ₁	0.485	0.975	0.188	0.242	1.75	-0.97	0.031	T

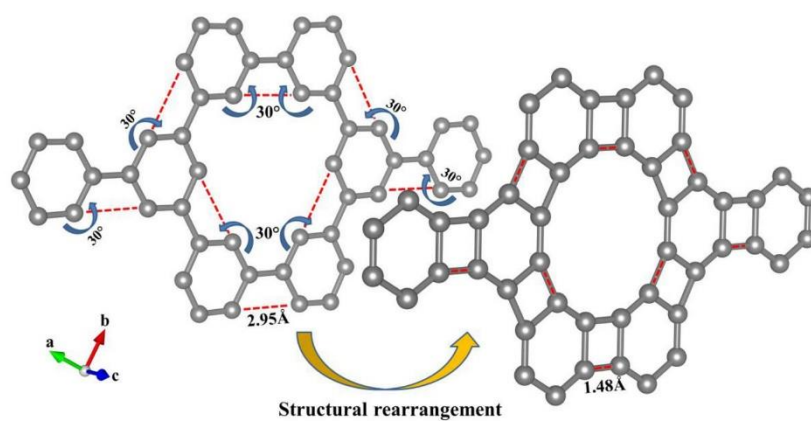


Figure S1: Structural rearrangement representation of PG without hydrogen to GP in perspective view. The blue arrows represent the rotation direction of the rings and the red dashed lines indicate the location of the bonds formed in the rearrangement.

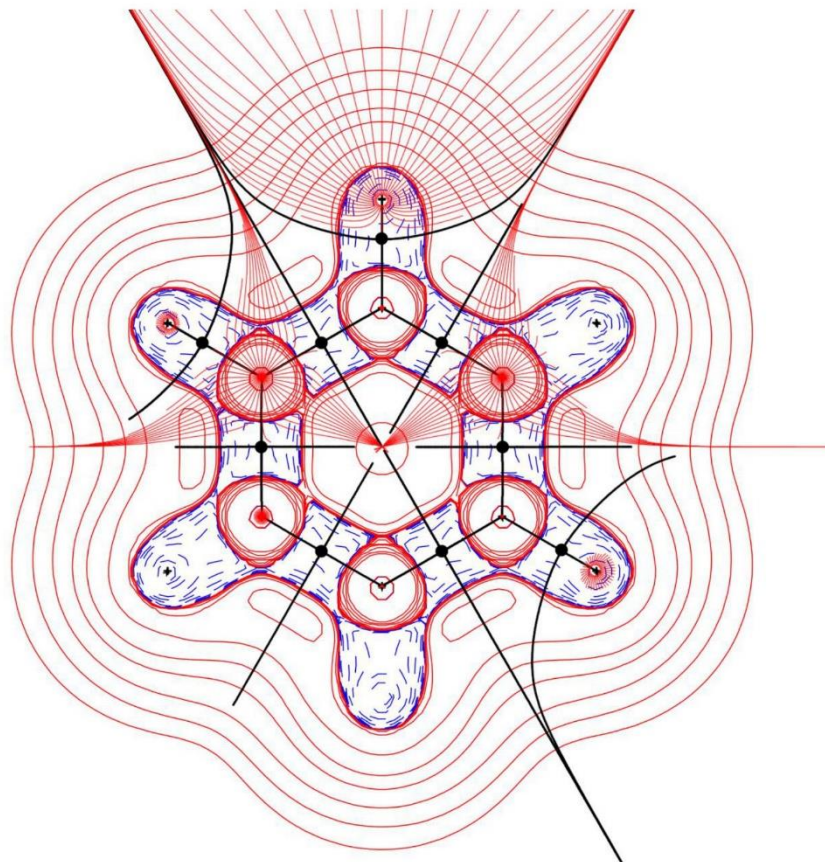
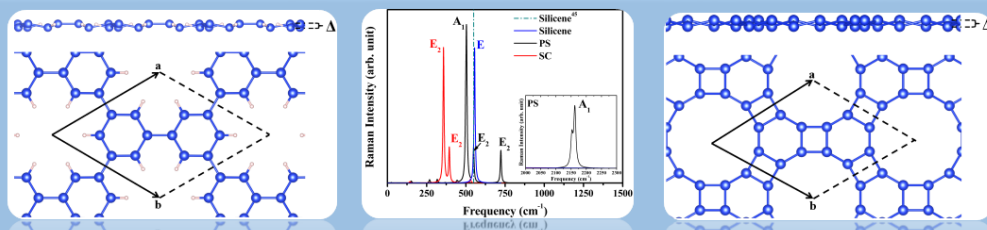


Figure S2: Laplacian of electron density, BCPs (represented by the black dots), and trajectory of charge density (red lines) for a benzene molecule.

Capítulo 5: “*Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study*” - *Theoretical Chemistry Accounts*



Neste capítulo superfícies nanoporosas derivadas do siliceno, chamadas siliceno poroso e silicenileno são propostas e estudadas via DFT com o funcional B3LYP modificado e conjuntos de bases all-elétron Gaussianas.



Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study

G. S. L. Fabris¹ · N. L. Marana¹ · E. Longo² · J. R. Sambrano¹

Received: 30 October 2017 / Accepted: 19 December 2017 / Published online: 5 January 2018
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Nanoporous single-layers surfaces derived from silicene, named porous silicene (PS) and silicenylene (SC) have been studied via periodic density functional theory with a modified B3LYP functional combined with an all-electron Gaussian basis set. The structural, elastic, electronic and vibrational properties of these nanoporous surfaces were simulated and analyzed. The results show that both PS and SC structures had a non-null band gap and a buckled structure such as pristine silicene, besides that they are more susceptible to longitudinal and transversal deformation than silicene. The large and well-defined porous diameter of PS and SC can bring new applications, such as gas separation, filtering and as anode material for lithium-ion batteries. These results are a challenge for the experimentalists to synthesize these new nanomaterials, comparing their properties with those described in this work.

Keywords Nanoporous · Silicene · Graphene-like · Porous silicene · Modified functional · B3LYP*

1 Introduction

This paper belongs to a collaborative project with Professor Claudio Zicovich-Wilson, initialized during one of his visit to Brazil. During his stay, our particular interest was devoted to the computational modeling of organic and inorganic nanoporous surfaces as described below.

The improvement and the level of chemical synthesis have reached a high sophistication and can bring new and interesting discovery in the nanotechnology field.

Materials with similar structures of graphene, called graphene-like (honeycomb network), have been studied and applied in several areas of science, but specially in the case of zero band gap materials their applications in

semiconductor devices are still problematic. Consequently, there is an increment in the search of chemical [1–4] and physical [5–7] methods with the aim of modifying the band gap on this class of materials.

For this reason, plausible alternatives, such as inorganic graphene-like structures, can bring new possibilities. In IV-group elements, such as silicon and germanium, there is some chemical similarity to carbon; therefore, they can form graphene-like structures, named as silicene [8, 9] and germanene [10], both with zero band gap.

The main difference between the last two structures and the graphene is that Si and Ge have larger ionic radius, which promotes sp^3 hybridization, differently from C since sp^2 hybridization is more energetically favorable; this enables the silicene bonding to be formed by a mixed sp^2 and sp^3 hybridization. The silicene has one of the two sublattices being displaced vertically with respect to the other, which is called buckling. The planar version of the silicene (where all atoms lie on the same level) is metastable [11] and it is not found in this form of deposition.

In the graphene-like structures each hexagon can be considered as nanoporous with well-defined characteristics. Classically, porous materials are organic materials with cavities, channels or interstices such as zeolites [12], metal organic frameworks (MOFs) [13], silicates [14] and based carbon materials [15]. The pore morphology of these materials can bring different characteristics, with special attention

Published as part of the special collection of articles “In Memoriam of Claudio Zicovich.”

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s00214-017-2188-6>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ J. R. Sambrano
sambrano@fc.unesp.br

¹ Modeling and Molecular Simulation Group - CDMF, São Paulo State University, P.O. Box 17033-360, Bauru, SP, Brazil

² Chemistry Institute - CDMF, Federal University of São Carlos, P.O. Box 14801-907, São Carlos, SP, Brazil

to the ratio of the total volume (area) of the pore and the apparent volume (area) of material.

In case of nanoporous structures derived from graphene and with well-defined porous network, the porous graphene (PG) [16–20] and graphenylene (GP) can be cited [20–23]. Unlike the graphene, both PG and GP have a non-null band gap, ~ 3 and ~ 0.8 eV, respectively, as shown in recent work [20]. The non-null band gap could bring new possibilities of its applications in electronics.

A few years ago, Yu [24] showed that GP has a great potential as anode material for lithium-ion batteries and exhibits high storage capabilities; in addition, Song et al. [25] reported that GP can be used as molecular sieve for gas separation, since it has larger pore diameter than graphene, 5.47 and 2.83 Å, respectively.

Nowadays, silicon porous materials have also attracted attention from researchers, especially the silicene-based ones. The designed nanopores in silicene membranes with Stone–Wales defects were presented by Hu et al. [26, 27]. These authors show that such nanopores have a high capability as helium gas separator and as hydrogen purification membrane, suggesting that these nanoporous materials might have great potential in gas separation and filtering applications.

Recently, Zhuang et al. [28] showed that the recent progress on the features of silicene makes it a promising anode for lithium-ion batteries. In another work, Zhang et al. [29] showed that a 3D interconnected porous structure of silicene, called silicene flowers, exhibits extraordinary combined performance for lithium battery anodes, including high gravimetric capability, high volumetric capacity, remarkable rate capability, and excellent cycling stability.

In order to better understand, the electronic characteristics of new nanoporous materials whose results can give an indication for possible applications, two nanoporous single-layer structures derived from silicene, named as porous silicene (PS) and silicenylene (SC) are here presented for the first time. These proposed structures are computationally studied under density functional theory framework, and an accurate investigation on their structural, elastic, electronic, and vibrational properties is reported.

2 Computational methods

The simulations were performed under periodic Density Functional Theory (DFT) in the CRYSTAL14 [30] program. In order to reach a reasonable accuracy on structural and electronic results, eight different functional have been considered and their results suitably compared: BLYP, B3LYP, B3LYP* (12% hybrid), B3LYP** (6% hybrid), PBE, PBE0, PBESOL0 and HSE06. The hybrid percentage means that the mixing of the exact

Hartree–Fock and DFT exchange are modified. The equation that describes the modified B3LYP functional is: $E_{xc} = (1 - A) \cdot (E_x^{LDA} + 0.9E_x^{BECKE}) + A \cdot E_x^{HF} + 0.19 \cdot E_c^{LDA} + 0.81 \cdot E_c^{GGA}$, where A is the hybrid percentage ($A = 0.12$ or $A = 0.06$ for B3LYP* and B3LYP**, respectively).

The atom centers were described by; 86-311G** [31] and 5-11G* [32] all-electron basis sets for silicon and hydrogen atoms, respectively.

The accuracy of the convergence criteria for bi-electronic integrals was controlled by a set of five thresholds (10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-20} , 10^{-40}). These parameters represent the overlap and penetration for Coulomb integrals, the overlap for HF exchange integrals, and the pseudo-overlap, respectively, and the shrinking factor (Pack–Monkhorst and Gilat net) were set to 20.

All stationary points were characterized as minimum diagonalizing the Hessian matrix regarding atomic coordinates and unit cell parameters and analyzing the vibrational modes at the Γ point using the numerical second derivatives of the total energies estimated with the coupled perturbed Hartree–Fock/Kohn–Sham algorithm [33–35]. The convergence was checked on gradient components and nuclear displacements with tolerances on their root-mean-square set to 0.0001 and 0.0004 a.u., respectively.

The band structure and density of states (DOS) were analyzed using the Properties14 routine implemented in the CRYSTAL code, using the same k point sampling employed for the diagonalization of the Fock matrix in the optimization process.

The elastic properties were also studied, and the elements of the elastic constant tensor (C_{vu}) were calculated using the following equation with Voigt's notation:

$$C_{vu} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \eta_v \partial \eta_u} \bigg|_0 \quad (1)$$

where V is the equilibrium unit cell volume, η is the symmetric second-rank pure strain tensor. Second derivatives were computed as numerical derivatives of analytical energy gradients. In a surface (2D systems), due to the symmetry, there are only two elastic constants, labeled C_{11} and C_{12} , which represent the longitudinal compression and transverse expansion, respectively.

It is important to note that in the case of 2D systems, the equation above needs to be modified and adapted to when the area replaces the volume. For this reason, the conventional units of 2D elastic constants (Ha.bohr²) are different than units of the 3D elastic constants (Pa).

Due to the 2D structure of the present systems and in order to enable the comparison of the used units, the constants were converted to gigapascal. Thus, the volume can be approximated using van der Waals radii and the unit cell area.

3 Model systems

The silicon bulk has a cubic structure described by the $Fd-3m$ symmetry group with a diamond form and unit cell parameter $a = 5.431 \text{ \AA}$ [36] with a band gap of 1.17 eV [37]. Silicene is formed by a single flat layer of silicon atoms linked in a hexagonal shape described by the $P-3m1$ symmetry group and unit cell parameter $a = 3.830 \text{ \AA}$ [38] with zero band gap and differently from graphene, presents a small buckling $\Delta = 0.44 \text{ \AA}$ [38].

In order to construct the nanoporous silicene single-layer surface, the optimization of the lattice parameters and internal coordinates was firstly done to minimize the total energy of both diamond silicon and silicene single-layer. It is important to notice that the silicene is not obtained directly from the bulk structure, but rather obtained by deposition on metallic substrate, such as Ag [39, 40] and ZrB_2 [41].

The porous silicene (PS) is achieved by the replacement of each atom of the silicene unit cell by a benzene-like ring with three atoms of hydrogen alternated between two non-consecutive silicon atoms. In another way, the silicynylene (SC) is obtained by the replacement of each atom of the silicene unit cell by a dimer of benzene-like ring of silicon atoms.

Also, the SC could be a spontaneous interconversion of the PS structure without the hydrogen atoms, leading the rings to rotate with a simultaneous contraction of its lattice parameter, forming a cyclobutadiene-like ring between the dimer of benzene-like ring of silicon atoms [21]. Figure 1 shows the structures of silicene, PS and SC.

4 Results and discussion

4.1 Structural properties

The full optimization of structural parameters of the diamond silicon and silicene single-layer was done using the eight different functional mentioned above, whose results with the respective non-null band gap and buckling are described in Table 1.

As it is possible to see in Table 1, the description of the a silicon lattice parameter was done with relative accuracy for all selected functional and almost without errors for PBE0 and HSE06.

However, the band gap energy is poorly described (over-estimated) for most of functional, except for B3LYP** and HSE06 that do the best description. For the silicene, all the functional gives a good description of the a lattice parameter, although only the buckling B3LYP* and B3LYP** gives an accurate result.

The motivation to modify the B3LYP functional urges from the need to have a better balance between the description of the structural parameters and the band gap. This modification can often improve the results giving a higher reliability, since an accurate description of these parameters is important to simulate and determine the possible applications of the material.

The need to accurately describe the lattice parameters and the band gap can be achieved by different methodologies, such as functional tests, basis set, optimization of basis set and/or functional change (as in the hybrid functional). All these tests bring with them a great computational cost, especially in the case of the simultaneous optimization of the basis set for each functional tested. For this reason, the methodology of fixing the basis set and the hybrid functional was successfully adopted, searching the best parameter adjustment for the mixing of the exact Hartree–Fock and DFT exchange. The last methodology was also successfully applied to study the phonons of $NiWO_4$ [43] and other porous materials [20].

Moreover, it should be highlighted that the HSE06 functional produces a good approximation to structural parameters and also to the band gap. This functional takes into account the combination of short-range fragment of Fock exchange with a semilocal model of long-range exchange and can be considered as a reparametrization of the HSE functional [44, 45]. Besides, this functional would be important if applied to van der Waals surfaces, where the interaction between the layers are important, although this is not the aim of the present study, since only single-layer systems were considered. Moreover, the buckling is not accurately described for this functional.

Based in the above discussion, the B3LYP** functional shows the best description for the lattice parameters and band gap energy of both diamond silicon and silicene single-layer surface.

In order to maintain the simulation consistency, it was decided that the computational setup previously selected should be maintained. As the selected functional B3LYP** produces a good description of the support structures, it can also predict the properties of PS and SC with good accuracy, giving us plausible results with consistency and reliability.

The full structural optimization procedure shows that the PS and SC keep the hexagonal structure, with lattice parameters $a = b$ (see Table 2). The calculated lattice parameters of PS are 11.71 $\text{\AA}$, whereas the parameters of the SC structure are 10.59 $\text{\AA}$. Consequently, the SC structure presents a 9.5% lattice contraction if compared with PS. The cell parameters and buckling, bond lengths and bond angles for PS and SC structures are summarized in Table 2.

The space group and unit cell coordinates were determined for both PS and SC nanoporous structures. PS belongs to the $P6mm$ symmetry group with three irreducible atoms

Fig. 1 Side and top view of nanoporous single-layer unit cell of **a** Silicene, **b** PS and **c** SC, with atom labels also indicated

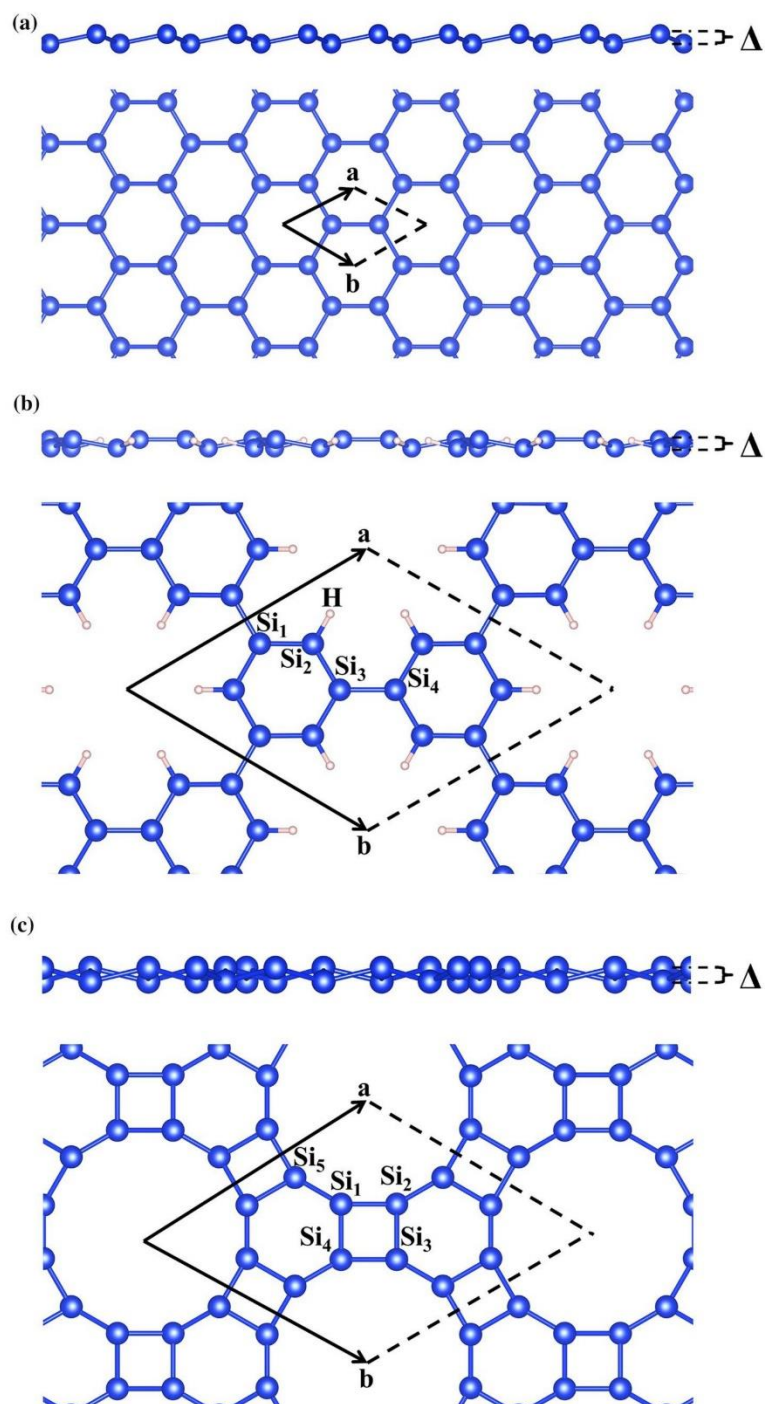


Table 1 Cell parameter ($\text{\AA}$), band gap energy (eV) and buckling Δ ($\text{\AA}$) of diamond silicon and silicene with their respective difference (%) from the experimental/theoretical values (in parenthesis)

	Silicon ($\Delta = 0$)		Silicene ($E_g = 0$ eV)	
	a	E_g	a	Δ
BLYP	5.523 (1.7%)	0.91 (21.8%)	3.890 (1.6%)	0.477 (8.5%)
B3LYP	5.475 (0.8%)	1.81 (54.7%)	3.863 (0.9%)	0.415 (5.7%)
B3LYP*	5.489 (1.1%)	1.43 (22.2%)	3.870 (1.0%)	0.439 (0.2%)
B3LYP**	5.499 (1.3%)	1.15 (1.4%)	3.876 (1.2%)	0.457 (3.9%)
PBE	5.459 (0.5%)	0.65 (44.3%)	3.860 (0.8%)	0.463 (5.2%)
PBE0	5.423 (0.1%)	1.78 (51.8%)	3.842 (0.3%)	0.387 (12.0%)
PBESOL0	5.401 (0.6%)	1.68 (43.5%)	3.828 (0.0%)	0.387 (12.1%)
HSE06	5.427 (0.1%)	1.17 (0.1%)	3.840 (0.3%)	0.398 (9.5%)
Exp.	5.431 [36]	1.17 [37]	—	—
Theo.	5.382–5.467 [42]	—	3.830 [38]	0.440 [38]

per unit cell, and the SC belongs to the P622 space group with one irreducible atom per unit cell. All information about the unit cell of PS and SC structures is listed in Table S1 (Supplementary Material).

On the PS single-layer, the average length of intra-ring $\text{Si}_1\text{--Si}_2$ bond is 2.25 $\text{\AA}$ and inter-ring $\text{Si}_3\text{--Si}_4$ bonds are 2.32 $\text{\AA}$, and the buckling parameter is almost equal to the silicene, with a 0.01 $\text{\AA}$ contraction. The Si–H bond length is 1.49 $\text{\AA}$, and the average bond angle centered on Si_2 is $\sim 116^\circ$ and centered in Si_3 is $\sim 120^\circ$. On the SC, the cyclobutadiene-like region is a quasi-perfect square with the $\text{Si}_2\text{--Si}_3$ and $\text{Si}_3\text{--Si}_4$ being 2.33 and 2.35 $\text{\AA}$, respectively, with a bond angle of $\sim 87^\circ$; also the average intra-ring bond angles are $\sim 115^\circ$ and inter-ring bond angle are $\sim 140^\circ$; and in this structure the buckling is higher than the PS.

Upon the analysis of the overlap population, it can be observed that for PS, the overlap population on the inter-ring bonds ($\text{Si}_3\text{--Si}_4$) is higher than the overlap on the intra-ring bonds ($\text{Si}_2\text{--Si}_3$). For the SC structure, there are two different values of overlap for the inter-ring bonds, both higher than the intra-ring bonds. For both PS and SC structures,

the inter-ring bond has a more covalent character than the intra-ring bonds.

As expected, the Mulliken charges of Si atoms in silicene and SC are uniformly distributed. In other way, on the PS structure there is a charge transfer from Si to H atom, and also a small charge dislocation from the Si adjacent to Si bonded with the H.

Another important information to observe is that the PS has a smaller pore diameter (6.62 $\text{\AA}$) compared with SC, whose pore diameter is 8.63 $\text{\AA}$, and it can be compared with the silicene pore which has a diameter of 4.5 $\text{\AA}$. These 2 $\text{\AA}$ of difference between the pores directly affect their applications, in particular, gas separation as a filtering membrane and battery anode as showed by Hu et al. [26, 27].

4.2 Elastic properties

Determining the mechanical properties may provide important information when external forces act on a material. The knowledge of the elastic properties can also be crucial to determinate the performance and the potential application of materials.

At first, the elastic constants for silicene (which represent the building block of nanoporous structures) were calculated in order to verify the numerical accuracy of the modified hybrid functional (B3LYP**) and of the adopted basis set.

The calculated elastic constants for silicene are $C_{11} = 173.51$ GPa and $C_{12} = 49.19$ GPa. In order to compare the accuracy of the magnitude of the elastic properties with previous related results, the Young's modulus (Y) and Poisson's ratio (ν) was calculated using the following expressions: $Y = (C_{11}^2 - C_{12}^2)/C_{11}$ and $\nu = C_{12}/C_{11}$. Therefore, the Young's modulus and Poisson's ratio (ν) for silicene are 159.57 GPa and 0.283, respectively. These results are in good agreement with the reported theoretical values of the Young's modulus (~ 148 GPa) [46] and Poisson's ratio (0.30) [46] of silicene.

The accuracy of the results for the mechanical properties for silicene should certify an accurate description for PS and SC structures, listed in Table 3.

Table 2 Cell parameters ($\text{\AA}$), buckling Δ ($\text{\AA}$), bond length ($\text{\AA}$), overlap population (in parenthesis) (mle) and angles (deg) of PS and SC

a	b	Δ	Bond length (overlap)		Angles	
PS						
11.71	11.71	0.43	Si ₁ –Si ₂	2.25 (399)	Si ₁ –Si ₂ –Si ₃	117.41
			Si ₂ –H	1.49 (321)	H–Si ₂ –Si ₃	115.02
			Si ₃ –Si ₄	2.32 (318)	Si ₂ –Si ₃ –Si ₄	119.88
SC						
10.59	10.59	0.54	Si ₁ –Si ₂	2.25 (354)	Si ₁ –Si ₂ –Si ₃	139.71
			Si ₂ –Si ₃	2.35 (267)	Si ₁ –Si ₂ –Si ₅	114.62
			Si ₃ –Si ₄	2.33 (302)	Si ₃ –Si ₂ –Si ₅	86.94

Table 3 Elastic constants C_{11} and C_{12} (GPa), Young's modulus (Y , GPa) and Poisson's ratio (ν)

	C_{11}	C_{12}	Y	ν
Silicene	173.51	49.19	159.57	0.28
PS	72.97	23.36	65.49	0.32
SC	110.19	39.32	96.15	0.36
Graphene [20]	1025.92	163.01	1000.02	0.16
PG [20]	304.76	58.45	293.55	0.19
GP [20]	695.44	180.09	648.80	0.26

The results show that silicene is more rigid than both nanoporous surfaces in both longitudinal and transversal direction. On the other hand, PS single-layer is more deformable than SC, due to the strong bonding in the square ring of SC. Moreover, the Poisson's ratio for PS and SC, consequently, are higher than the silicene. Beyond that, in our previous work [20] it was presented a study of the elastic properties of graphene, porous graphene (PG) and graphenylene (GP), which are inserted in Table 3. Comparing these Young's modulus results with those obtained in the present work, it is possible to see that graphene is almost six times stiffer than silicene, the porous graphene is approximately ~ 4.5 times stiffer than porous silicene and graphenylene is approximately ~ 6.7 times stiffer than silicene. Furthermore, the Poisson's ratio of the silicene-based structures indicate that these structures are more deformable in the transversal direction, being more easy to break in a shear stress; and the PG and GP Poisson's ratio are similar to the pristine silicene.

4.3 Electronic properties

Figure 2 depicts the band structure, total and projected density of states of the silicene and both nanoporous surfaces.

The silicene (Fig. 2a) has zero band gap, with a well-defined Dirac cone, similar to the graphene, and located at K point. PS (Fig. 2b) and SC (Fig. 2c) nanoporous surfaces have a direct band gap, 1.37 eV and 76 meV, respectively, also located at K point.

It is evident that the pore leads a significant change in the electronic properties. Firstly, the band gap is opened from the silicene to PS. Second, occurs a sensible decrease in the band gap from PS to SC due to removal of the hydrogen atoms, leading to an structural rearrangements, which consist in an alternated rotation (30 degrees) of the hexagonal rings combined with the contraction of the lattice parameter ($\sim 10\%$) that forms a new cyclobutadiene-like ring between the rotated hexagonal rings and a increase in the buckling, which modifies the dihedral angle in $\sim 5^\circ$. New electronic states are created around the valence band (VB) and conduction band (CB), mainly associated with the $3p_z$ orbitals of

the silicon atoms, as can be observed in the density of states (Fig. 2).

Also is observed that the bands of PS are more flat than silicene; therefore, the electrons have a lower mobility in this region. On the other hand, SC shows only a small enlargement of the Dirac cone, creating non-flat bands, indicating a good dispersion and a higher mobility of the electrons; which could be interesting to electronic applications since this brings a small restraint to the electron mobility.

The DOS of PS (Fig. 2b) indicates that the main contribution to the VB and CB around the band gap comes from the $3p_z$ orbital of the silicon atoms, whereas there is no significant contribution from the $1s$ orbital of the hydrogen atoms. According to Fig. 2c, the main contributor to both VB and CB of SC is also the $3p_z$ orbital of the silicon atoms.

4.4 Raman spectra

The Raman vibrational spectra and their most intense modes (without shifts) obtained for silicene, PS and SC are shown in Fig. 3.

These vibrational spectra can provide chemical and structural useful information to understand the experimental results, as well as a reference fingerprint for the structures.

The silicene shows a single Raman-active mode at 555.54 cm^{-1} (E , silicon asymmetric stretching), in agreement with the theoretical Raman G band at $\sim 550\text{ cm}^{-1}$. [47] SC has fifteen Raman-active modes, the most intense are located at 357.60 cm^{-1} (E_2 , silicon symmetric stretching) and 394.14 cm^{-1} (E_2 , silicon asymmetric stretching). The PS structure shows twenty-four Raman-active modes, the most intense of which are located at 504.13 cm^{-1} (A_1 , silicon scissoring and hydrogen wagging), 549.00 cm^{-1} (E_2 , silicon asymmetric stretching and hydrogen rocking) and 723.01 cm^{-1} (E_2 , carbon asymmetric stretching and hydrogen rocking). Also, for PS, there is only one active vibrational mode at frequencies above 2000 cm^{-1} which has a small intensity and only the hydrogen atoms oscillate with an asymmetric bond stretching. The theoretical vibrational modes are in agreement with experimental results for the Si-H [48, 49] and Si-Si [50] bonding. The vibrational modes representation can be seen in the supplementary material.

5 Conclusions

Periodic DFT calculations were performed using BLYP, B3LYP, PBE, PBE0, PBESOL0, HSE06, modified B3LYP* (12% hybrid) and modified B3LYP** (6% hybrid) functional together with all-electron basis sets to simulate the structural, electronic, elastic and vibrational properties of diamond silicon, silicene, PS and SC single-layers

Fig. 2 Band structure and total and projected density of states of **a** silicene, **b** PS and **c** SC

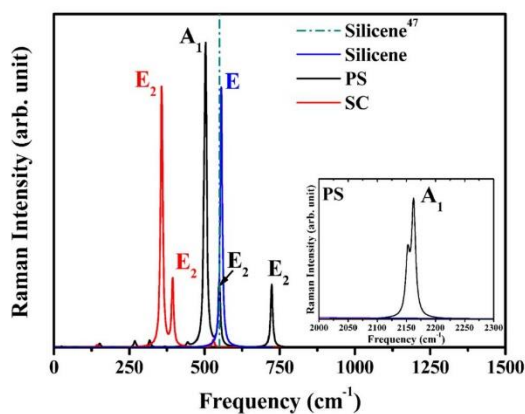
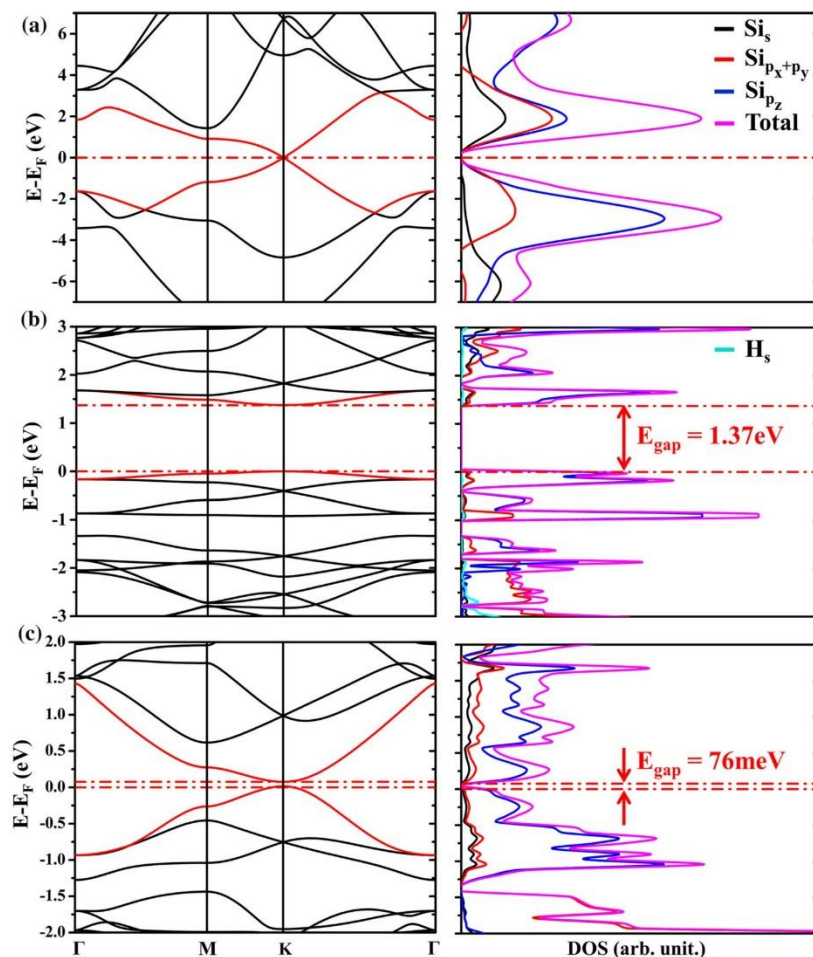


Fig. 3 Vibrational Raman spectra of silicene, PS, and SC structures

surfaces. From all tested functional, the B3LYP** produced the most reliable results, with respect to the structural and electronic properties of diamond silicon and silicene single-layer surface; and thus it is expected that the prediction of the properties of PS and SC would have a good accuracy.

The analysis of the band structure shows that PS and SC have a direct band gap located at *K* point. The pores significantly changed the electronic properties of the silicene. The band gap was opened from the silicene to PS, and the band gap dropped from the PS to SC, because of the dehydrogenation which leads to a structural rearrangements.

Besides, the SC shows non-flat band with an enlargement of the Dirac cone which gives greater mobility to the electrons with a small restrain to their movements, indicating a possible application on electronics, overcoming the problem with the high mobility of graphene and silicene.

The analysis of the elastic properties indicates that PS and SC structures are more deformable in both longitudinal and transversal direction than silicene; consequently, the Poisson's ratio for both nanoporous structures is higher than silicene.

The Raman spectra of silicene are in good agreement with the other theoretical results, which allowed us to determine with reliability the Raman spectra of the PS and SC structures and determine their most intense vibrational modes.

The PS and SC structures can play an important role in improving the performance of nanosystems, applying this knowledge to electronics, gas filtering, adsorption systems and as an anode to lithium batteries. This could motivate further experimental and theoretical investigation in this field. Also it is expected that the generated geometric crystallographic information can be usefully applied to other studies.

Acknowledgements This work was supported by the Brazilian funding agencies CNPq (Grant No. 46126-4), CAPES (Grant Nos. 787027/2013, 8881.068492/2014-01), and FAPESP (Grant Nos. 2013/07296-2, 2016/07476-9, 2016/25500-4). The computational facilities were supported by resources supplied by the Molecular Simulations Laboratory, São Paulo State University, Bauru, Brazil. We would also like to thank Prof. Claudio Zicovich-Wilson (in memoriam) for the initial collaboration and suggestions.

References

1. Quhe R, Ma J, Zeng Z et al (2013) Tunable band gap in few-layer graphene by surface adsorption. *Sci Rep* 3:1794. <https://doi.org/10.1038/srep01794>
2. Paupitz R, Autreto PAS, Legoas SB et al (2013) Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. *Nanotechnology* 24:35706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/3/035706>
3. Stankovich S, Dikin DA, Piner RD et al (2007) Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 45:1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>
4. Flores MZS, Autreto PAS, Legoas SB, Galvao DS (2009) Graphene to graphane: a theoretical study. *Nanotechnology* 20:465704. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/46/465704>
5. Ni ZH, Yu T, Lu YH et al (2008) Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano* 2:2301–2305. <https://doi.org/10.1021/nn800459e>
6. Banhart F, Kotakoski J, Krashennnikov AV (2011) Structural defects in graphene. *ACS Nano* 5:26–41. <https://doi.org/10.1021/nn102598m>
7. Giovannetti G, Khomyakov PA, Brocks G et al (2008) Doping graphene with metal contacts. *Phys Rev Lett* 101:4–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>
8. Lalami B, Oughaddou H, Enriquez H et al (2010) Epitaxial growth of a silicene sheet. *Appl Phys Lett* 97:223109. <https://doi.org/10.1063/1.3524215>
9. Aufray B, Kara A, Vizzini S et al (2010) Graphene-like silicon nanoribbons on Ag(110): a possible formation of silicene. *Appl Phys Lett* 96:183102. <https://doi.org/10.1063/1.3419932>
10. Dávila ME, Xian L, Cahangirov S et al (2014) Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New J Phys* 16:95002. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>
11. Durgun E, Tongay S, Ciraci S (2005) Silicon and III–V compound nanotubes: structural and electronic properties. *Phys Rev B* 72:75420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075420>
12. Tao Y, Kanoh H, Abrams L, Kaneko K (2006) Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications. *Chem Rev* 106:896–910. <https://doi.org/10.1021/cr040204o>
13. Stock N, Biswas S (2012) Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chem Rev* 112:933–969. <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
14. Sinha Ray S, Okamoto M (2003) Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 28:1539–1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
15. Lee J, Kim J, Hyeon T (2006) Recent progress in the synthesis of porous carbon materials. *Adv Mater* 18:2073–2094. <https://doi.org/10.1002/adma.200501576>
16. Bieri M, Treier M, Cai J et al (2009) Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chem Commun*. <https://doi.org/10.1039/b915190g>
17. Li Y, Zhou Z, Shen P, Chen Z (2010) Two-dimensional polyphenylene: experimentally available porous graphene as a hydrogen purification membrane. *Chem Commun* 46:3672. <https://doi.org/10.1039/b926313f>
18. Du A, Zhu Z, Smith SC (2010) Multifunctional porous graphene for nanoelectronics and hydrogen storage: new properties revealed by first principle calculations. *J Am Chem Soc* 132:2876–2877. <https://doi.org/10.1021/ja100156d>
19. Ding Y, Wang Y, Shi S, Tang W (2011) Electronic structures of porous graphene, BN, and BC₂N sheets with one- and two-hydrogen passivations from first principles. *J Phys Chem C* 115:5334–5343. <https://doi.org/10.1021/jp110336r>
20. Fabris GSL, Marana NL, Longo E, Sambrano JR (2017) Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride. *J Solid State Chem*. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.025>
21. Brunetto G, Autreto PAS, Machado LD et al (2012) Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene. *J Phys Chem C* 116:12810–12813. <https://doi.org/10.1021/jp211300n>
22. Totani R, Grazioli C, Zhang T et al (2017) Electronic structure investigation of biphenylene films. *J Chem Phys* 146:54705. <https://doi.org/10.1063/1.4975104>
23. Du Q-S, Tang P-D, Huang H-L et al (2017) A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1,3,5-trihydroxybenzene. *Sci Rep* 7:40796. <https://doi.org/10.1038/srep40796>
24. Yu Y-X (2013) Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. *J Mater Chem A* 1:13559. <https://doi.org/10.1039/c3ta12639k>
25. Song Q, Wang B, Deng K et al (2013) Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nonlocalized cyclohexatriene units. *J Mater Chem C* 1:38–41. <https://doi.org/10.1039/C2TC00006G>
26. Hu W, Wu X, Li Z, Yang J (2013) Helium separation via porous silicene based ultimate membrane. *Nanoscale* 5:9062. <https://doi.org/10.1039/c3nr02326e>
27. Hu W, Wu X, Li Z, Yang J (2013) Porous silicene as a hydrogen purification membrane. *Phys Chem Chem Phys* 15:5753. <https://doi.org/10.1039/c3cp00066d>
28. Zhuang J, Xu X, Peleckis G et al (2017) Silicene: a promising anode for lithium-ion batteries. *Adv Mater*. <https://doi.org/10.1002/adma.201606716>
29. Zhang X, Qiu X, Kong D et al (2017) Silicene flowers: a dual stabilized silicon building block for high-performance lithium battery anodes. *ACS Nano* 11:7476–7484. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03942>

30. Dovesi R, Orlando R, Erba A et al (2014) CRYSTAL14: a program for the ab initio investigation of crystalline solids. *Int J Quantum Chem* 114:1287–1317. <https://doi.org/10.1002/qua.24658>
31. Pascale F[†], Zicovich-Wilson CM[‡], Orlando R^{*,§} et al (2005) Vibration Frequencies of Mg₃Al₂Si₃O₁₂ Pyrope. An ab initio study with the CRYSTAL code. <https://doi.org/10.1021/jp050316z>
32. Dovesi R, Ermondi C, Ferrero E et al (1984) Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. *Phys Rev B* 29:3591–3600. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.3591>
33. Ferrero M, Rérat M, Kirtman B, Dovesi R (2008) Calculation of first and second static hyperpolarizabilities of one- to three-dimensional periodic compounds. Implementation in the CRYSTAL code. *J Chem Phys* 129:244110. <https://doi.org/10.1063/1.3043366>
34. Ferrero M, Rérat M, Orlando R, Dovesi R (2008) The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. the implementation in the crystal code. *J Comput Chem* 29:1450–1459. <https://doi.org/10.1002/jcc.20905>
35. Ferrero M, Rérat M, Orlando R, Dovesi R (2008) Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: the role of symmetry and related computational aspects. *J Chem Phys* 128:14110. <https://doi.org/10.1063/1.2817596>
36. Fujimoto H, Nakayama K, Tanaka M, Misawa G (1995) Absolute measurement of lattice spacing d(220) silicon crystal in floating zone. *Jpn J Appl Phys* 34:5065–5069. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.5065>
37. Hybertsen MS, Louie SG (1985) First-principles theory of quasiparticles: calculation of band gaps in semiconductors and insulators. *Phys Rev Lett* 55:1418–1421. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.1418>
38. Lew Yan Voon LC, Sandberg E, Aga RS, Farajian AA (2010) Hydrogen compounds of group-IV nanosheets. *Appl Phys Lett* 97:163114. <https://doi.org/10.1063/1.3495786>
39. Vogt P, De Padova P, Quaresima C et al (2012) Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys Rev Lett* 108:155501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.155501>
40. Feng B, Ding Z, Meng S et al (2012) Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111). *Nano Lett* 12:3507–3511. <https://doi.org/10.1021/nl301047g>
41. Fleurence A, Friedlein R, Ozaki T et al (2012) Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. *Phys Rev Lett* 108:245501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.245501>
42. He L, Liu F, Hautier G et al (2014) Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Phys Rev B* 89:64305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.064305>
43. Kuzmin A, Kalinko A, Evarestov R (2011) First-principles LCAO study of phonons in NiWO₄. *Open Phys*. <https://doi.org/10.2478/s11534-010-0091-z>
44. Heyd J, Scuseria GE, Ernzerhof M (2003) Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys* 118:8207–8215. <https://doi.org/10.1063/1.1564060>
45. Krukau AV, Vydrov OA, Izmaylov AF, Scuseria GE (2006) Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J Chem Phys* 125:224106. <https://doi.org/10.1063/1.2404663>
46. Şahin H, Cahangirov S, Topsakal M et al (2009) Monolayer honeycomb structures of group-IV elements and III–V binary compounds: first-principles calculations. *Phys Rev B* 80:155453. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155453>
47. Kaloni TP, Cheng YC, Schwingenschlögl U (2013) Hole doped Dirac states in silicene by biaxial tensile strain. *J Appl Phys* 113:104305. <https://doi.org/10.1063/1.4794812>
48. Koshida N (2009) Device applications of silicon nanocrystals and nanostructures. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-78689-6>
49. Fusina L, Cané E, Escribano R, Bürger H (1997) The Si–H stretching fundamentals of H₃28SiD. *J Mol Spectrosc* 184:385–394. <https://doi.org/10.1006/jmbsp.1997.7340>
50. Tolstoy VP, Chernyshova IV, Skryshevsky VA (2003) Handbook of infrared spectroscopy of Ultrathin films. <https://doi.org/10.1002/047123432x>

Supplementary Material

Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study

G. S. L. Fabris¹, N. L. Marana¹, E. Longo² and J. R. Sambrano^{1*}

¹*Modeling and Molecular Simulation Group - CDMF, São Paulo State University, P.O. Box 17033-360, Bauru, SP, Brazil*

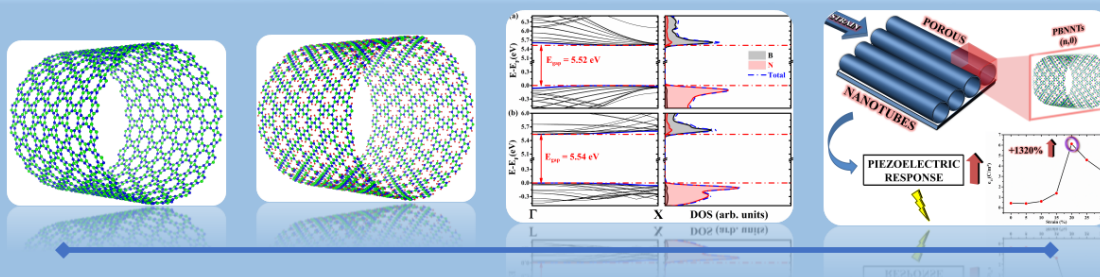
²*Chemistry Institute - CDMF, Federal University of São Carlos, P.O. Box 14801-907, São Carlos, SP, Brazil*

email: sambrano@fc.unesp.br

Table S1: Lattice parameters (a , b , Å), space group, and internal atom coordinates of conventional cell of porous single-layers.

	a	b	space group	Atom	X/a	Y/b	Z
PS	11.706	11.706	P6mm	H	0.84653	0.15347	0.00169
				Si	0.77510	0.22490	-0.01650
				Si	0.55716	0.44284	0.00481
SC	10.591	10.591	P622	Si	0.87558	0.54489	0.01351

Capítulo 6: “*Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence*” - ACS Omega



Neste capítulo são mostrados os resultados do estudo computacional de nanotubos derivados das superfícies de nitreto de boro poroso, grafenileno inorgânico do tipo nitreto de boro, grafeno poroso e grafenileno; com o foco principal no comportamento piezoelétrico destes materiais.



Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence

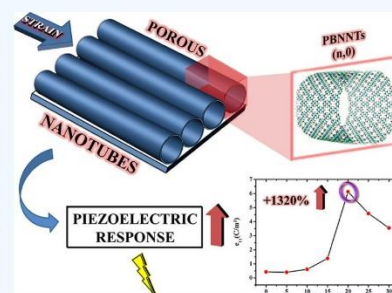
Guilherme S. L. Fabris,[†] Naiara L. Marana,[†] Elson Longo,[‡] and Julio R. Sambrano^{*,†,‡}

[†]Modeling and Molecular Simulation Group—CDMF, São Paulo State University, Bauru 17033-360, São Paulo, Brazil

[‡]Chemistry Institute—CDMF, Federal University of São Carlos, P.O. Box 14801-907, São Carlos 13565-905, São Paulo, Brazil

S Supporting Information

ABSTRACT: A computational study via periodic density functional theory of porous nanotubes derived from single-layer surfaces of porous hexagonal boron nitride nanotubes (PBNNTs) and inorganic graphenylene-like boron nitride nanotubes (IGP-BNNTs) has been carried out with the main focus in its piezoelectric behavior. The simulations showed that the strain provides a meaningful improve in the piezoelectric response on the zigzag porous boron nitride nanotubes. Additionally, its stability, possible formation, elastic, and electronic properties were analyzed, and for comparison purpose, the porous graphene and graphenylene nanotubes were studied. From the elastic properties study, it was found that IGP-BNNTs exhibited a higher rigidity because of the influence of the superficial porous area, as compared to PBNNTs. The present study provides evidence that the strain is a way to maximize the piezoelectric response and make this material a good candidate for electromechanical devices.



1. INTRODUCTION

Because of the discovery of graphene,¹ the interest in carbon-based structures with honeycomb networks has considerably increased because of their potential applications in nano-devices,^{1,2} supercapacitors,³ theranostics,⁴ immunotherapy,⁵ and fuel cells.⁶ However, the zero band gap of graphene can limit its application in specific electronic devices; thus, there has been considerable activity in the development of techniques to overcome this limitation. Modifications to the structural, electronic, and chemical properties of graphene using different chemical^{7–10} and physical^{11–13} methods, or application of an electromagnetic field,¹⁴ have been utilized to open and find a band gap suitable for electronic device applications.

Other alternative to surpass the current limitations of graphene structures is the inorganic graphene analogues, such as silicene,^{15,16} germanene,¹⁷ and hexagonal boron nitride (hBN),¹⁸ because of their interesting properties. In addition, an ordered pore formation can be used as an alternative to modify their properties and confer various desirable characteristics, for example, as seen in recent graphene derivatives such as porous graphene (PG)^{19–23} and graphenylene (GP),^{23–26} which, unlike graphene, have semiconducting behavior. Recently, Yu and co-workers showed that GP has a great potential as an anode material for lithium batteries with high-storage capabilities²⁷ as well as a molecular sieve for gas.²⁸

On the other hand, hBN is of particular interest as it has the same honeycomb topology and similar bond lengths and lattice parameters (with a mismatch of ~1.8%) as graphene²⁹ but has

different electronic properties with a wide band gap of ~5.96 eV.³⁰

In a recent paper, it was presented that the inorganic counterparts for PG and GP surfaces, namely porous boron nitride (PBN) and inorganic GP-like boron nitride (IGP-BN) structures,²³ both of which have a similar band gap to hBN. However, unlike GP, IGP-BN is not suitable for direct use as an anode material but requires prior doping with carbon atoms, as shown by Hankel and Searles.³¹

The idea of rolling up a single-layer surface to construct nanotubes opens numerous possibilities for the applications, from energy harvesting and storage to molecular sieves.³² Furthermore, the production of nanotubes has been extended to inorganic materials such as zinc oxide,³³ titanium dioxide,³⁴ aluminum nitride,³⁵ boron nitride,³⁶ and other systems. These inorganic nanotubes can have advantages over CNTs in certain applications, such as electronics, because of their unique properties.^{37,38}

In 2015, Koch et al.³⁹ proposed GP nanotubes (GPNTs) and used plane-wave density functional theory (DFT) combined with a Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional [in comparison with the density functional tight binding (DFTB)] to calculate metallic characteristics for armchair nanotubes with small diameters and small band gap semiconducting characteristics for nanotubes with larger diameters; they also show that GPNTs also have a promising lithium

Received: July 12, 2018

Accepted: October 2, 2018

Published: October 17, 2018



storage application because it retains their mechanical properties during charging cycles.

Fabris et al.⁴⁰ studied PG nanotubes (PGNTs) and GPNTs for nanotubes with diameters less than 56 Å using the DFTB method, which showed that PGNTs have a wide band gap of ~ 3.3 eV, whereas GPNTs have a small band gap of ~ 0.7 eV. They also showed that as the diameter of the PGNTs increases, the band gap decreases, whereas for GPNTs, the band gap increases with the PGNT diameter; these results are in agreement with those presented by Koch.

Although there have been several studies on carbon-based porous nanotubes, as described above, more detailed studies on the properties of these structures are required, such as on the elastic, piezoelectric, and vibrational properties.

Therefore, the present study proposes, for the first time, an inorganic counterpart for PGNTs and GPNTs, namely PBN nanotubes (PBNNTs) and IGP-BN nanotubes (IGP-BNNTs). Here, the structural, electronic, elastic properties, and the possible piezoelectricity activity of the armchair and zigzag conformations of PBNNTs and IGP-BNNTs using a periodic DFT methodology combined with a modified hybrid B3LYP functional and a triple-zeta plus polarization (TZVP) all-electron basis set were investigated.⁴¹ Additionally and for comparison purpose were studied, at the same computational level, the properties of PGNTs and GPNTs.

These theoretical findings may provide an important information for experimental research, opening a rational development to the designing of alternative nanoelectronic devices.

2. MODELED SYSTEMS

PBN and IGP-BN are described by the $P\bar{6}m2$ and P_6/m space group, respectively, where PBN has a direct wide band gap of 6.45 eV with one lattice parameter ($a = b = 7.662$ Å), and IGP-BN has an indirect wide band gap of 5.52 eV with one lattice parameter ($a = b = 6.818$ Å).²³

The PG surface has an indirect wide band gap of 3.78 eV and belongs to the space group C222 with two lattice parameters ($a = 7.426$ Å and $b = 7.437$ Å). GP has a direct band gap of 0.83 eV and belongs to the $P6/mmm$ symmetry group with one lattice parameter ($a = b = 6.735$ Å).²³

PG and PBN models, Figure 1, can be achieved by replacing each atom of the graphene or hBN unit cell by a benzene-like ring with three hydrogen atoms alternating between two nonconsecutive atoms. Alternatively, GP and IGP-BN can be obtained by replacing each atom of the unit cell with a dimer of benzene-like rings joined by a square ring.

The first step for the construction of porous nanotubes involved the total energy optimization of lattice parameters and internal coordinates of the PBN, IGP-BN, PG, and GP porous surfaces. The second step was to construct porous nanotubes from the optimized porous surfaces (see Figure 1).

Two rolling directions of the surfaces are selected, zigzag ($\theta = 0^\circ$) and armchair ($\theta = 30^\circ$), represented by the indices $(n, 0)$ and (n, n) , respectively, where n is an integer that determines the diameter and chirality of the nanotube (Figure 1). Armchair and zigzag porous nanotubes with $n = 2, 3, \dots, 10, 15, 20, 23, 25, 27$, and 30 were selected. In total, 15 armchair and zigzag nanotubes were constructed for each of the four porous structures, resulting in a total of 120 nanotube models.

The equations describing the number of atoms (n_T) for porous nanotubes can be easily obtained from the equations for nonporous nanotubes.⁴² For PGNTs and PBNNTs, $n_T =$

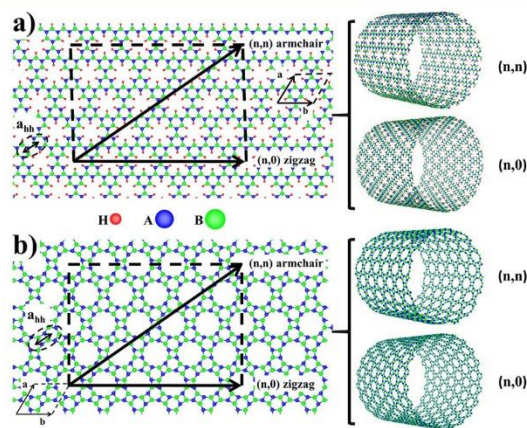


Figure 1. Generic scheme for porous nanotube construction: (a) from PBN surface forming PBNNTs with armchair (n, n) and zigzag $(n, 0)$ symmetries; (b) from porous inorganic GP surface forming inorganic GPNTs with armchair (n, n) and zigzag $(n, 0)$ symmetries.

$36 \cdot (n^2 + nm + m^2) / d_R$, and for GPNTs and IGP-BNNTs, $n_T = 24 \cdot (n^2 + nm + m^2) / d_R$, where d_R is the maximum common divisor of $(2n + m, 2m + n)$.

The diameter, D , of porous nanotubes can be described in an analogous form to a perfect carbon nanotube as a function of n and m and is defined by $D = a_{hh} \cdot \sqrt{3(n^2 + nm + m^2)} / d_R$, where a_{hh} is the distance between two consecutive hexagons (in a typical carbon nanotube, this would be the C–C bond length), as can be seen in Figure 1. Thus, the smallest and biggest nanotube has 48 atoms with ~ 4 Å of diameter, and the largest nanotube has 1080 atoms with ~ 126 Å of diameter, respectively.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural Properties. To better understand the stability and formation of these nanotubes, the energy necessary to roll up a nanotube from the surface, known as strain energy, $E_{\text{strain}} = (E_{NT} / n_T) - E_{\text{surface}}$, where E_{surface} is the total surface energy, E_{NT} is the total energy of the nanotube, and n_T is the number of atoms on the unit cell, was calculated.

Analysis of the E_{strain} can help to predict the nanotube conformation (armchair or zigzag) which is probably formed and thus the most probable one to be obtained experimentally. Figure 2 depicts the relationship between E_{strain} and the porous nanotube diameter.

The number of atoms (n_T), the optimized nanotube diameter (D) and length (L), band gap energy (E_{gap}), and strain energy (E_{strain}) for PGNTs, GPNTs, PBNNTs, and IGP-BNNTs are displayed in Tables S1 and S2, respectively (see Supporting Information).

In general, an increase in the diameter implies a decrease in the strain energy. As shown in Figure 2, there are a convergence in the (7, 7) and (10, 0) nanotubes, indicating a convergence on diameter of ~ 20 Å. PBNNTs, IGP-BNNTs, and GPNTs exhibited a smooth decrease in the strain energy but PGNTs had a small oscillation around -0.01 eV/atom. These results indicated that larger diameter nanotubes are more probable to be formed than smaller diameter nanotubes, regardless of the conformation (armchair or zigzag); also from

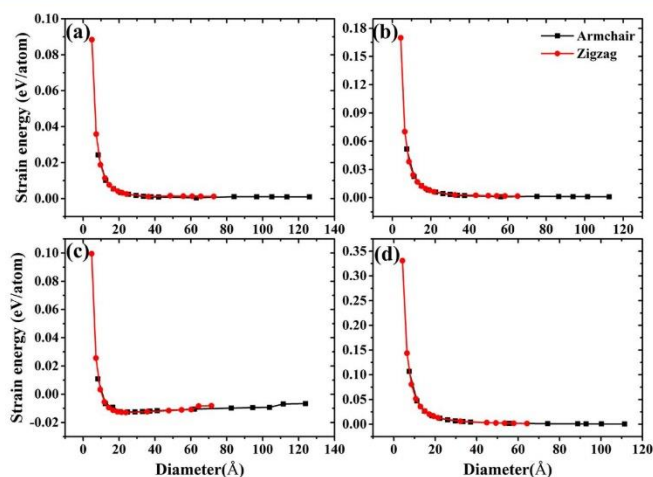


Figure 2. Strain energy (eV/atom) as a function of the diameter (Å) for: (a) PBNNTs, (b) IGP-BNNTs, (c) PGNTs, and (d) GPNTs.

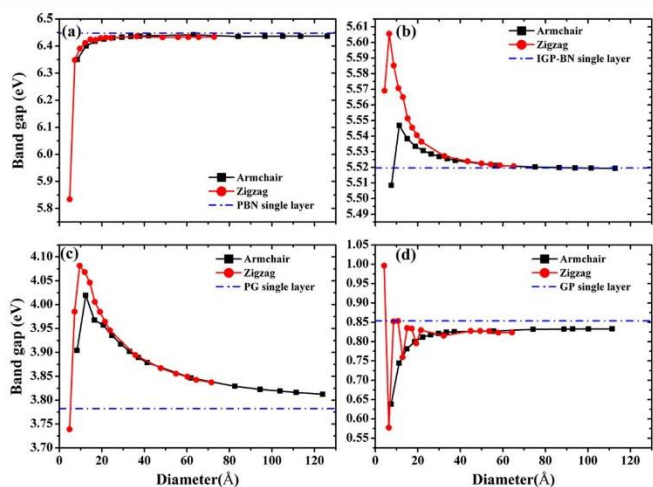


Figure 3. Band gap energy (eV) as a function of the diameter (Å) for (a) PBNNTs, (b) IGP-BNNTs, (c) PGNTs, and (d) GPNTs.

an experimental point of view, a highly controllable synthesis method is required to obtain small-diameter nanotubes.

Figure S1 illustrates porous nanotubes, highlighting the intra-ring and inter-ring bond lengths with additional comment about the nanotube geometry.

Therefore, even the nanotubes with the smallest diameter, such as (2, 2) and (2, 0) nanotubes, showed similar geometries as their respective surfaces, which were different from what were expected because the surfaces of nanotubes with small diameters tend to have a greater degree of geometry distortion.

It is important to note that despite maintaining the bond length and bond angles of single layers, rolling up of the nanotube single layers lead to a small distortion in the pore diameter, particularly for the smallest nanotubes. For armchair and zigzag PGNTs, the pore diameters were 3.87 and 3.79 Å, respectively, and for GPNTs, PBNNTs, and IGP-BNNTs, the pore diameters were 5.47, 3.79, and 5.59 Å for both armchair

and zigzag chiralities, respectively. Compared with our previous work regarding porous surfaces,²³ the PGNTs, PBNNTs, and IGP-BNNTs exhibited a small increase in the pore diameter (3.6, 3.3, and 1.4%, respectively), whereas the GPNTs had the same diameter. This modification to the pore diameter could allow some molecules to pass through them, enabling them to act as a nanofilter for big molecules in which they can be stored inside the nanotube.

According to the QTAIMAC analysis (summarized in Table 2 and Figures 6, S4, and S5), the general description of the B–N bond belongs to the transit region, neither ionic nor covalent. However, the bond critical points (BCPs) for both PBNNT and IGP-BNNT are located closer to the boron atoms, ~0.49 Å, indicating that the bond is located mostly around one nuclear attractor. Besides that, the positive values of the Laplacian and BCP densities around 0.18 e/bohr³ suggest an ionic nature of the B–N bonds. On the other

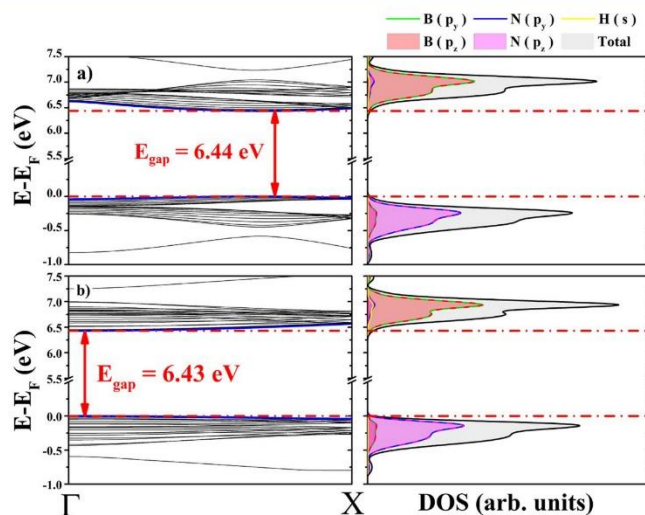


Figure 4. Band structure and DOS of (a) (10, 10) PBNNT and (b) (10, 0) PBNNT.

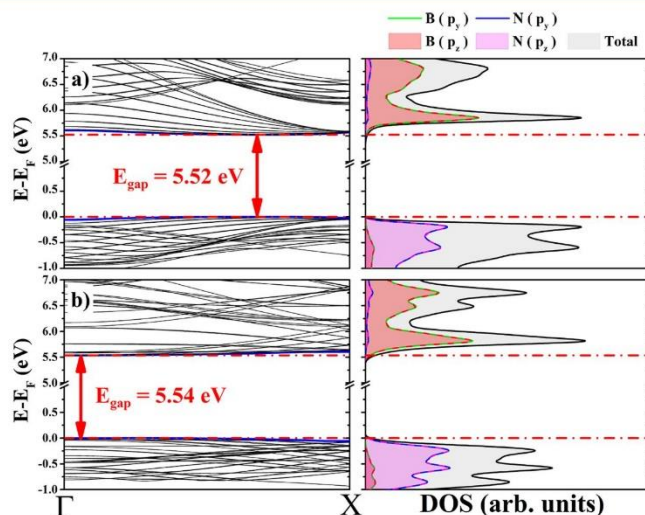


Figure 5. Band structure and DOS of (a) (10, 10) IGP-BNNT and (b) (10, 0) IGP-BNNT.

hand, the very small value of ellipticity, ϵ , highlights the cylindrically symmetric shape of the bonds and confirms the directionality of the bond. In this sense, because the bond has characteristics of both bond descriptions, it is considered a transitory type. The transitory bond character was also observed for porous sheets in previous work,²³ and although there was a great structural distortion when rolling the surface in nanotube, there was no modification in the type of bond of these systems.

3.2. Electronic Properties. Analysis of the band gap and porous nanotube trends, as shown in Figure 3, revealed a smooth increase in the band gap energy of the PBNNTs (Figure 3a) with the diameter and converged to the band gap of a single-layer PBN (~ 6.45 eV); however, IGP-BNNTs

(Figure 3b) exhibited a decrease in their band gap as the diameter increased and converged to ~ 5.49 eV, which was also close to the band gap of their pristine surface (~ 5.54 eV). Compared with the BNNTs (~ 6.03 eV), the PBNNTs have an increase of $\sim 7\%$ and the IGP-BNNTs have a decrease of $\sim 8\%$ in the band gap, and the bands of both porous nanotubes are slightly flatter than the BNNTs. For PGNTs (Figure 3c), the band gap energy increases up to ~ 10 Å, after which the band gap gradually decreased and approached the band gap (~ 3.78 eV) of the single-layer PG. GPNTs (Figure 3d) exhibited a small band gap oscillation as the diameter increased, converging to a band gap of ~ 0.82 eV, which is close to that of their pristine surface (~ 0.85 eV). This effect can be associated to a higher nanotube structural tension of the

smaller diameter nanotubes, together with the oscillation of the $2p_y$ and $2p_z$ orbital contribution.

In comparison with the DFT/PBE results of Koch et al.,³⁹ the calculated band gap energy of GPNTs was quite different. Koch showed that for a particular chirality, GPNTs have a metallic behavior similar to that for CNTs.⁴³ The difference in results was due to the well-known fact that the PBE functional underestimates the band gap energy; however, considering whether the band gap is direct or indirect, our results were coincident for both chiralities. Also, when compared with a previous theoretical study⁴⁰ that utilized the DFTB methodology, the band gap behaviors for PGNTs and GPNTs were also in agreement, and the trend observed in the diameter dependence of the band gap was in reasonable agreement with this work.

To illustrate the electronic properties, two representative porous nanotubes, (10, 10) and (10, 0), with diameters of approximately 20 Å were chosen, because of their stabilization of the strain energy.

Figures 4 and 5 show representative band structures and density of states (DOS) for armchair (10, 10) and zigzag (10, 0) PBNNTs and IGP-BNNTs; the PGNTs and GPNTs can be seen in Figures S2 and S3 (see Supporting Information).

The (10, 10) and (10, 0) PBNNTs (Figure 4a,b) had band gap energies of 6.44 and 6.43 eV, respectively, both directing at the Γ point. The (10, 10) and (10, 0) IGP-BNNTs (Figure 5a,b) had band gaps of 5.53 eV (indirect between the Γ and $\sim X$ points) and 5.54 eV (direct at the Γ point), respectively. As a reference, single-layer PBN and IGP-BN had band gap energies of 6.45 eV (direct at the K point) and 5.52 eV (indirect between the $M-K$ and K points), respectively.

The DOS of the armchair and zigzag PBNNTs (Figure 4a,b) showed that the main contribution to the valence band (VB) was from the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the nitrogen atoms, with an additional small contribution from the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the boron atoms. The conduction band (CB) displayed the reverse behavior, with the main contribution close to the band gap region arising from the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the boron atoms, with a minor contribution from the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the nitrogen atoms. There was also a small contribution from the $1s$ orbitals of the hydrogen atoms to the conduction and VBs.

For the armchair and zigzag IGP-BNNTs (Figure 5a,b), the main contributions to the valence and CBs were from the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the nitrogen and boron atoms, respectively. The $2p_x$ orbitals did not contribute around the band gap of PBNNTs and IGP-BNNTs.

The (10, 10) and (10, 0) PGNTs (Figure S2a,b) had band gap energies of 3.88 eV (indirect between the Γ and $\sim X$ points) and 3.95 eV (direct at the Γ point), respectively. These values were close to the calculated indirect band gap (3.78 eV) for the PG single-layer surface.

The (10, 10) and (10, 0) GPNTs (Figure S3a,b) had approximately the same band gap energy of 0.83 eV (both direct at the Γ point), respectively. The calculated nanotube band gap was very close to that of the GP single-layer surface (direct band gap energy of 0.83 eV).

Analysis of the DOS of armchair and zigzag PGNTs (Figure S2a,b) revealed that the main contribution to the top of the VB and bottom of the CB arises from the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the carbon atoms, with a small contribution from the $1s$ orbital of the hydrogen atoms. Similarly, the valence and CBs of armchair and zigzag GPNTs (according to Figure S3a,b) were

mainly contributed to by the $2p_y$ and $2p_z$ orbitals of the carbon atoms, and neither PGNTs nor GPNTs had any contribution from the $2p_x$ orbitals around the band gap.

It is important to note that although hydrogen did not significantly contribute to the DOS, its small contribution did nevertheless result in an increase in the band gap energy for all models and chiralities analyzed; however, for PGNT and GPNT, the band gap energy difference was much higher than in the others and seemed to be more sensitive to the hydrogen contribution. The increases in the band gap energy for these models were around 3.05 eV (367%), and for PBNNT and IGP-BNNT, around 0.92 eV ($\sim 16\%$). This large difference may be because of the chemical nature of the nanotubes consisting of only carbon (considered organic) compared to those that are considered inorganic and have a significant gap, as well as from effects arising from the structural differences in PG-based and IGP-based nanotube pores.

As evident in Figures 4 and 5, both chiralities of the PBNNTs and IGP-BNNTs were flat around the band gap, indicating that the electrons had low mobility in this region. For the carbon-based porous nanotubes, Figure S2 shows that the bands of both chiralities of PGNTs were also flat around the band gap. However, as shown in Figure S3, GPNTs exhibited nonflat bands around the band gap region, indicating good dispersion and higher electron mobility, as shown in the respective single-layer structure.

3.3. Elastic and Piezoelectric Properties. An understanding of the mechanical properties necessary to predict how the system will react when external forces are applied on the structure can lead to potential new applications.

As nanotubes have only one periodic dimension, therefore, there is only one elastic constant and one piezoelectric constant, namely, C_{11} and e_{11} , respectively. Both constants indicate how the nanotube responds to pressure and electrical response when stress is applied.

The elastic constant C_{11} is defined as the second derivative of the energy gradient with respect to the applied strain ϵ_1 , divided by the equilibrium nanotube volume V , which can be approximated as the surface area of a one-atom thick cylinder with radius R and length L

$$C_{11} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_1^2} \bigg|_0 \quad (1)$$

The single-layer elastic constants were calculated in the same way as in our previous work,²³ and the same methodology was applied to PBNNTs, IGP-BNNTs, PGNTs, and GPNTs.

The piezoelectric constant e_{11} is defined as the first derivative of the polarization (P) with respect to the strain (μ) over a constant electric field (ϵ), divided by the equilibrium volume V , which follows the same configuration as given above

$$e_{11} = \frac{1}{V} \frac{\partial P_1}{\partial \mu_{11}} \bigg|_{\epsilon} \quad (2)$$

The piezoelectric behavior can be separated into two types, the direct piezoelectricity which refers to a change in electric polarization when some materials are subjected to stresses, and the converse piezoelectricity which refers to a deformation caused by the application of an electric field.

To calculate the elastic constant C_{11} , three different diameters were chosen for each chirality, with $n = 10, 20,$

and 30, giving a total of 24 nanotubes analyzed to evaluate the trend. Table 1 summarizes the C_{11} for both chiralities of each nanotube. Because of the structural configuration, only zigzag nanotubes have a piezoelectric response.^{44,45}

Table 1. Elastic Constant (C_{11} , GPa) of Armchair (n, n) and Zigzag ($n, 0$) Porous Nanotubes

	chirality	PBNNT	IGP-BNNT	PGNT	GPNT
C_{11}	(10, 10)	631.91	1082.56	762.86	1297.10
	(20, 20)	656.60	1084.27	760.15	1297.45
	(30, 30)	665.39	1083.81	760.88	1297.34
	(10, 0)	487.46	1077.88	590.66	1286.62
	(20, 0)	578.70	1080.76	627.51	1295.41
	(30, 0)	618.48	1083.16	640.33	1296.68

To compare the elastic properties with the literature, it is interesting to use the Young's modulus (Y) (often referred to as the stiffness), as described by Dresselhaus et al.,⁴² it was calculated using $Y = C_{11}$ as a first approximation of Young's modulus because that a direct comparison can be difficult.

Analysis of the elastic constants showed that armchair and zigzag PBNNTs (IGP-BNNTs) had an average Young's modulus of ~ 655 (1083) and ~ 520 (1080) GPa, respectively. The PGNTs (GPNTs) had an average Young's modulus for armchair and zigzag conformations of ~ 760 (1297) and ~ 620 (1295) GPa, respectively. As a reference, single-layer PBN, IGP-BN, PG, and GP have a Young's modulus of ~ 348 , ~ 563 , ~ 293 , and ~ 649 GPa, respectively.²³

The results showed that the transition from the single-layer surface to nanotubes effectively doubled the stiffness of the structures along the nanotube axis direction. The armchair conformation of PGNTs showed a slightly higher tolerance to stress along the axis direction than did the zigzag conformation, although for GPNTs, both nanotube conformations showed approximately the same stiffness. The experimental value of the stiffness of typical single-walled carbon nanotubes is 1.25 TPa,⁴⁶ which is surprisingly close to the values obtained for the GPNTs, despite the latter having a higher porosity than CNTs, meanwhile if compared to our calculation for CNTs (~ 2.04 TPa) it is $\sim 37\%$ smaller. Nevertheless, this indicated that the structure was highly reinforced upon rolling, suggesting a possible application as a fiber composite reinforcement.

PBNNTs showed a very similar behavior to PGNTs in that the armchair conformation had a higher rigidity along the

nanotube axis direction than did the zigzag conformation. IGP-BNNTs showed only a small variation in the stiffness for both armchair and zigzag conformations. Single-walled boron nitride nanotubes (SWBNNTs) have an average elastic modulus of ~ 722 GPa, measured experimentally using the electric field-induced resonance method inside transmission electron microscopy,⁴⁷ which is higher than that calculated for PBNNTs and smaller than IGP-BNNTs; however, if compared with our calculations for BNNTs (~ 1.65 GPa), the latter is $\sim 34\%$ smaller. This indicated that both PBNNTs and IGP-BNNTs had a lower rigidity than SWBNNTs, as they are more deformable in the nanotube axis direction, but the IGP-BNNTs have the same behavior found for GPNTs as compared to nonporous nanotubes.

These results indicated that BN-based porous nanotubes were less susceptible to deformation along their axis direction compared to carbon-based nanotubes, as they have a slightly smaller stiffness; however, both nonhydrogenated porous nanotubes showed a significant increase in their stiffness compared to their respective single layers.

Additionally, PGNTs and PBNNTs showed a slight dependency of the elastic constant on the diameter in the zigzag conformation, whereas GPNTs and IGP-BNNTs did not show any such diameter dependence.

Also, it was observed that porous surfaces did not show any piezoelectric response, with the exception of PBN, which had very small piezoelectric constants of 5.46×10^{-5} C/m² (e_{11}) and -0.10 C/m² (e_{21}). The rolled-up surfaces maintained nonpiezoelectricity, with the exception of zigzag PBNNTs, whose piezoelectric constant does not have any diameter dependence, unlike the behavior observed for the elastic constants. The average value of the direct piezoelectric response was 0.44 C/m², 50% smaller than that for zigzag BNNTs (without pores) and showed a difference of only $+0.10$ C/m² compared to an hBN (0001) surface. Compared to other commonly used piezoelectric materials such as BaTiO₃,⁴⁴ and ZnO,⁴⁵ the piezoelectricity of PBNNTs was ~ 15.3 and ~ 2.7 times smaller, respectively. The converse piezoelectric response was not observed.

One way to improve the piezoelectricity is to make structural deformations. For this purpose, strain was applied along the nanotube axis direction to simulate 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, and 30% expansion; the results are depicted in Table 2. Upon expansion, the piezoelectric constant increased by ~ 7 , ~ 42 , ~ 222 , ~ 1321 and then starts to drop for ~ 963 and 724% ,

Table 2. Piezoelectric Constant and Topological Analysis of (3, 0) PBNNTs and (3, 0) IGP-BNNTs at the BCP: B(N)–BCP Distance ($d_{\text{BCP-B}}$, $d_{\text{BCP-N}}$, Å), Charge Density ($\rho(r)$), Laplacian of Electron Density ($\nabla^2\rho(r)$), $|V|/G$ Ratio, Bond Degree ($H/\rho(r)$), Ellipticity (ϵ), and Bond Type^a

piezoelectric constant and BCPs										
	strain (%)	e_{11}	E_{BP}	$d_{\text{BCP-B}}$	$d_{\text{BCP-N}}$	$\nabla^2\rho$	$ V /G$	$H/\rho(r)$	ϵ	bond
PBNNT	0.0	0.43	6.35	0.49	0.99	0.142	1.837	-0.987	0.008	trans
	5.0	0.40	6.06	0.50	1.02	0.078	1.897	-0.981	0.010	trans
	10.0	0.61	5.92	0.52	1.06	-0.033	2.059	-0.972	0.012	cov
	15.0	1.39	5.92	0.57	1.13	-0.160	2.521	-0.934	0.017	cov
	20.0	6.12	5.93	0.81	1.24	-0.078	3.708	-0.450	0.013	cov
	25.0	4.58	3.30	1.28	1.58	0.004	1.617	-0.083	0.027	inter
	30.0	3.55	2.29	1.53	1.85	0.007	0.618	0.069	0.102	inter
	IGP-BNNT	0.0	0.00	5.54	0.48	0.97	0.262	1.736	-0.969	trans

^aThe cov, trans, and inter notation refers to covalent, transition, and interaction bond type.

respectively; where from 15%, the same piezoelectric response than hBN was achieved.

Usually, the equilibrium structure of the zigzag nanotube has a natural piezoelectricity; in our particular case, the positive strain along its periodic direction leads to an increase on the polarizability and at the same time the improvement of the piezoelectricity. This increment can be assigned to two factors: first, the broken symmetry with the loss of its periodicity and second, the increase of the dipole momentum.

These results indicate that deformations can significantly alter the piezoelectric properties, making them a good candidate for electromechanical devices. Also, it was observed via topological analysis (Table 2) that when expansion reaches 20%, the nanotube almost reaches the limit of its elastic behavior, and the B–N bond starts to become a long-range interaction. When the strain is applied, it was observed that there was a change in B–N-type bond, the Laplacian value became negative, and the ratio $|V|/G > 2$, indicating that the bond changes from transitory (for zero strain applied) to covalent (above 5%). Despite the covalent bond, the BCP are closer to the boron atoms, ~ 0.63 Å.

This analysis confirms that even with the increasing of 20% in the nanotube length, the B–N bond is almost preserved and the long-range interaction still maintains the nanotube structure. However, above 20% strain, the piezoelectric constant starts to drop and the bonding may break; this understanding can be induced by the vanishing of the electron density in the BCP, indicating a bond weakening. The representation of this behavior can be seen in Figure 6, as well as the Laplacian and bond degree behavior over a strain can be seen in Figures S4 and S5 (see Supporting Information).

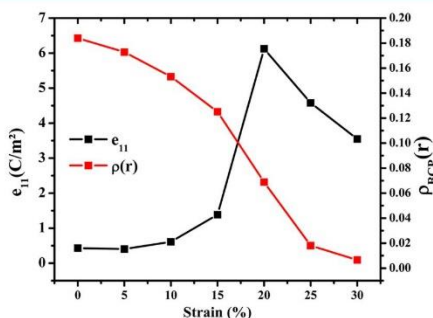


Figure 6. Uniaxial strain influence on the piezoelectric response and electron density at the BCP for (3, 0) PBNNT.

One way to achieve such a strain is using a nanofilm composed by aligned nanotubes deposited over a stretchable substrate and measuring the relative resistance of the system, as done for CNTs to use as a strain sensor for human body movement.⁴⁸

4. CONCLUSIONS

The influence of the strain on the piezoelectric properties of PBNNTs have been studied by means of periodic method in a DFT/B3LYP(12%) framework. The positive strain (expansion) on the periodic direction of the nanotube reveals a significant increase in the piezoelectric response, showing up an effective means for controlling the piezoelectricity of the

system. The piezoelectricity is increasing until 20% of strain, after this value, was possible to observe the limit of the expansion and the fracture of the structure. The elastic analysis showed that the porous armchair conformation has a higher stiffness than the zigzag nanotube. The calculated band gap energy is dependent of the diameter, with most of the structures converging to their respective single-layer structures. Moreover, for comparison purposes, the properties of porous carbon nanotubes were also simulated. In particular, the elastic properties of GPNTs showed similar values to nonporous carbon nanotubes, indicating that they are suitable for potential applications in the reinforcement of fiber composites.

The information raised here should be useful for experimentalists in the sense to direct their synthesis and analysis with respect to some specific necessity as well for theoretical scientists which could explore more properties and applications.

Until the present moment only the PG and GP surfaces were obtained experimentally; however, there is no synthesis evidence of both PGNTs and PBNNTs, but we hope they could be synthesized in the near future.

5. COMPUTATIONAL DETAILS

Computational simulations were performed using a periodic DFT method, implemented in CRYSTAL17⁴⁹ software. As the choice of an appropriate functional that accurately describes the structural and electronic properties are important, based on previous work on PG and PBN single-layer structures,²³ we used a modified B3LYP (12% hybrid) functional, in which the hybrid percentage was described as a fraction of mixing of exact Hartree–Fock (HF) and DFT exchange contributions in the modified functional. The following equation describes the modified B3LYP functional: $E_{xc} = (1 - A) \cdot (E_x^{LDA} + 0.9 \cdot E_x^{BECKE}) + A \cdot E_x^{HF} + 0.19 \cdot E_x^{LDA} + 0.81 \cdot E_x^{GGA}$, where A is the hybrid percentage ($A = 0.12$). The carbon, boron, nitrogen, and hydrogen atoms were described by a TZVP basis set.⁴¹

All stationary points were characterized as minima by diagonalizing the Hessian matrix with respect to the unit cell parameters and atomic coordinates. The convergence was checked on the gradient components and nuclear displacements, with tolerances on their root-mean-squares set to 0.0001 and 0.0004 a.u., respectively.

The level of accuracy in evaluating the infinite Coulomb and HF exchange series was controlled by five α_i parameters, with $i = 1-5$, such that two-electron contributions were neglected when the overlap between atomic functions was below $10^{-\alpha_i}$. The five α_i parameters were set to 10, 10, 10, 20, and 40, and the shrinking factor for the Pack–Monkhorst and Gilat nets was set to 20.

The DOS and band structure were analyzed using the same k -point sampling employed for diagonalization of the Fock matrix in the optimization process.

The electron density was further analyzed by quantum theory of atoms in molecules and crystals (QTAIMAC), carried out via TOPOND program⁵⁰ incorporated in CRYSTAL17, which is a theory that provides a quantum description of the probability of electron density location, therefore, offering important information on the chemical bonds, cages, rings, and nuclei, which leads to fundamental understanding of the type interaction between the atoms and the modifications induced by structural modifications.

The topological properties were evaluated by analyzing the critical point of the bonds, which are called BCPs. A critical

point (CP) in the electron density, $\rho(\mathbf{r})$, is a point where the gradient of the density vanishes ($\nabla\rho(\mathbf{r}) = 0$). Each CP can be classified in terms of the eigenvalues, λ_1 , λ_2 , and λ_3 of the Hessian matrix; consequently, each CP can be labeled with two indices (r, s) where r is the number of nonzero eigenvalues and s is the sum of the algebraic signs of the eigenvalues. Therefore, in a particular case of the BCP, (r, s) corresponds to (3, -1) and indicates a saddle point in the electron density scalar field, with a local minimum along the interatomic direction and two maxima in perpendicular directions.

Several quantities can be evaluated at BCP to define the bond character, such as electron density, Laplacian ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), ratio of potential energy density, and kinetic energy density ($V(\mathbf{r})/G(\mathbf{r})$), and the total electronic energy density ($H = V(\mathbf{r}) + G(\mathbf{r})$) which defines the bond degree $H/\rho(\mathbf{r})$. These values can indicate ionic (as hydrogen bond or van der Waals interactions), covalent, or transitory bond.

Besides that, the bond shape is described by the ellipticity parameter (ϵ), which indicates how and in which direction the density is mostly polarized. An ϵ value close to zero indicates a localized density (which presents a cylindrical shape), characteristic of an ionic bond or covalent bond in a polar molecule. On the other hand, $\epsilon \approx 1$ indicates an elliptical bond shape with a more "scattered" density between the two attractors.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.8b01634.

Side view of porous nanotubes with the inter-ring and intra-ring highlighted; brief commentary of the porous nanotubes structural properties and structural data presentation; band structure and DOS of the (10, 10) and (10, 0) PGNT and GPNT; and uniaxial strain influence on the piezoelectric response and on the topological properties (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jr.sambrano@unesp.br.

ORCID

Elson Longo: 0000-0001-8062-7791

Julio R. Sambrano: 0000-0002-5217-7145

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Brazilian funding agencies, CAPES (grant nos. 787027/2013 and 8881.068492/2014-01) and FAPESP (grant nos. 2013/07296-2, 2016/07476-9, and 2016/25500-4). The computational facilities were supported by resources supplied by the Molecular Simulations Laboratory, São Paulo State University, Bauru, Brazil.

■ REFERENCES

- (1) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183–191.
- (2) Elias, D. C.; Nair, R. R.; Mohiuddin, T. M. G.; Morozov, S. V.; Blake, P.; Halsall, M. P.; Ferrari, A. C.; Boukhvalov, D. W.; Katsnelson, M. I.; Geim, A. K.; et al. Control of Graphene's

Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **2009**, *323*, 610–613.

(3) Xu, Y.; Shi, G.; Duan, X. Self-Assembled Three-Dimensional Graphene Macrostructures: Synthesis and Applications in Supercapacitors. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1666–1675.

(4) Chen, Y.; Tan, C.; Zhang, H.; Wang, L. Two-Dimensional Graphene Analogues for Biomedical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2681–2701.

(5) Fadel, T. R.; Fahmy, T. M. Immunotherapy Applications of Carbon Nanotubes: From Design to Safe Applications. *Trends Biotechnol.* **2014**, *32*, 198–209.

(6) Wang, Q.; Wang, X.; Chai, Z.; Hu, W. Low-Temperature Plasma Synthesis of Carbon Nanotubes and Graphene Based Materials and Their Fuel Cell Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8821–8834.

(7) Qube, R.; Ma, J.; Zeng, Z.; Tang, K.; Zheng, J.; Wang, Y.; Ni, Z.; Wang, L.; Gao, Z.; Shi, J.; et al. Tunable Band Gap in Few-Layer Graphene by Surface Adsorption. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1794.

(8) Paupitz, R.; Autreto, P. A. S.; Legoas, S. B.; Srinivasan, S. G.; van Duin, A. C. T.; Galvão, D. S. Graphene to Fluorographene and Fluorographane: A Theoretical Study. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 035706.

(9) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. B. T.; Ruoff, R. S. Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565.

(10) Flores, M. Z. S.; Autreto, P. A. S.; Legoas, S. B.; Galvão, D. S. Graphene to Graphane: A Theoretical Study. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 465704.

(11) Ni, Z. H.; Yu, T.; Lu, Y. H.; Wang, Y. Y.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2301–2305.

(12) Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krashenninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 26–41.

(13) Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; Van Den Brink, J.; Kelly, P. J. Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 4–7.

(14) Lukose, V.; Shankar, R.; Baskaran, G. Novel Electric Field Effects on Landau Levels in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 116802.

(15) Lalmi, B.; Oughaddou, H.; Enriquez, H.; Kara, A.; Vizzini, S.; Ealet, B.; Aufray, B. Epitaxial Growth of a Silicene Sheet. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 223109.

(16) Aufray, B.; Kara, A.; Vizzini, S.; Oughaddou, H.; Léandri, C.; Ealet, B.; Le Lay, G. Graphene-like Silicon Nanoribbons on Ag(110): A Possible Formation of Silicene. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96*, 183102.

(17) Dávila, M. E.; Xian, L.; Cahangirov, S.; Rubio, A.; Le Lay, G. Germanene: A Novel Two-Dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicene. *New J. Phys.* **2014**, *16*, 095002.

(18) Golberg, D.; Bando, Y.; Huang, Y.; Terao, T.; Mitome, M.; Tang, C.; Zhi, C. Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2979–2993.

(19) Bieri, M.; Treier, M.; Cai, J.; Ait-Mansour, K.; Ruffieux, P.; Gröning, O.; Gröning, P.; Kastler, M.; Rieger, R.; Feng, X.; et al. Porous Graphenes: Two-Dimensional Polymer Synthesis with Atomic Precision. *Chem. Commun.* **2009**, 6919.

(20) Li, Y.; Zhou, Z.; Shen, P.; Chen, Z. Two-Dimensional Polyphenylene: Experimentally Available Porous Graphene as a Hydrogen Purification Membrane. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3672.

(21) Du, A.; Zhu, Z.; Smith, S. C. Multifunctional Porous Graphene for Nanoelectronics and Hydrogen Storage: New Properties Revealed by First Principle Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2876–2877.

(22) Ding, Y.; Wang, Y.; Shi, S.; Tang, W. Electronic Structures of Porous Graphene, BN, and BC₂N Sheets with One- and Two-Hydrogen Passivations from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, S334–S343.

(23) Fabris, G. S. L.; Marana, N. L.; Longo, E.; Sambrano, J. R. Theoretical Study of Porous Surfaces Derived from Graphene and Boron Nitride. *J. Solid State Chem.* **2017**, *258*, 247.

- (24) Brunetto, G.; Autreto, P. A. S.; Machado, L. D.; Santos, B. I.; dos Santos, R. P. B.; Galvão, D. S. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12810–12813.
- (25) Totani, R.; Grazioli, C.; Zhang, T.; Bidermane, I.; Lüder, J.; de Simone, M.; Coreno, M.; Brena, B.; Lozzi, L.; Puglia, C. Electronic Structure Investigation of Biphenylene Films. *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 054705.
- (26) Du, Q.-S.; Tang, P.-D.; Huang, H.-L.; Du, F.-L.; Huang, K.; Xie, N.-Z.; Long, S.-Y.; Li, Y.-M.; Qiu, J.-S.; Huang, R.-B. A New Type of Two-Dimensional Carbon Crystal Prepared from 1,3,5-Trihydroxybenzene. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 40796.
- (27) Yu, Y.-X. Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13559.
- (28) Song, Q.; Wang, B.; Deng, K.; Feng, X.; Wagner, M.; Gale, J. D.; Müllen, K.; Zhi, L. Graphenylene, a Unique Two-Dimensional Carbon Network with Nondelocalized Cyclohexatriene Units. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 38–41.
- (29) Woods, C. R.; Britnell, L.; Eckmann, A.; Ma, R. S.; Lu, J. C.; Guo, H. M.; Lin, X.; Yu, G. L.; Cao, Y.; Gorbachev, R. V.; et al. Commensurate–incommensurate Transition in Graphene on Hexagonal Boron Nitride. *Nat. Phys.* **2014**, *10*, 451–456.
- (30) Cassabois, G.; Valvin, P.; Gil, B. Hexagonal Boron Nitride Is an Indirect Bandgap Semiconductor. *Nat. Photonics* **2016**, *10*, 262–266.
- (31) Hankel, M.; Searles, D. J. Lithium Storage on Carbon Nitride, Graphenylene and Inorganic Graphenylene. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14205–14215.
- (32) Baughman, R. H. Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications. *Science* **2002**, *297*, 787–792.
- (33) Lu, H.; Zheng, F.; Guo, M.; Zhang, M. One-Step Electrodeposition of Single-Crystal ZnO Nanotube Arrays and Their Optical Properties. *J. Alloys Compd.* **2014**, *588*, 217–221.
- (34) Freitas, R. G.; Santanna, M. A.; Pereira, E. C. Dependence of TiO₂ Nanotube Microstructural and Electronic Properties on Water Splitting. *J. Power Sources* **2014**, *251*, 178–186.
- (35) Jiao, Y.; Du, A.; Zhu, Z.; Rudolph, V.; Smith, S. C. A Density Functional Theory Study of CO₂ and N₂ Adsorption on Aluminium Nitride Single Walled Nanotubes. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10426.
- (36) Ozgit-Akgun, C.; Kayaci, F.; Donmez, I.; Uyar, T.; Biyikli, N. Template-Based Synthesis of Aluminum Nitride Hollow Nanofibers Via Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **2013**, *96*, 916–922.
- (37) Chigo Anota, E.; Coccoletzi, G. Influence of Point Defects on the Structural and Electronic Properties of SiC Nanotubes. *Open Chem.* **2014**, *12*, 53–59.
- (38) Duan, Y.; Zhang, J.; Xu, K. Structural and Electronic Properties of Chiral Single-Wall Copper Nanotubes. *Sci. China Physics, Mech. Astron.* **2014**, *57*, 644–651.
- (39) Koch, A. T.; Khoshaman, A. H.; Fan, H. D. E.; Sawatzky, G. A.; Nojeh, A. Graphenylene Nanotubes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3982–3987.
- (40) Fabris, G. S. L.; Junkermeier, C. E.; Paupitz, R. Porous Graphene and Graphenylene Nanotubes: Electronic Structure and Strain Effects. *Comput. Mater. Sci.* **2017**, *140*, 344–355.
- (41) Peintinger, M. F.; Oliveira, D. V.; Bredow, T. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 451–459.
- (42) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. Physics of Carbon Nanotubes. *Carbon* **1995**, *33*, 883–891.
- (43) Wilder, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes. *Nature* **1998**, *391*, 59–62.
- (44) Zhang, J.; Wang, C.; Bowen, C. Piezoelectric Effects and Electromechanical Theories at the Nanoscale. *Nanoscale* **2014**, *6*, 13314–13327.
- (45) Marana, N. L.; Casassa, S. M.; Sambrano, J. R. Piezoelectric, Elastic, Infrared and Raman Behavior of ZnO Wurtzite under Pressure from Periodic DFT Calculations. *Chem. Phys.* **2017**, *485–486*, 98–107.
- (46) Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes. *Nature* **1996**, *381*, 678–680.
- (47) Suryavanshi, A. P.; Yu, M.-F.; Wen, J.; Tang, C.; Bando, Y. Elastic Modulus and Resonance Behavior of Boron Nitride Nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2527–2529.
- (48) Yamada, T.; Hayamizu, Y.; Yamamoto, Y.; Yomogida, Y.; Izadi-Najafabadi, A.; Futaba, D. N.; Hata, K. A Stretchable Carbon Nanotube Strain Sensor for Human-Motion Detection. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 296–301.
- (49) Dovesi, R.; Erba, A.; Orlando, R.; Zicovich-Wilson, C. M.; Civalieri, B.; Maschio, L.; Rérat, M.; Casassa, S.; Baima, J.; Salustro, S.; et al. Quantum-Mechanical Condensed Matter Simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, No. e1360.
- (50) Gatti, C.; Casassa, S. *TOPOND User's Manual*; CNR-CSRSC: Milano, 2013.

Supporting Information

Piezoelectric response of Porous nanotubes derived from hexagonal boron nitride under strain influence

Guilherme S. L. Fabris¹, Naiara L. Marana¹, Elson Longo², Julio R. Sambrano^{1*}

¹ *Modeling and Molecular Simulation Group - CDMF, São Paulo State University, Bauru 17033-360, São Paulo, Brazil*

² *Chemistry Institute - CDMF, Federal University of São Carlos, São Carlos 14801-907, São Paulo, Brazil*

*email: jr.sambrano@unesp.br

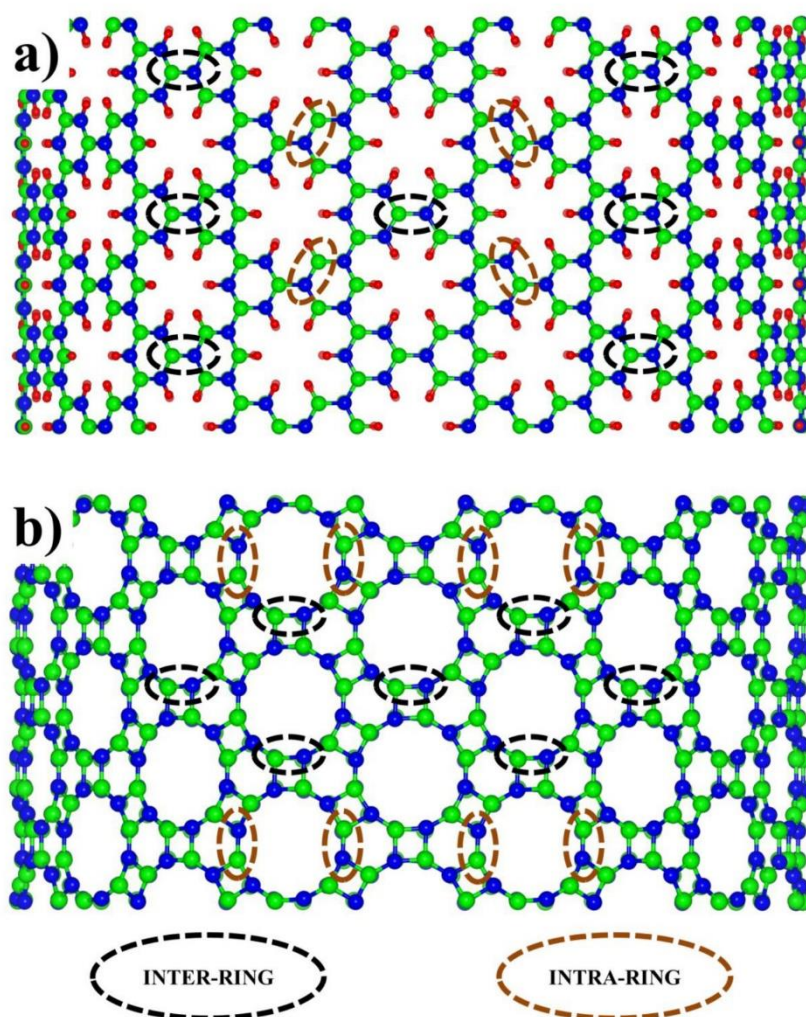


Figure S1: Side view of porous nanotubes with the inter-ring and intra-ring highlighted with dashed lines: a) PBNNT and b) IGP-BNNT.

Analysis of the geometrical structure of PGNTs and PBNNTs showed that as the diameter increased, the average intra-ring C–C (B–N) bond lengths became 1.40 (1.44) Å and the inter-ring C–C (N–B) bond lengths became 1.49 (1.49) Å.

The X–H bond lengths ($X = \text{C}, \text{B}, \text{ and } \text{N}$) were 1.08, 1.19, and 1.01 Å, respectively, whereas the average bond angles centered on X atoms were $\sim 120^\circ$. The square ring units of GNTs and IGP-BNNTs were almost a perfect square, with average

S2

intra-ring and inter-ring C–C (B–N) bond lengths of 1.46 (1.50) and 1.48 (1.46) Å, respectively, and average intra-ring bond angles also $\sim 120^\circ$

Table S1: PGNTs and GPNTs (in parenthesis) structural and electronic data: Number of atoms in the nanotube unit cell (n_{NT}), nanotube diameter (D , Å), nanotube length ($|L|$, Å), band gap energy (E_{gap} , eV) and strain energy (E_{strain} , eV/atom).

	n_{NT}	D	$ L $	E_{gap}	E_{strain}
Armchair					
(2,2)	72 (48)	8.26 (7.44)	7.41 (6.73)	3.904 (0.638)	0.01 (0.11)
(3,3)	108 (72)	12.38 (11.14)	7.42 (6.73)	4.020 (0.744)	-0.01 (0.05)
(4,4)	144 (96)	16.51 (14.86)	7.42 (6.73)	3.968 (0.781)	-0.01 (0.03)
(5,5)	180 (120)	20.64 (18.57)	7.42 (6.73)	3.957 (0.800)	-0.01 (0.02)
(6,6)	216 (144)	24.77 (22.28)	7.42 (6.73)	3.935 (0.811)	-0.01 (0.01)
(7,7)	252 (168)	28.89 (25.99)	7.43 (6.73)	3.917 (0.817)	-0.01 (0.01)
(8,8)	288 (192)	33.02 (29.71)	7.43 (6.73)	3.902 (0.821)	-0.01 (0.01)
(9,9)	324 (216)	37.15 (33.42)	7.43 (6.73)	3.889 (0.824)	-0.01 (0.01)
(10,10)	360 (240)	41.28 (37.13)	7.43 (6.73)	3.879 (0.826)	-0.01 (0.00)
(15,15)	540 (360)	61.91 (55.70)	7.43 (6.73)	3.846 (0.827)	-0.01 (0.00)
(20,20)	720 (480)	82.55 (74.26)	7.43 (6.73)	3.829 (0.832)	-0.01 (0.00)
(23,23)	828 (552)	94.43 (88.73)	7.43 (6.73)	3.823 (0.832)	-0.01 (0.00)
(25,25)	900 (600)	103.77 (92.82)	7.44 (6.73)	3.819 (0.833)	-0.01 (0.00)
(27,27)	972 (648)	111.44 (100.25)	7.44 (6.73)	3.789 (0.833)	-0.01 (0.00)
(30,30)	1080 (720)	123.83 (111.39)	7.44 (6.73)	3.785 (0.833)	-0.01 (0.00)
Zigzag					
(2,0)	72 (48)	4.77 (4.18)	12.36 (11.89)	3.739 (0.997)	0.10 (0.33)
(3,0)	108 (72)	7.15 (6.38)	12.56 (11.75)	3.985 (0.577)	0.03 (0.14)
(4,0)	144 (96)	9.53 (8.54)	12.64 (11.71)	4.081 (0.852)	0.00 (0.08)
(5,0)	180 (120)	11.92 (10.69)	12.68 (11.70)	4.068 (0.854)	-0.01 (0.05)
(6,0)	216 (144)	14.30 (12.83)	12.71 (11.69)	4.046 (0.760)	-0.01 (0.04)
(7,0)	252 (168)	16.68 (14.99)	12.73 (11.68)	4.006 (0.835)	-0.01 (0.03)
(8,0)	288 (192)	19.06 (17.13)	12.75 (11.68)	3.985 (0.834)	-0.01 (0.02)
(9,0)	324 (216)	21.45 (19.28)	12.76 (11.67)	3.964 (0.795)	-0.01 (0.02)
(10,0)	360 (240)	23.83 (21.44)	12.77 (11.67)	3.946 (0.829)	-0.01 (0.01)
(15,0)	540 (360)	35.75 (32.16)	12.80 (11.67)	3.894 (0.815)	-0.01 (0.01)
(20,0)	720 (480)	47.66 (44.87)	12.81 (11.67)	3.867 (0.828)	-0.01 (0.00)
(23,0)	828 (552)	54.81 (49.30)	12.82 (11.67)	3.856 (0.827)	-0.01 (0.00)
(25,0)	900 (600)	60.16 (53.53)	12.82 (11.67)	3.849 (0.827)	-0.01 (0.00)
(27,0)	972 (648)	64.34 (57.88)	12.83 (11.67)	3.817 (0.823)	-0.01 (0.00)
(30,0)	1080 (720)	71.49 (64.31)	12.83 (11.67)	3.811 (0.824)	-0.01 (0.00)

Table S2: PBNNTs and IGP-BNNTs (in parenthesis) structural and electronic data: Number of atoms in the nanotube unit cell (n_{NT}), nanotube diameter (D , Å), nanotube length ($|L|$, Å), band gap energy (E_{gap} , eV) and strain energy (E_{strain} , eV/atom).

	n_{NT}	D	$ L $	E_{gap}	E_{strain}
Armchair					
(2,2)	72 (48)	8.40 (7.52)	7.58 (6.80)	6.350 (5.508)	0.02 (0.05)
(3,3)	108 (72)	12.61 (11.28)	7.59 (6.81)	6.401 (5.547)	0.01 (0.02)
(4,4)	144 (96)	16.81 (15.04)	7.60 (6.81)	6.417 (5.538)	0.01 (0.01)
(5,5)	180 (120)	21.01 (18.80)	7.60 (6.82)	6.425 (5.533)	0.00 (0.01)
(6,6)	216 (144)	25.21 (22.56)	7.60 (6.82)	6.430 (5.531)	0.00 (0.01)
(7,7)	252 (168)	29.41 (26.31)	7.61 (6.82)	6.433 (5.529)	0.00 (0.00)
(8,8)	288 (192)	33.62 (30.07)	7.61 (6.82)	6.435 (5.527)	0.00 (0.00)
(9,9)	324 (216)	37.82 (33.83)	7.61 (6.82)	6.437 (5.526)	0.00 (0.00)
(10,10)	360 (240)	42.02 (37.59)	7.61 (6.82)	6.438 (5.524)	0.00 (0.00)
(15,15)	540 (360)	63.03 (56.39)	7.62 (6.82)	6.442 (5.497)	0.00 (0.00)
(20,20)	720 (480)	84.04 (75.18)	7.62 (6.82)	6.436 (5.496)	0.00 (0.00)
(23,23)	828 (552)	96.65 (86.46)	7.62 (6.82)	6.436 (5.496)	0.00 (0.00)
(25,25)	900 (600)	105.05 (93.98)	7.62 (6.82)	6.437 (5.496)	0.00 (0.00)
(27,27)	972 (648)	113.45 (101.50)	7.62 (6.82)	6.437 (5.496)	0.00 (0.00)
(30,30)	1080 (720)	126.06 (112.78)	7.62 (6.82)	6.437 (5.496)	0.00 (0.00)
Zigzag					
(2,0)	72 (48)	4.85 (4.34)	12.66 (12.00)	5.834 (5.569)	0.09 (0.17)
(3,0)	108 (72)	7.28 (6.51)	12.86 (11.89)	6.349 (5.606)	0.04 (0.07)
(4,0)	144 (96)	9.70 (8.68)	12.96 (11.85)	6.391 (5.585)	0.02 (0.04)
(5,0)	180 (120)	12.13 (10.85)	13.02 (11.84)	6.412 (5.571)	0.01 (0.02)
(6,0)	216 (144)	14.56 (13.02)	13.06 (11.83)	6.425 (5.565)	0.01 (0.02)
(7,0)	252 (168)	16.98 (15.19)	13.08 (11.82)	6.423 (5.551)	0.01 (0.01)
(8,0)	288 (192)	19.41 (17.36)	13.10 (11.82)	6.429 (5.545)	0.00 (0.01)
(9,0)	324 (216)	21.83 (19.53)	13.12 (11.82)	6.431 (5.541)	0.00 (0.01)
(10,0)	360 (240)	24.26 (21.70)	13.13 (11.82)	6.430 (5.536)	0.00 (0.01)
(15,0)	540 (360)	36.39 (32.56)	13.16 (11.81)	6.436 (5.527)	0.00 (0.00)
(20,0)	720 (480)	48.52 (43.41)	13.18 (11.81)	6.432 (5.501)	0.00 (0.00)
(23,0)	828 (552)	55.80 (49.92)	13.18 (11.81)	6.433 (5.499)	0.00 (0.00)
(25,0)	900 (600)	60.65 (54.26)	13.19 (11.81)	6.433 (5.498)	0.00 (0.00)
(27,0)	972 (648)	65.50 (58.60)	13.19 (11.81)	6.434 (5.498)	0.00 (0.00)
(30,0)	1080 (720)	72.78 (65.11)	13.19 (11.81)	6.434 (5.497)	0.00 (0.00)

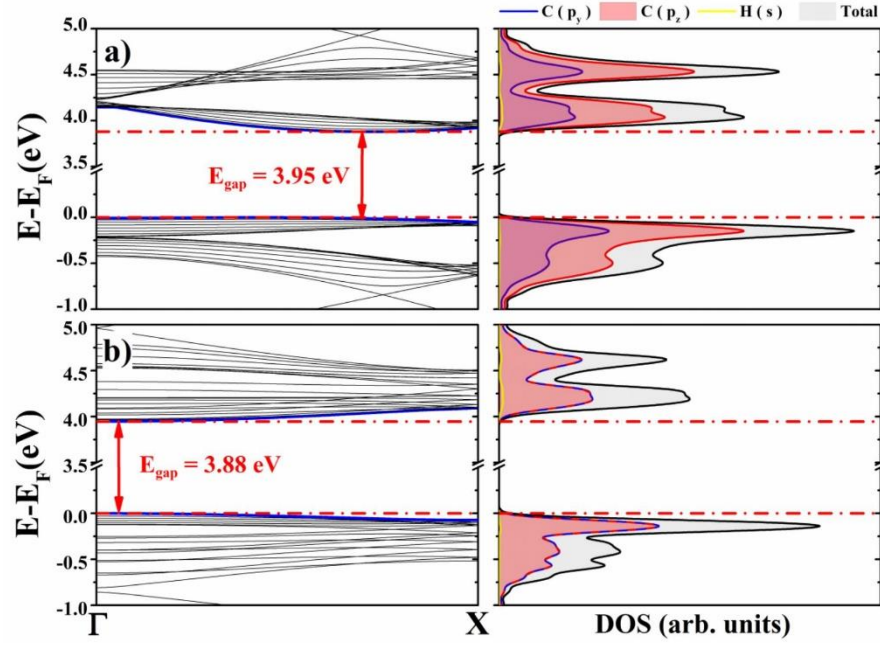


Figure S2: Band structure and DOS of (a) (10,10) PGNT and (b) (10,0) PGNT.

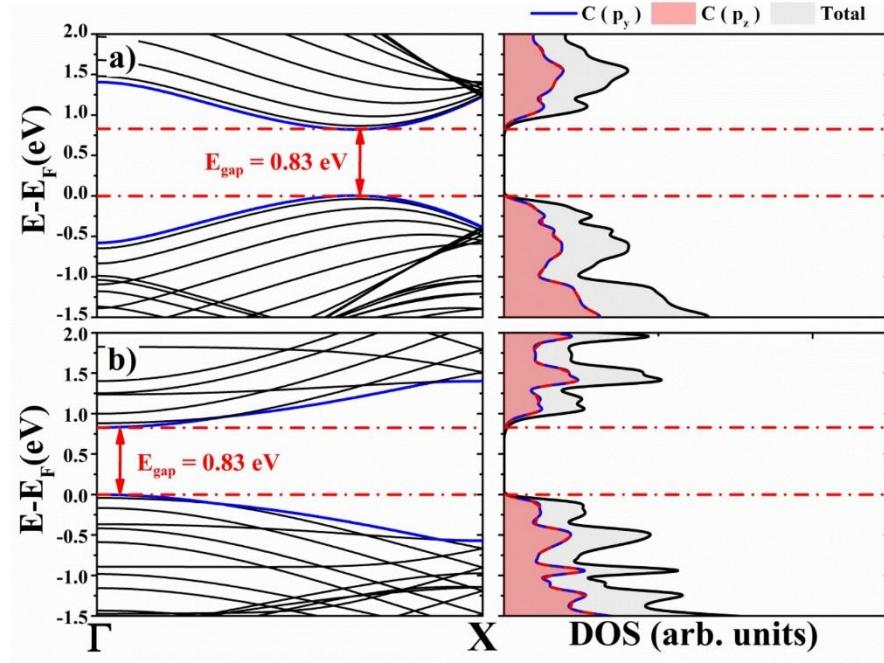


Figure S3: Band structure and DOS of (a) (10,10) GPNT and (b) (10,0) GPNT.

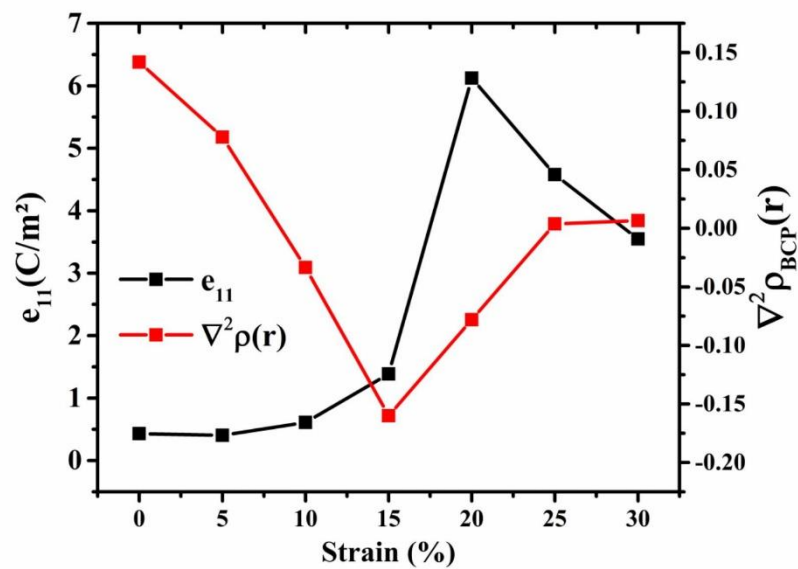


Figure S4: The uniaxial strain influence on the piezoelectric response and laplacian of the electron density at the BCP of an (3,0) PBNNT.

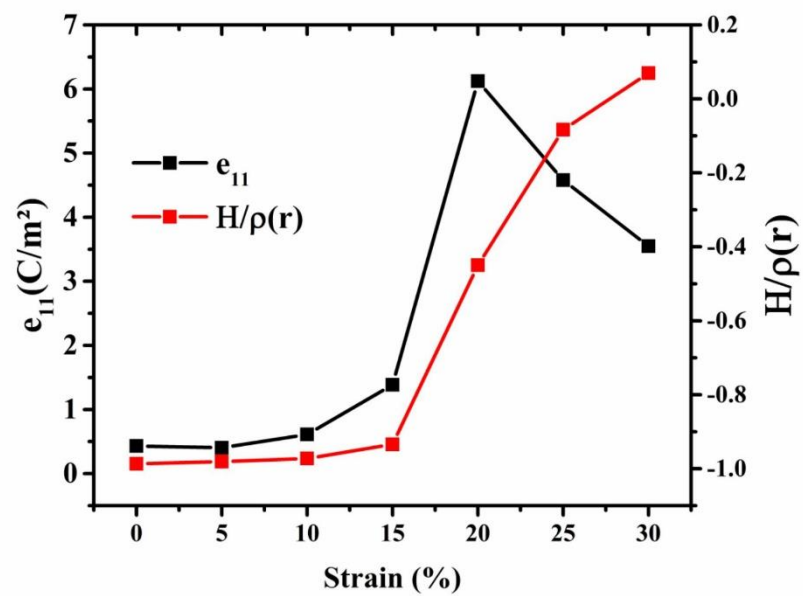
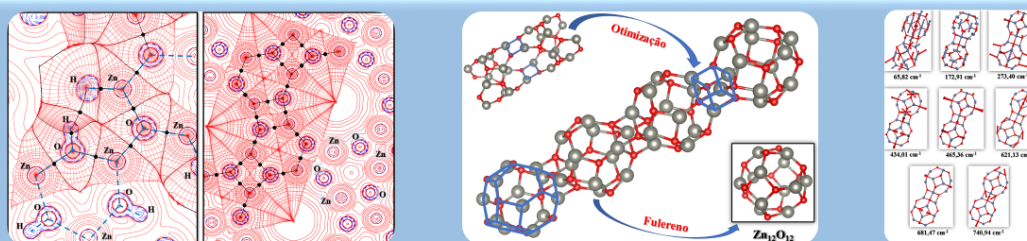


Figure S5: The uniaxial strain influence on the piezoelectric response and bond degree at the BCP of an (3,0) PBNNT.

Capítulo 7: Resultados e Discussão



Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos para as superfícies e nanotubos porosos derivados do óxido de zinco, óxido de zinco poroso e grafenileno inorgânico do tipo óxido de zinco, além de explorarmos os efeitos anômalos em nanotubos ultrafinos.

1. Superfícies porosas de ZnO

Existe uma grande quantidade de materiais 2D análogos estruturalmente ao grafeno, e muitos desses pouco explorados. Muitas das dificuldades relacionadas à sua obtenção experimental podem ser resolvidas via simulação e modelagem computacional, ajudando a prever rotas de síntese, hoje consideradas como uma importante ferramenta que pode orientar e prever resultados experimentais. Portanto, o objetivo deste Capítulo é propor e investigar pela primeira vez as estruturas bi- e unidimensionais de óxido de zinco poroso (PZnO) e óxido de zinco do tipo grafenileno inorgânico (IGP-ZnO) por meio de simulações periódicas via DFT. Além disso, foi demonstrada a interconversão espontânea entre as fases desidrogenada (d-PZnO) e IGP-ZnO, destacando o papel da ligação di-hidrogênio $H^{\delta+} \cdots H^{\delta-}$ na estabilidade do PZnO, mostrando que as forças de van der Waals podem ser cruciais para a formação de nanoestruturas porosas. Esse tipo de interação desempenha um papel importante, entre outros aspectos da química, no empacotamento de cristais, materiais com potenciais de armazenamento de hidrogênio e mecanismos de reações organometálicas. (BELKOVA et al., 2016)

Para se melhor entender o caráter das interações di-hidrogênio, foi utilizada a análise das características das ligações, com o uso da teoria QTAIMAC. Essa análise pode nos ajudar a compreender o caráter de ligação das estruturas estudadas e, no caso especial das análises das interações $Zn-H^{\delta-} \cdots H^{\delta+}-O$.

Deste modo, na primeira subseção destes resultados, as propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas, piezoelétricas e vibracionais serão discutidas. Na segunda subseção é apresentada uma investigação minuciosa da interconversão da estrutura de d-PZnO para o IGP-ZnO. Além disso, essas estruturas porosas de ZnO até o presente momento não foram sintetizadas e esse trabalho pode trazer um possível interesse aos experimentalistas.

Pretende-se também mostrar que a metodologia aplicada e a precisão de nossos modelos computacionais podem ser confiáveis e utilizados como referência para futuros experimentos e outros estudos teóricos, como adsorção ou dopagem e um ponto de partida para a construção de nanotubos porosos, que será apresentado na terceira seção.

1.1 Modelo das superfícies porosas

Antes da construção das superfícies de ZnO porosas, foi necessário fazer a otimização da estrutura de ZnO wurtzita (grupo espacial $P6_3m$) em função dos parâmetros de rede (a e c) e a coordenada interna ($u = \frac{1}{4} + (c^2/3a^2)$). (JAFFE; HESS, 1993) Os parâmetros otimizados

obtidos encontram-se em ótimo acordo com os dados experimentais,(DECREMPPS et al., 2003) (em parênteses) sendo eles: $a = 3.274$ (3.258) Å, $c = 5.250$ (5.220) Å, e $u = 0.383$ (0.382).

A partir da estrutura otimizada do bulk, o ZnO do tipo grafeno (g-ZnO) foi modelado na direção (0001) (Figura 10). Em seguida, as células unitárias do PZnO e IGP-ZnO foram modeladas e são mostradas nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

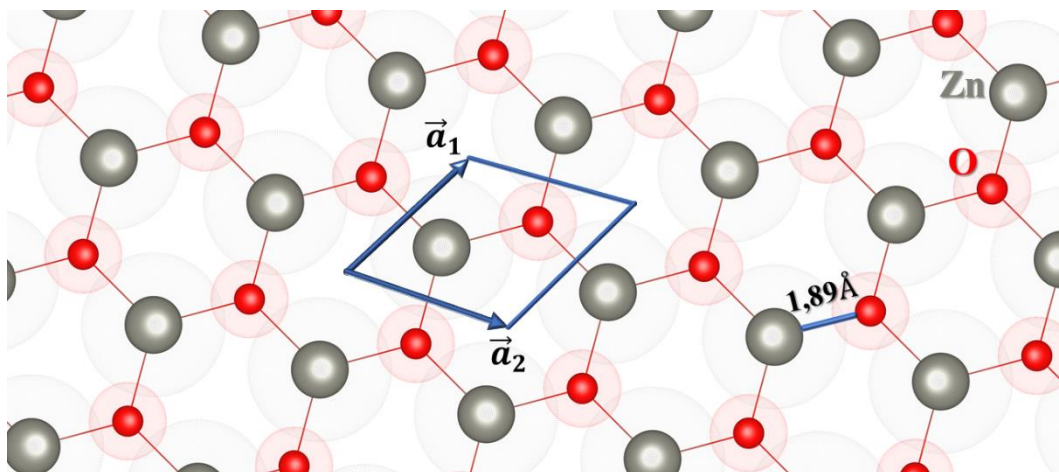


Figura 10: Superfície de óxido de zinco do tipo grafeno (g-ZnO).

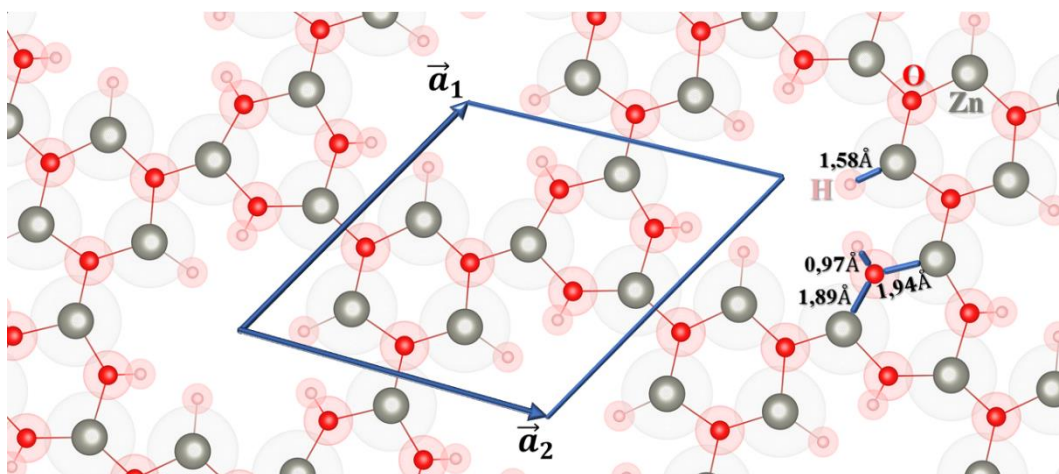


Figura 11: Superfície de óxido de zinco poroso (PZnO).

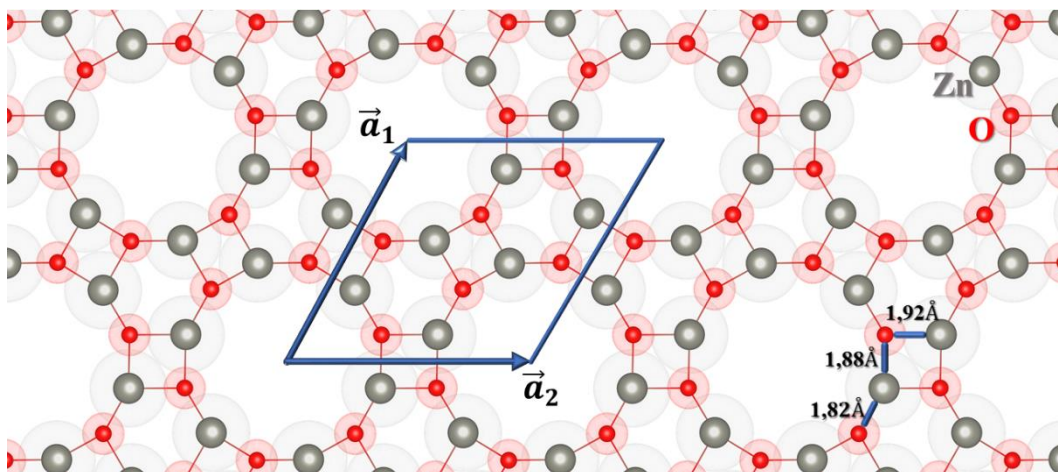


Figura 12: Superfície de óxido de zinco do tipo grafenileno inorgânico (IGP-ZnO).

1.2 Resultados e discussão

1.2.1 Propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas e vibracionais das superfícies de PZnO e IGP-ZnO

A análise das propriedades estruturais mostra que o PZnO pertence ao grupo espacial P-6 com 6 átomos irredutíveis na célula unitária, com os parâmetros de rede $a=b=9,794\text{\AA}$; e o IGP-ZnO pertence ao grupo P6/m com 2 átomos irredutíveis na célula unitária com parâmetros $a=b=8,873\text{\AA}$. Dessa forma propusemos pela primeira vez o CIF (do inglês, *Crystallographic Information File*) dessas estruturas, para que esses dados possam ser usados como ponto de partida em estudos posteriores.

Do ponto de vista geométrico, o g-ZnO (Figura 10) mantém uma estrutura planar após a otimização, tendo comprimentos de ligação (Zn-O) de $1,89\text{\AA}$ e um ângulo $\text{Zn} - \text{O} - \text{Zn}$ de $\sim 120^\circ$, como esperado para uma estrutura de ZnO.

Por outro lado, o PZnO tem duas distâncias de ligação, $\text{Zn-O} = 1,94 (1,89)\text{\AA}$, o qual a menor distância é aquela em que os átomos não estão ligados à átomos de H. A distância de ligação para Zn-H e O-H são $1,58\text{\AA}$ e $0,97\text{\AA}$, respectivamente; como mostra a Figura 11. As distâncias de ligação do IGP-ZnO são apresentadas na Figura 12.

De acordo com a análise do QTAIMC direcionada a caracterizar os pontos críticos de ligação, mostra que todas as ligações Zn-O e Zn-H apresenta uma ligação de caráter transitório, apesar a ligação Zn-O nestas superfícies tenha um grau covalente ligeiramente menor que outras estruturas de ZnO.(MARANA et al., 2016a) A ligação O-H possui todas as características de ligações covalentes, incluindo a elipticidade próxima de 1, o que indica uma

densidade eletrônica não concentrada em torno de um núcleo, ou seja, mais densidade "dispersa".

Diferentemente do verificado em estruturas similares anteriormente tratadas, pelas análises do QTAIMAC, observa-se que existe uma força de ligação do tipo de van der Waals entre os átomos de hidrogênio ligados a átomos consecutivos de Zn e O ($\text{Zn-H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}\text{-O}$). A carga do átomo de hidrogênio ligado aos átomos de Zn e O é de -0,38 au e 0,59 au, respectivamente, enquanto as cargas de Zn e O são, 0,86 e -1,10, respectivamente. E ainda mais, existe um ponto crítico de ligação entre elas (ver Figura 13) e essa ligação tem forma mais concentrada no núcleo.

A Figura 13 mostra o Laplaciano da densidade eletrônica, os BCPs, e a trajetória da densidade eletrônica para PZnO e IGP-ZnO, mostrando a trajetória da densidade de carga. As linhas sólidas tracejadas vermelhas e azuis representam depleção e acumulação de carga (contornos negativos e positivos), respectivamente. A Figura 13 revela que a trajetória da densidade eletrônica está mais concentrada nos centros dos anéis e na área de borda dos poros, em especial para IGP-ZnO. O comportamento da trajetória da densidade eletrônica apresentada por essa estrutura favorece a adsorção das moléculas com atratores da densidade eletrônica, como Ne, O₂, N₂, CO, CO₂, NH₃, entre outras.(BLANKENBURG et al., 2010)

O diâmetro dos poros do PZnO (calculado pela distância oposta dos átomos de H) e do IGP-ZnO (calculado pela distância oposta dos átomos de C) é 4,99Å e 7,18Å, respectivamente, que são maiores que os poros GP (PG) e IGP-BN (PBN), 5,47 (3,73)Å e 5,51(3,92)Å, respectivamente.(FABRIS et al., 2018) Este tamanho de poro permite a sua utilização como peneira molecular, em especial para as moléculas que estão correlacionadas com os átomos de H, tal como mencionado anteriormente.

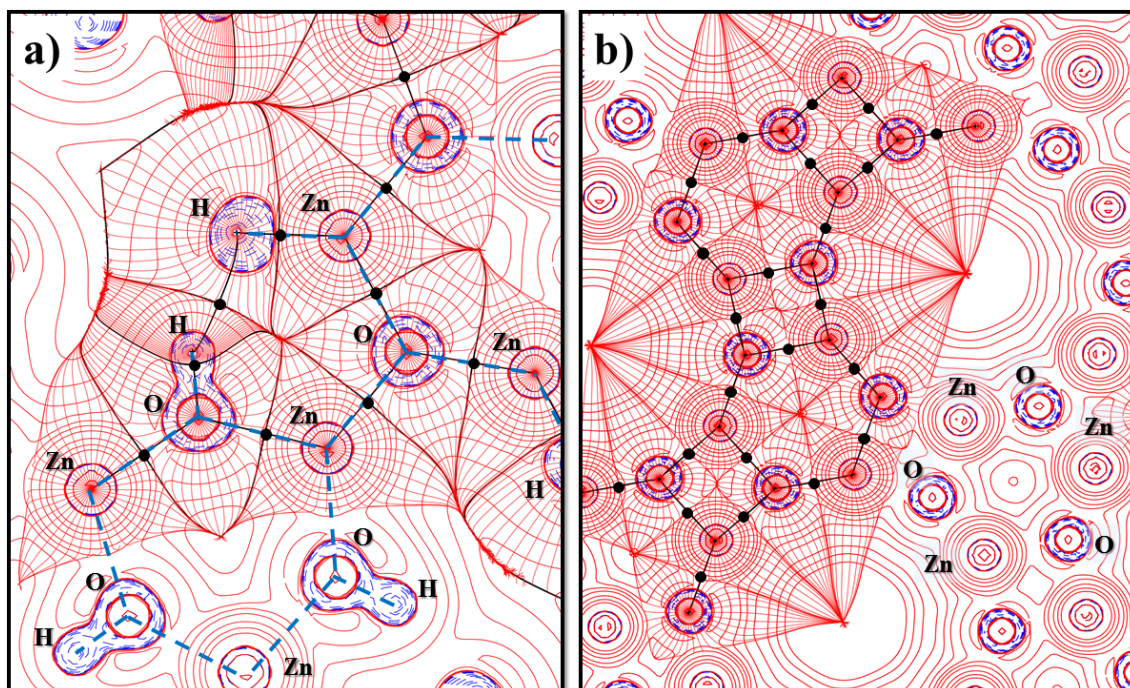


Figura 13: Laplaciano da densidade eletrônica, BCPs (representados pelos pontos pretos) e a trajetória da densidade de carga (linhas vermelhas) para as superfícies (a) PZnO e (b) IGP-ZnO. As linhas tracejadas em azul indicam as ligações entre os átomos.

A energia de *band gap* do PZnO (6,06 eV) e IGP-ZnO (5,42 eV), os quais são 1,5 e 0,86 eV maior que o g-ZnO (4,56 eV), respectivamente. Em contraste, o processo de desidrogenação no PZnO para formar o IGP-ZnO induz uma pequena diminuição no *band gap* devido a deformação estrutural causada durante o processo.

A estrutura de bandas de ambas as superfícies (Figura 14) mostram que as bandas internas são mais planas, indicando que a existência desse poro hidrogenado leva a um decréscimo na mobilidade de elétrons. O topo da banda de valência do PZnO é muito plano e quase corresponde a uma linha na região do zero (Figura 14a), enquanto as bandas do IGP-ZnO são menos planas (Figura 14b); e é possível observar que do PZnO para o IGP-ZnO houve um deslocamento da banda de condução e maior definição das bandas. Embora as superfícies tenham estruturas diferentes, a DOS de todas as superfícies são similares e seguem o mesmo padrão de outras estruturas, como por exemplo, o g-ZnO. As componentes dos OA selecionados para as superfícies indicam que o topo da banda de valência (BV) consiste principalmente de orbitais $2p_z$ do O, enquanto a região inferior da banda de condução (BC) tem uma grande influência dos orbitais s dos átomos de Zn. Para o PZnO, a contribuição dos átomos de H é pequena em comparação com os demais átomos, sendo exclusivamente o

orbital s ao longo das BV e BC. Como a contribuição do átomo de H é muito dispersa ao longo de ambas as regiões, sua remoção para gerar a superfície IGP-ZnO não leva a grandes alterações nas contribuições eletrônicas. Assim como o ocorrido para a estrutura de bandas, houve um deslocamento dos picos da DOS do PZnO para uma região mais próxima do nível de Fermi, quando comparado com o IGP-ZnO.

Uma das características da estrutura de ZnO é a de apresentar um pico intenso da contribuição do orbital 3d. No entanto, embora a DOS seja muito semelhante, a contribuição dos orbitais 3d é bem diferente. Para o PZnO, os principais contribuidores 3d são $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{xy}$ em $\sim -1\text{eV}$, enquanto que para o IGP-ZnO, a principal contribuição provem do orbital $3d_{yz}$ em $\sim -6\text{ eV}$.

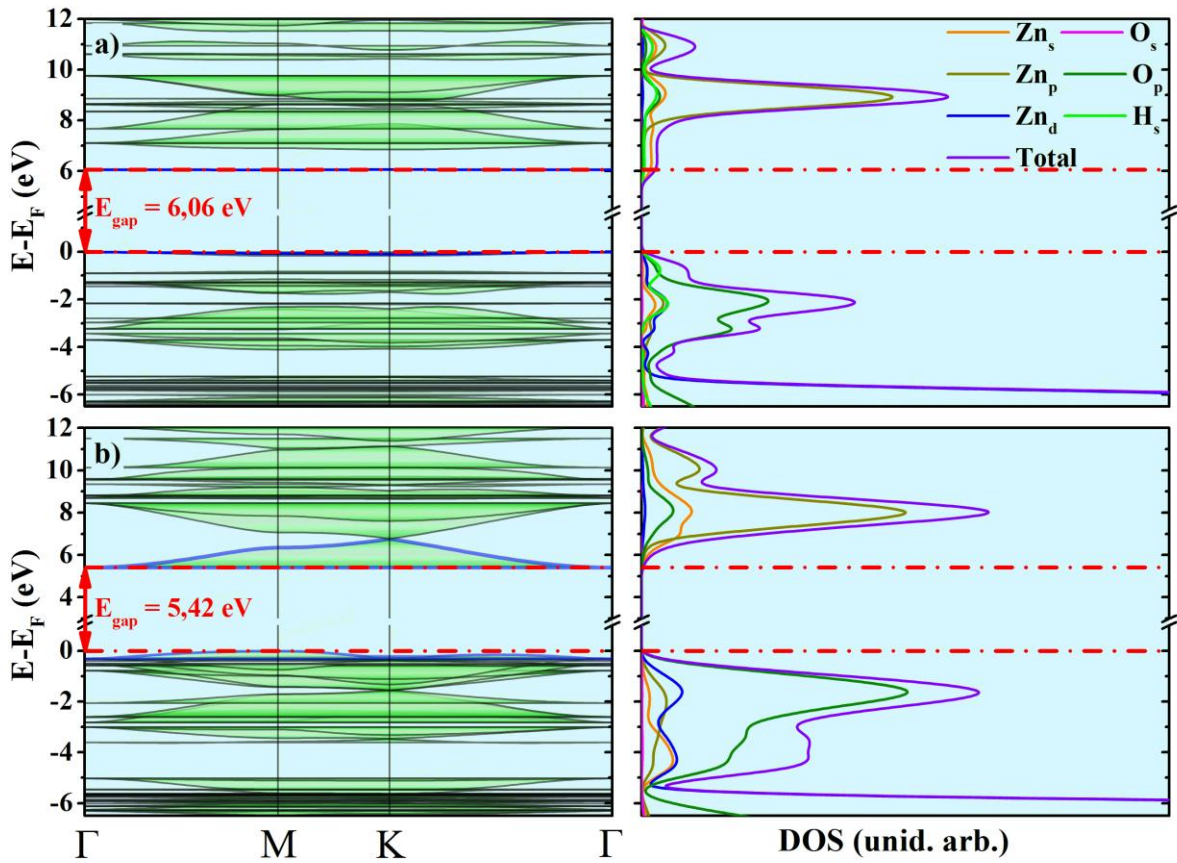


Figura 14: Estrutura de bandas e densidade de estados das superfícies de (a) PZnO e (b) IGP-ZnO.

As constantes elásticas e piezelétricas, o módulo de Young e o coeficiente de Poisson são mostrados na Tabela 1. Ambas constantes representam propriedades que podem descrever o comportamento mecânico de sistemas tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais.

As constantes elásticas, nomeadas C_{11} e C_{12} , representam a compressão longitudinal e expansão transversal, respectivamente; enquanto as constantes piezoelétricas, e_{11} e e_{21} , representam a resposta piezoelétrica longitudinal e transversal, respectivamente.

Tabela 1: Constante elástica (C_{ij} , GPa), Módulo de Young (Y , GPa), Coeficiente de Poisson (ν) e constantes piezoelétricas (e_{ij} , C/m²) do g-ZnO, PZnO e IGP-ZnO.

	C_{11}	C_{12}	Y	ν	e_{11}	e_{21}
g-ZnO	313,59	202,24	183,16	0,65	0,00	0,00
PZnO	105,99	48,98	83,36	0,46	-0,07	0,07
IGP-ZnO	250,70	135,54	177,43	0,54	0,00	0,00

Como visto na Tabela 1, o IGP-ZnO tem constantes elásticas maiores do que o PZnO (~42% e ~36%, para C_{11} e C_{12} , respectivamente), indicando que o IGP-ZnO é mais rígido ao longo da direção longitudinal (constante C_{11}) e a compressão simultânea ao longo da direção transversal xy (constante C_{12}) é mais difícil de ocorrer do que no PZnO; o que também indica que o IGP-ZnO tem um módulo de Young e coeficiente de Poisson maiores que o PZnO.

Se comparado com o g-ZnO, o IGP-ZnO tem um menor coeficiente de Poisson, o que indica uma maior resistência à deformação na direção transversal, no entanto é mais deformável do que PZnO. Além disso, é importante notar que o IGP-ZnO tem um módulo de Young ligeiramente menor que o g-ZnO, mostrando que essas estruturas têm comportamento semelhante sob compressão longitudinal, apesar da presença do poro; comportamento diferente do observado para os outros materiais porosos aqui estudados.

Em geral, estruturas baseadas em ZnO são naturalmente consideradas como materiais piezelétricos, devido às suas ligações tetraédricas (clusters de $[ZnO_4]$) e falta de simetria central. O bulk do ZnO é um grande material piezoelétrico e pode ser eficientemente aplicado a dispositivos de captação de energia.(ÖZGÜR; HOFSTETTER; MORKOÇ, 2010) No entanto, as superfícies g-ZnO e IGP-ZnO são muito rígidas e ambas as superfícies não têm resposta piezoelétricas, visto que são materiais centrossimétricos. Em contrapartida, o PZnO possui uma pequena constante piezoelétrica, 0,07 C/m², em ambas as direções analisadas. Essa pequena piezoeletricidade tem relação com o fato de os átomos de H estarem levemente fora do plano e com isso induzindo um deslocamento de carga e modificando a polarização da estrutura.

Apesar disso, o valor da constante piezelétrica é muito menor que o observado para o bulk do ZnO, $\sim 1,42 \text{ C/m}^2$, e outros materiais piezoelétricos, como estruturas de peroviskitas.(ZHANG; WANG; BOWEN, 2014)

Por fim, as propriedades vibracionais foram analisadas com base nos espectros Raman e seus modos vibracionais ativos (Figura 15). Até onde sabemos, o PZnO e o IGP-ZnO ainda não foram sintetizados e, com esta análise, pretende-se fornecer subsídios para futuras pesquisas experimentais, como base para comparação com os espectros experimentais a serem obtidos futuramente.

O PZnO tem onze modos ativos, os quais os modos mais intensos são relacionados a vibração dos hidrogênios, em $548,88 \text{ cm}^{-1}$ (E' , tipo rocking), $1757,55 \text{ cm}^{-1}$ (A' , tipo stretching) e $3654,46 \text{ cm}^{-1}$ (A' , tipo stretching).

O IGP-ZnO tem seis modos ativos, localizados em $103,80 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g} , oxigênio, tipo scissoring), $157,30 \text{ cm}^{-1}$ (A_g , oxigênio, tipo scissoring), $212,87 \text{ cm}^{-1}$ (A_g , oxigênio, tipo scissoring), $349,76 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g} , tipo stretching assimétrico), $413,95 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g} , tipo stretching assimétrico) e $819,10 \text{ cm}^{-1}$ (E_{2g} , tipo stretching assimétrico).

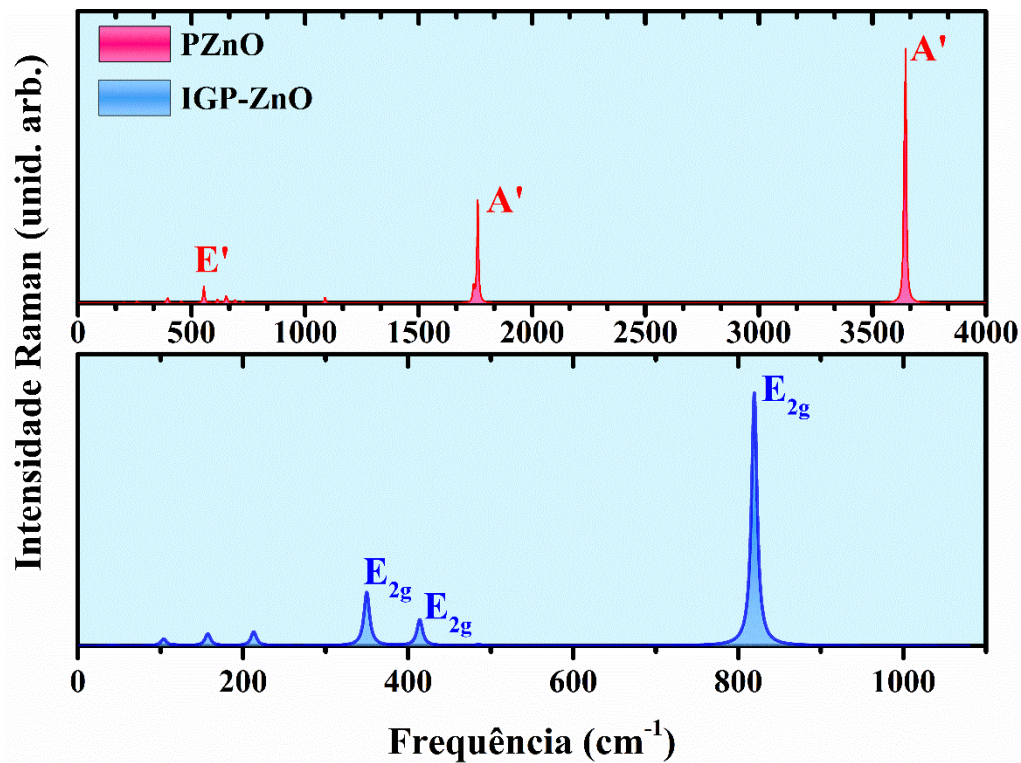


Figura 15: Espectro Raman do PZnO e IGP-ZnO.

1.2.2 Análise da interconversão

Para o PG e PBN, foi observada em trabalhos anteriores uma possível interconversão destas superfícies para o GP e o IGP-BN, respectivamente, (BRUNETTO et al., 2012; PERIM et al., 2014; FABRIS et al., 2018) quando a desidrogenação ocorre, usando dinâmica molecular, a interconversão é espontânea e o PG desidrogenado é uma estrutura intermediária.

Portanto, para provar que a interconversão também ocorre para o PZnO, foi feito um estudo de desidrogenação da superfície de PZnO (d-PZnO). Para o d-PZnO, considerado como uma superfície porosa intermediária, foi construída uma supercélula, que corresponde a uma estrutura 5x5x1 e em seguida criamos uma região retangular composta por 168 átomos, o qual foi considerado periódico apenas no lado maior, e otimizamos sua geometria. No entanto, para podermos fazer uma análise vibracional, consideramos uma supercélula 2x2x1 com 48 átomos, visto o alto custo computacional para esse nível de simulação.

Após uma otimização completa, observou-se que d-PZnO se converte espontaneamente em IGP-ZnO. De acordo com nossos cálculos, a estrutura d-PZnO apresenta uma rotação alternada (30 graus) dos anéis hexagonais com contração simultânea dos parâmetros de rede ($\sim 6\%$), levando a formação de um anel quadrado; provocando também uma contração do diâmetro do poro de 9,80Å para 7,18Å; conforme é mostrado na Figura 16.

Após a otimização, o IGP-ZnO gerado pela interconversão, seus modos vibracionais foram analisados, onde eles apresentaram todas as frequências positivas, o que confirma a estabilidade da estrutura gerada.

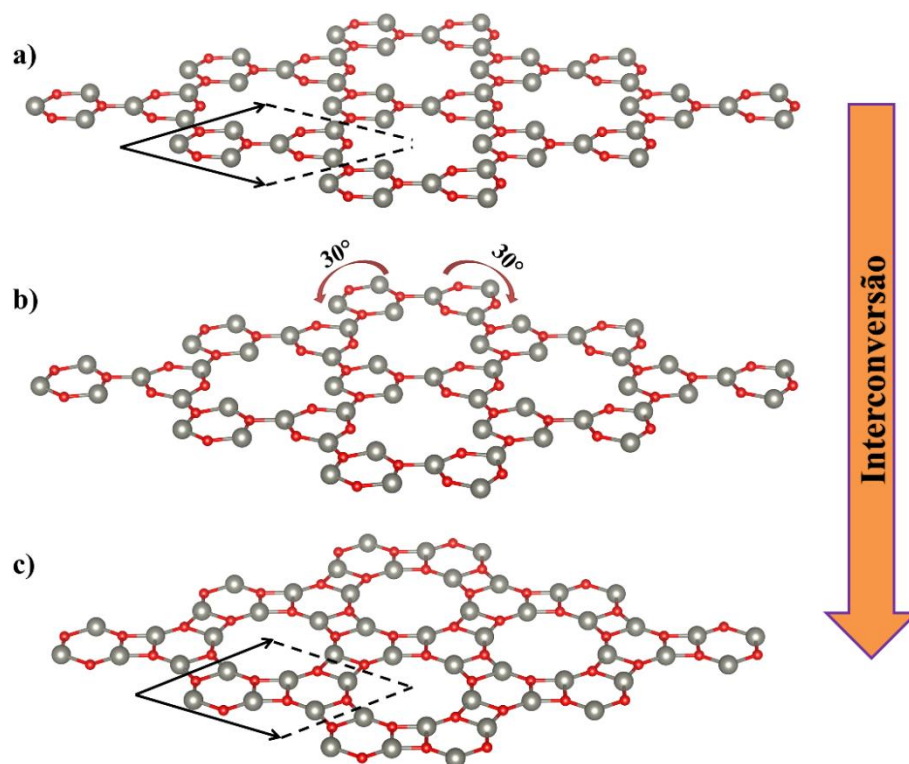


Figura 16: Superfície de (a) d-PZnO, (b) d-PZnO no processo de interconversão e (c) IGP-ZnO.

Do ponto de vista experimental, o g-ZnO pode ser obtido espontaneamente a partir de diferentes técnicas experimentais, como deposição de vapor, crescimento hidrotérmico e outros.(TA et al., 2016) O d-PZnO pode ser formado por um defeito causado pela retirada periódica dos anéis hexagonais na superfície de g-ZnO, ou pela desidrogenação como mencionado acima, onde uma vez formado o defeito na estrutura do g-ZnO, a superfície é imediatamente convertida em IGP-ZnO.

Como exemplo, experimentalmente, o grafeno poroso pode ser obtido por diferentes técnicas e tipos de síntese, como o acoplamento de anéis aril-aril em superfície assistida de ciclohexa-fenileno(CHP),(BIERI et al., 2009) irradiação de feixe de elétrons(FISCHBEIN; DRNDIĆ, 2008) e bombardeio de íon de hélio(BELL et al., 2009) em grafeno suspenso (grafeno depositado sobre um substrato), onde as duas últimas técnicas mencionadas podem ser perfeitamente aplicadas ao ZnO obtido através de métodos físicos.

Assim, os cálculos DFT sugerem que a estrutura IGP-ZnO pode ser formada espontaneamente e a estrutura é tão estável quanto o g-ZnO.

2. Nanotubos porosos de ZnO

Dando continuidade aos estudos das estruturas porosas de ZnO, utilizando as estruturas otimizadas da seção anterior, propomos e construímos nanotubos porosos a partir das superfícies de PZnO e IGP-ZnO, o qual chamamos de PZnONTs e IGP-ZnONTs.

2.1 Sistema modelado

Assim como o apresentado no Capítulo 4, apenas duas direções de enrolamento foram selecionadas, zigzag ($\theta = 0^\circ$) e armchair ($\theta = 30^\circ$), representados pelos índices (n,0), e (n,n), respectivamente, onde n é um número inteiro que tem relação direta com o diâmetro e determina a quiralidade desses nanotubos. Os nanotubos porosos armchair e zigzag foram selecionados com $n = 2, 3, \dots, 10, 15, 20, 23, 25, 27$, e 30; resultando num total de quinze nanotubos armchair e zigzag para cada uma das duas estruturas porosas, resultando em um total de sessenta nanotubos modelados. Desse modo, o menor nanotubo poroso tem 48 átomos com $\sim 5,6\text{\AA}$ de diâmetro e o maior tem 1080 átomos com $\sim 162\text{\AA}$ de diâmetro.

Nesta seção, além de propormos os nanotubos porosos de ZnO pela primeira vez, analisamos suas propriedades estruturais, eletrônicas e mecânicas, ao passo que essas propriedades podem nos indicar possíveis aplicações e instigar futuros trabalhos.

2.2 Resultados e discussão

2.2.1 Propriedades estruturais

A fim de ter um melhor entendimento da estabilidade e formação destes nanotubos, foi calculado a energia necessária para enrolar esses nanotubos a partir de uma superfície, propriedade conhecida como energia de strain, E_{strain} . A definição de E_{strain} pode ser encontrada no Capítulo 6.

Analizando a E_{strain} , é possível propor mecanismos da formação desses nanotubos e prever quais conformações são mais prováveis de serem obtidas experimentalmente. Na Figura 17, a relação entre a E_{strain} e o diâmetro dos PZnONTs e IGP-ZnONTs são demonstradas.

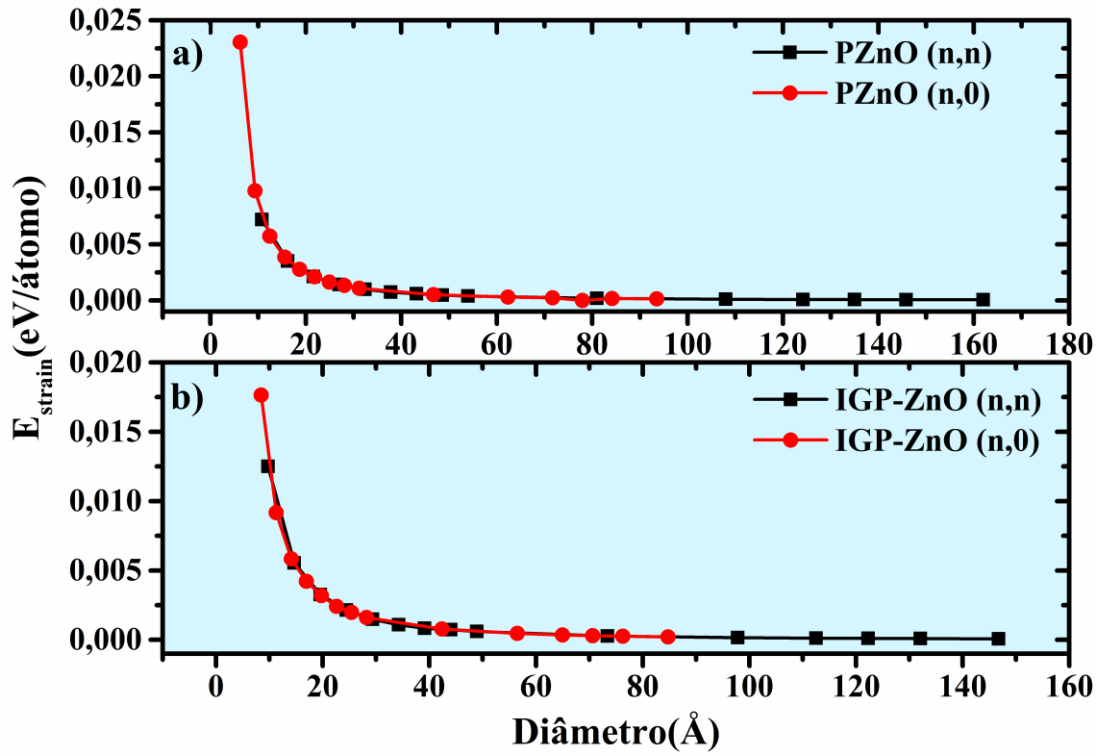


Figura 17: Energia de strain (eV/átomo) em função do diâmetro (Å) para: a) PZnONTs e b) IGP-ZnONTs.

Conforme é possível observar na Figura 17, o aumento do diâmetro implica na diminuição da energia de strain, e nota-se uma convergência da energia já nos primeiros nanotubos com quiralidades (4,4) e (6,0) para os PZnONTs, e (5,5) e (6,0) para os IGP-ZnONTs, indicando uma convergência com diâmetros da ordem de $\sim 20\text{Å}$, similarmente ao apresentado pelos PGNTs, PBNNTs, GPNTs e IGP-BNNTs. É interessante notar que diferentemente do que foi observado para os PGNTs, nos PZnONTs não há uma oscilação de energia, somente um decréscimo da energia de strain, e o mesmo é observado para os IGP-ZnONTs. Esses resultados mostram que é muito provável que nanotubos de diâmetros acima de 20Å sejam formados mais facilmente, independentemente da quiralidade.

O número de átomos (n_{NT}), o diâmetro (D) e comprimento (L) do nanotubo otimizado, energia de *band gap* (E_{gap}) e energia de strain (E_{strain}) para os PZnONTs e IGP-ZnONTs são mostrados nas Tabelas 2 e 3.

A análise geométrica das estruturas dos PZnONTs mostra que conforme o diâmetro aumenta, o valor médio das ligações entre os átomos de Zn e O dentro dos anéis hexagonais tornaram-se $1,92\text{Å}$ e as ligações entre anéis tornaram-se $1,83\text{Å}$. As ligações Zn-H e O-H medidas foram $1,58$ e $0,97\text{Å}$, respectivamente, e o ângulo de ligação centrado em Zn é de $\sim$

107° e o centrado em O é de aproximadamente 128°. Os PZnONTs se comparados ao PBNNTs e PGNTs, por exemplo, tem uma grande distorção nos anéis hexagonais, devido a maior oscilação nas distâncias de ligação entre si e entre hidrogênios.

Já os IGP-ZnO apresentam além de anéis hexagonais, tem anéis retangulares, diferente do observados para os GPNTs e IGP-BNNTs que tem anéis quase quadrados, onde a ligação entre anéis é de 1,98Å (um dos lados do quadrado) e a ligação dentro dos anéis apresentam uma média de ~ 1,85Å, e os ângulos dentro dos anéis são ~120° e no ‘quadrado’ ~ 88°.

É possível verificar na estrutura também uma forma assimétrica nas posições dos hidrogênios dentro dos poros, visto que na estrutura porosa de ZnO as ligações com os átomos de hidrogênio não são de mesmo tamanho, devido a diferença das distâncias de ligação Zn-H e O-H.

Tabela 2: Número de átomos (n_{NT}), o diâmetro (D, Å) e comprimento (L, Å) do nanotubo otimizado, energia de *band gap* (E_{gap} , eV) e energia de strain (E_{strain} , eV) para os PZnONTs.

	n_{NT}	D	L	E_{gap}	E_{strain}
Armchair					
(2,2)	72	10,80	9,79	5,985	0,01
(3,3)	108	16,20	9,79	6,032	0,00
(4,4)	144	21,60	9,79	6,041	0,00
(5,5)	180	27,00	9,79	6,050	0,00
(6,6)	216	32,40	9,79	6,052	0,00
(7,7)	252	37,80	9,79	6,055	0,00
(8,8)	288	43,20	9,79	6,056	0,00
(9,9)	324	48,60	9,79	6,058	0,00
(10,10)	360	54,00	9,79	6,058	0,00
(15,15)	540	81,00	9,79	6,060	0,00
(20,20)	720	108,00	9,79	6,060	0,00
(23,23)	828	124,20	9,79	6,060	0,00
(25,25)	900	135,00	9,79	6,061	0,00
(27,27)	972	145,79	9,79	6,061	0,00
(30,30)	1080	161,99	9,79	6,061	0,00
Zigzag					
(2,0)	72	6,24	16,93	5,791	0,02
(3,0)	108	9,35	16,95	5,952	0,01
(4,0)	144	12,47	16,95	6,005	0,01
(5,0)	180	15,59	16,96	6,029	0,00
(6,0)	216	18,71	16,96	6,038	0,00
(7,0)	252	21,82	16,96	6,044	0,00
(8,0)	288	24,94	16,96	6,048	0,00
(9,0)	324	28,06	16,96	6,051	0,00

(10,0)	360	31,18	16,96	6,052	0,00
(15,0)	540	46,76	16,96	6,057	0,00
(20,0)	720	62,35	16,96	6,059	0,00
(23,0)	828	71,70	16,96	6,059	0,00
(25,0)	900	77,94	16,96	6,060	0,00
(27,0)	972	84,17	16,96	6,060	0,00
(30,0)	1080	93,53	16,96	6,060	0,00

Tabela 3: Número de átomos (n_{NT}), o diâmetro (D , Å) e comprimento (L , Å) do nanotubo otimizado, energia de *band gap* (E_{gap} , eV) e energia de strain (E_{strain} , eV) para os IGP-ZnONTs.

	n_{NT}	D	$ L $	E_{gap}	E_{strain}
Armchair					
(2,2)	48	9,78	8,84	5,257	0,01
(3,3)	72	14,68	8,86	5,357	0,01
(4,4)	96	19,57	8,86	5,370	0,00
(5,5)	120	24,46	8,87	5,395	0,00
(6,6)	144	29,35	8,87	5,397	0,00
(7,7)	168	34,25	8,87	5,408	0,00
(8,8)	192	39,14	8,87	5,407	0,00
(9,9)	216	44,03	8,87	5,413	0,00
(10,10)	240	48,92	8,87	5,412	0,00
(15,15)	360	73,38	8,87	5,418	0,00
(20,20)	480	97,84	8,87	5,418	0,00
(23,23)	552	112,52	8,87	5,419	0,00
(25,25)	600	122,30	8,87	5,420	0,00
(27,27)	648	132,09	8,87	5,420	0,00
(30,30)	720	146,77	8,87	5,420	0,00
Zigzag					
(3,0)	72	8,47	15,49	5,297	0,02
(4,0)	96	11,30	15,43	5,333	0,01
(5,0)	120	14,12	15,41	5,378	0,01
(6,0)	144	16,95	15,40	5,381	0,00
(7,0)	168	19,77	15,39	5,398	0,00
(8,0)	192	22,60	15,38	5,398	0,00
(9,0)	216	25,42	15,38	5,408	0,00
(10,0)	240	28,25	15,38	5,407	0,00
(15,0)	360	42,37	15,37	5,416	0,00
(20,0)	480	56,49	15,37	5,417	0,00
(23,0)	552	64,96	15,37	5,419	0,00
(25,0)	600	70,61	15,37	5,419	0,00
(27,0)	648	76,26	15,37	5,419	0,00
(30,0)	720	84,74	15,37	5,419	0,00

É importante ressaltar que, apesar de manter os comprimentos e ângulos de ligação das superfícies, o enrolamento dos mesmos leva a uma pequena distorção no diâmetro dos poros, particularmente para os nanotubos de pequenos diâmetros. Para os PZnONTs armchair e zigzag, os diâmetros dos poros são de 5,05 e 5,07 Å, respectivamente, e para IGP-ZnONTs, os diâmetros dos poros foram 7,10 e 7,13 Å para as quiralidades armchair e zigzag, respectivamente. Se comparado com suas superfícies geradoras, os poros do IGP-ZnONTs se contrariam 0,9% e os do PZnONT expandiu cerca de 1,4%, e em nanotubos menores essa mudança se torna muito maior, visto o alto grau de distorção que a estrutura sofre para se manter unida. Ambos os diâmetros são maiores do que os apresentados pelas estruturas porosas de carbono e nitreto de boro, principalmente pelo fato de a própria dimensão das distâncias de ligação entre Zn e O serem consideravelmente maiores que as entre C e entre B e N. Essa modificação no diâmetro do poro pode permitir que outros tipos de moléculas, diferentes ou não das apresentadas para os materiais porosos de carbono e nitreto de boro, agindo como um nanofiltro para moléculas grandes e que podem inclusive ser armazenadas internamente.

2.2.2 Propriedades eletrônicas

A análise das propriedades eletrônicas mostra que a energia do *band gap* dos PZnONTs cresce com o diâmetro, convergindo para o mesmo valor de sua superfície porosa PZnO (~6,06 eV); assim como o apresentado pelos IGP-PZnONTs, que ao aumentarmos o diâmetro seu *band gap* indica uma convergência ao da superfície porosa precursora (~5,42 eV). Se compararmos com as tendências observadas para os nanotubos porosos de carbono e nitreto de boro, a estrutura do tipo grafenileno inorgânico teve um comportamento contrário, visto que no de BN houve um decréscimo da energia de *band gap* ao crescer o diâmetro. Na Figura 18 é possível observar essas tendências para ambas as quiralidades dos PZnONTs e IGP-ZnONTs. Se compararmos essas energias de *band gap* com a estrutura não porosa, observamos que houve um aumento de 32,9 e 18,9% do *band gap*, para os PZnONTs e IGP-ZnONTs, respectivamente, diferente do que ocorreu com as estruturas porosas de nitreto de boro e carbono, onde o PGNT e PBNNT tiveram um aumento, e o GPNT e IGP-BNNT tiveram uma diminuição no *band gap* quando comparado ao de suas superfícies.

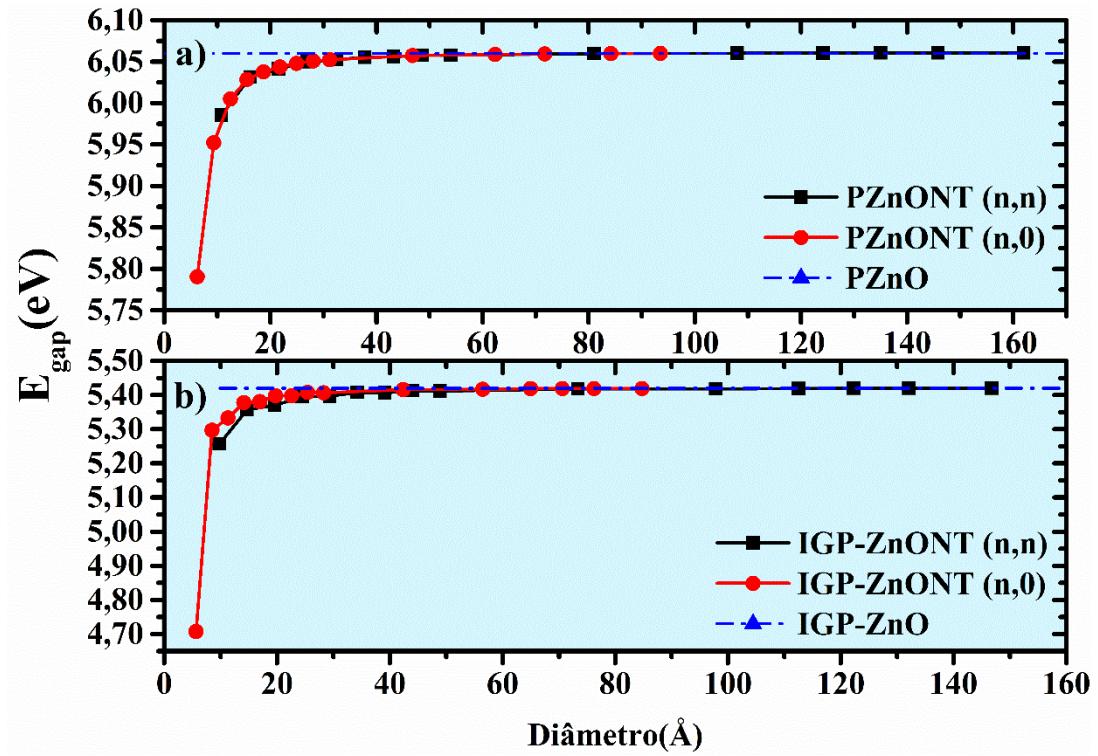


Figura 18: Energia do band gap (eV) em função do diâmetro (Å) para: a) PZnONTs e b) IGP-ZnONTs. A linha tracejada em azul representa o band gap da superfície de PZnO e IGP-ZnO.

Para ilustrar as propriedades eletrônicas, dois nanotubos representativos foram escolhidos, sendo eles o (6,6) e o (6,0), com diâmetros próximos ou maiores que 17 Å, devido a estabilização da energia de strain e melhor visualização das bandas. As Figuras 19 e 20 mostram as estruturas de bandas e DOS representativas para os nanotubos armchair (6,6) e zigzag (6,0) para os PZnONTs e IGP-ZnONTs, respectivamente.

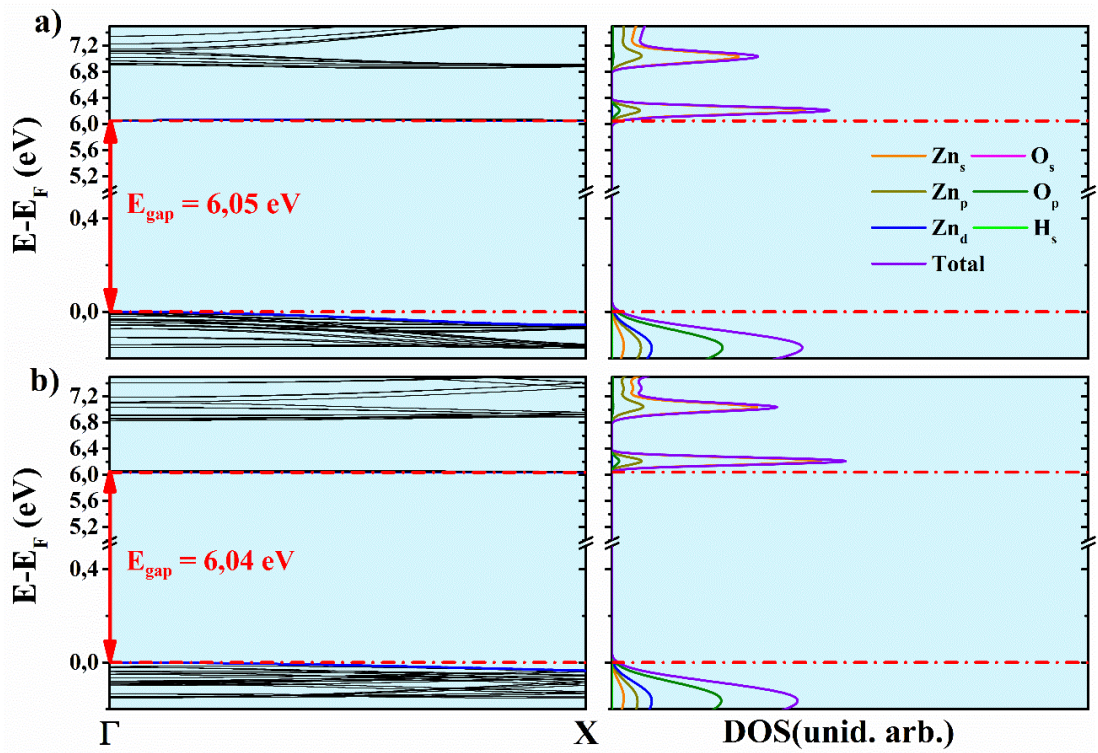


Figura 19: Estrutura de bandas e densidade de estados para os: a) PZnONT (6,6) e b) PZnONT (6,0).

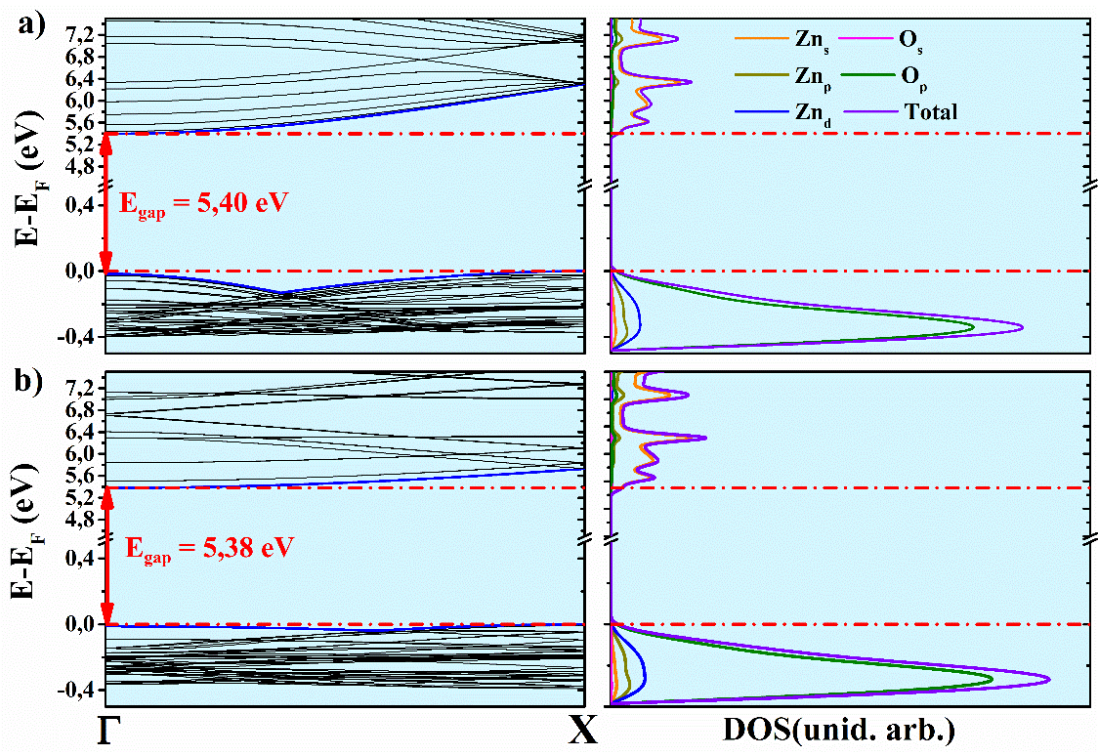


Figura 20: Estrutura de bandas e densidade de estados para os: a) IGP-ZnONT (6,6) e b) IGP-ZnONT (6,0).

Os PZnONTs (6,6) e (6,0) (Fig. 19a e 19b) tem energias de band gap de 6,05 e 6,04 eV, respectivamente, sendo ambas diretas no ponto Γ . Já os IGP-ZnONTs (6,6) e (6,0) (Fig. 20a e 20b) tem energias de band gap de 5,40 e 5,38 eV, respectivamente, e ambos são indiretos entre o ponto Γ e X; esses resultados são diferentes do que foi observado para as superfícies porosas, onde ambos PZnO e IGP-ZnO tem um band gap indireto. Nas figuras 19 e 20, também é possível observar a forma das bandas ao redor da região do *band gap*, e com isso podemos verificar que as bandas do PZnONTs são mais planas, indicando que os elétrons tem uma menor mobilidade nesta região. Diferentemente do observado em suas superfícies, aqui não é possível identificar deslocamentos dos picos da DOS, no entanto ainda há o deslocamento da banda de condução para a região mais próxima do nível de Fermi.

Os componentes dos OA selecionados para se entender a densidade de estados das estruturas porosas indicam que a BV tem uma maior contribuição dos orbitais $2p_z$ do O e a BC tem uma maior contribuição dos orbitais s dos átomos de Zn, tanto para os PZnONTs quanto para os IGP-ZnONTs, de maneira idêntica à apresentada por suas superfícies geradoras. A influência dos orbitais s dos átomos de H ao redor do *band gap* continua pouco significativas, tendo um maior aparecimento em regiões distante da zona proibida.

É importante frisar que, apesar dos átomos de hidrogênio não contribuírem de forma significativa para a DOS, a sua presença resultou, em um aumento considerável da energia de *band gap* para todos os dois modelos de nanotubos porosos de ZnO e em ambas as quiralidades tiveram a mesma proporção.

2.2.3 Propriedades elásticas e piezoelétricas

A compreensão das propriedades mecânicas de um sistema é necessária para podermos prever como o sistema reagirá a aplicação de forças externas, podendo determinar potenciais aplicações deste material.

Como os nanotubos tem apenas uma dimensão periódica, existe apenas uma constante elástica e piezoelétrica, chamadas, C_{11} e e_{11} , respectivamente. Ambas as constantes indicam como o nanotubo responde a uma pressão e a resposta elétrica quando a estrutura é tensionada. Essas constantes foram calculadas conforme descrito no Capítulo 2 deste trabalho. Na Tabela 5 apresentamos os resultados obtidos para seis quiralidades diferentes dos PZnONTs e IGP-ZnONTs.

Tabela 4: Constante elástica (C_{11} , GPa) dos nanotubos porosos armchair (n,n) e zigzag (n,0).

	Quiralidade	PZnONT	IGP-ZnONT
C_{11}	(10,10)	160,51	382,15
	(20,20)	162,19	384,77
	(30,30)	163,83	386,66
	(10,0)	155,32	371,41
	(20,0)	161,17	377,78
	(30,0)	165,46	383,24

O estudo das constantes elásticas mostra que o módulo de Young para os nanotubos de PZnONTs e IGP-ZnONTs nas conformações armchair e zigzag são de ~ 162 e ~ 381 GPa, respetivamente; onde não apresentaram nenhuma dependência do diâmetro. Se comparado com suas superfícies de PZnO (83,36 GPa) e IGP-ZnO (177,43 GPa), a geração dos nanotubos porosos fizeram com que a constante elástica dobrasse seu valor, tendo então, uma maior resistência quando comparadas entre si. No entanto, tanto o PZnO-NT quanto o IGP-ZnO são bem mais frágeis que os nanotubos de carbono e nitreto de boro. No entanto se compararmos com dados experimentais dos valores do módulo de Young para nanoestruturas de ZnO, podemos ver que as nanofitas tem em média 50 GPa, quando medidas por um microscópio de transmissão eletrônica (TEM)(BAI et al., 2003; WANG, 2004) e via nanoidentação variando de ~ 117 a ~ 232 GPa, dependendo do diâmetro.(JI et al., 2007) Isso mostra que apesar desses materiais porosos de ZnO serem mais frágeis, sua rigidez está dentro da faixa do observado na literatura para os materiais derivados de óxido de zinco.

Dentre as duas superfícies porosas, apenas os PZnONTs do tipo zigzag apresentaram resposta piezoelétrica, tendo um valor de $\sim -0,50$ C/m² (e_{11}), o que é aproximadamente 33% do valor apresentado pelo bulk do ZnO wurtzita, e 7 vezes maior que o valor apresentado pelo PZnO antes do processo de enrolamento. É interessante notar que esse valor de constante é muito próximo ao que obtivemos para os PBNNTs (0,44 C/m²), apresentado anteriormente no Capítulo 6; indicando que ambos poderiam ter aplicações parecidas devido a sua resposta piezoelétrica, no entanto os PZnONTs são muito mais frágeis e quebradiços que os PBNNTs, o que sugere uma menor porcentagem de estiramento máxima para se obter maiores respostas piezoelétricas.

3. Efeitos anômalos de nanotubos ultrafinos

3.1 Propriedades estruturais

Ao analisarmos os resultados obtidos para os nanotubos (IGP-ZnONTs) observamos que entre os 30 nanotubos modelados, o IGP-ZnONT (2,0) apresentou um comportamento anômalo com relação as propriedades estruturais, eletrônicas e morfológicas.

O IGP-ZnONT (2,0) é o nanotubo de menor diâmetro, $\sim 5,6 \text{ \AA}$, é o que surpreendentemente apresentou uma forma completamente diferente do que se espera para um nanotubo. Observamos que a quiralidade (2,0) tem uma forma quase tubular, cuja unidade fundamental é composta por dois fulerenos, onde cada um tem fórmula $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ e que se diferenciam por uma rotação de 90 graus (Figura 21).

Cada um desses fulerenos tem a forma análoga ao fulereno C_{24} , (SMALLEY, 1992; JENSEN; KOCH, 1998) e pertencem ao grupo de simetria T_h (grupo de simetria octaédrico). Essa estrutura tem uma E_{strain} de -0,04 eV, indicando que pode ser formada instantaneamente.

Para a análise da geometria do sistema separamos a estrutura em duas partes, sendo elas: o paralelepípedo, que faz a ligação entre ambas unidades fundamentais e o fulereno, conforme indicados na Figura 21. No paralelepípedo verificamos que a ligação Zn-O na aresta lateral (c_1) e na base (c_2) tem distância de 1,98 e 2,09 Å, respectivamente; já no fulereno, podemos observar que no quadrado (q_1 e q_2) ambos os lados tem 1,94 Å, e no hexágono (h_1) encontramos um dos lados com valores de 1,86 Å e os outros são os lados compartilhados com o cubo e o quadrado, tendo os mesmos valores de q_1 e c_2 .

Para verificarmos a similaridade real dessa estrutura com um fulereno, construímos um fulereno de óxido de zinco, $(\text{ZnO})_{12}$, e analisamos suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais. Das propriedades estruturais foi possível observar que as ligações Zn-O nas arestas do quadrado tem distâncias de 1,95 Å; e no hexágono temos apenas duas ligações diferentes, sendo elas 1,95 e 1,86 Å. Tendo então uma diferença de 0,01 Å nas arestas do quadrado e o mesmo valor para um dos lados do hexágono.

Esses resultados mostram que há uma grande similaridade estrutural entre o IGP-ZnONT (2,0), o qual de agora adiante será denominado de nanofio $(\text{ZnO})_{12}$, e o $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$, com a pequena diferença da aresta que faz a ligação entre os fulerenos, indicando que realmente estamos tratando de um nanofio tubular formado por uma sequência de fulerenos.

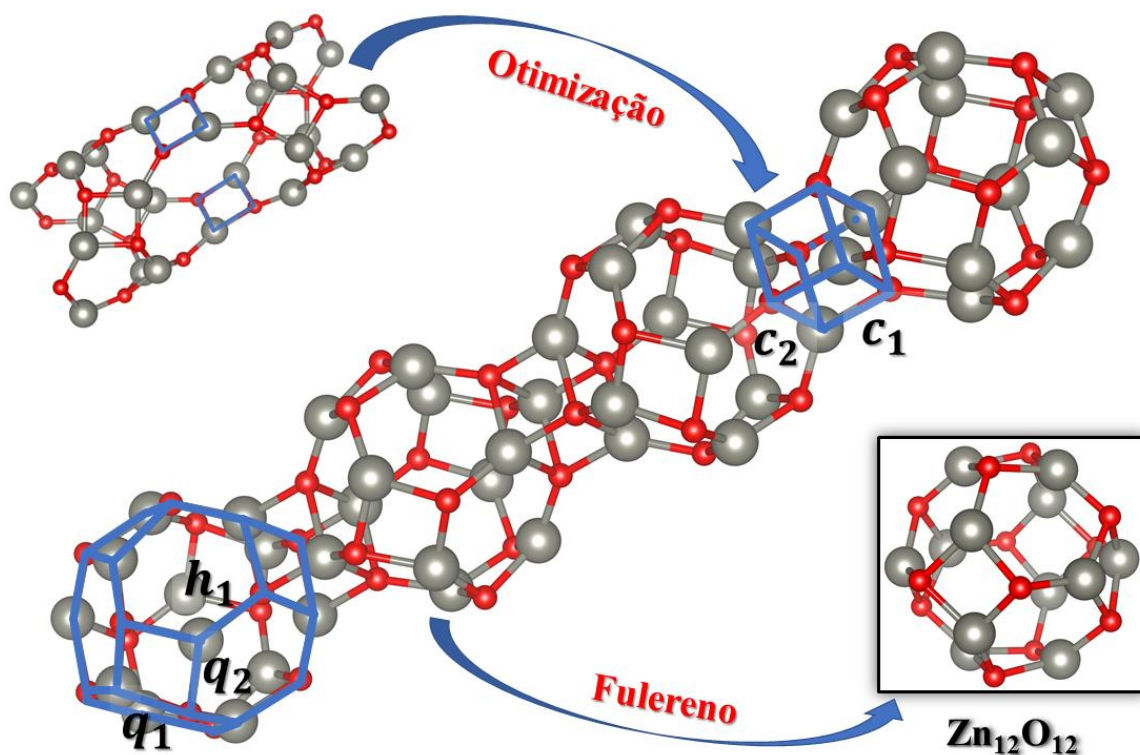


Figura 21: Estrutura do IGP-ZnONT (2,0) antes e depois da otimização. Sua célula unitária é composta pelo equivalente a dois fulerenos rotacionados $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ e $\text{O}_{12}\text{Zn}_{12}$. Os traçados em azul foram feitos para facilitar a visualização das dimensões da estrutura.

Essa conversão ocorrida para o nanofio $(\text{ZnO})_{12}$ não foi observada para os nanotubos similares estruturalmente aqui propostos, como os GPNTs e IGP-BNNTs, assim como em nenhum caso para os PGNTs e PBNNTs. No entanto, observamos que para os nanotubos porosos de GaN esse mesmo comportamento se repete, onde suas distâncias de ligações são similares aos porosos de ZnO, formando uma estrutura tubular de $\text{Ga}_{12}\text{N}_{12}$; assim como se observa a mesma estrutura de fulerenos os nanotubos de silicênileno (Si_{24}). Na Tabela 5 demonstramos os resultados obtidos para esses nanofios de $(\text{GaN})_{12}$ e Si_{24} .

Tabela 5: Distâncias de ligação no cubo (c_1 e c_2 , Å), no quadrado (q_1 e q_2 , Å) e no hexágono (h_1 , Å) dos nanofios.

	$(\text{ZnO})_{12}$	$(\text{GaN})_{12}$	Si_{24}
c_1	1,98	1,96	2,44
c_2	2,09	2,04	2,41
q_1	1,94	1,90	2,36
q_2	1,94	1,90	2,36
h_1	1,86	1,84	2,32

Ao que tudo indica, todas as estruturas hexagonais cujas distâncias de ligação estão entre $\sim 1,86$ e $\sim 2,44\text{\AA}$ tendem a formar nanofios de fulerenos, partindo de estruturas do tipo GP/IGP, onde a região central deste nanotubo apresenta uma maior mobilidade e possibilidade de deslocamento, com isso a distorção gerada na busca de sua conformação de menor energia causa a junção dos quadrados que o formam, gerando o cubo que interliga os $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$, e essa grande distorção estrutural é a principal causa da grande diminuição da E_{strain} , se comparado com todos os nanotubos de diâmetros maiores.

3.2 Propriedades eletrônicas

A análise da estrutura eletrônica mostra que o nanofio $(\text{ZnO})_{12}$ tem um *band gap* de $4,71\text{eV}$, o qual é maior que a energia do *band gap* do bulk do ZnO e do g-ZnO, e menor do que as superfícies de PZnO e IGP-ZnO, além dos demais nanotubos porosos de ZnO. Na Figura 22, mostramos a estrutura de bandas e a DOS do IGP-ZnONT (2,0).

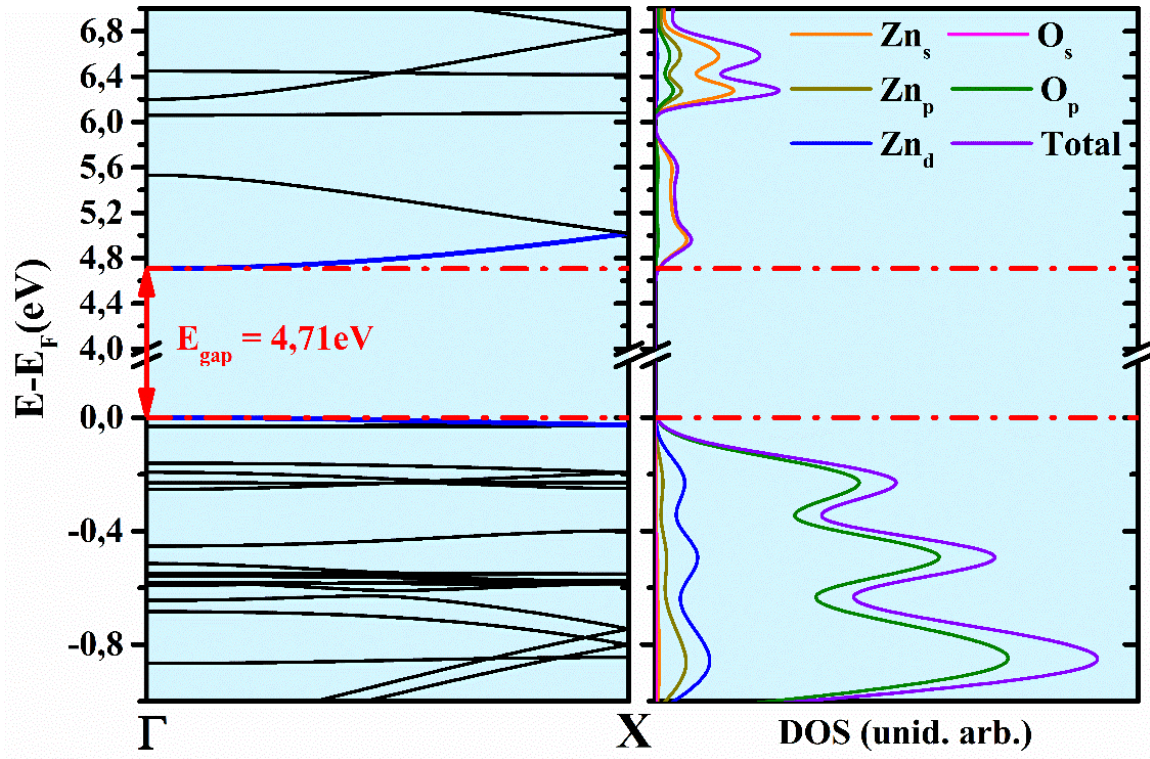


Figura 22: Estrutura de bandas e densidade de estados para o nanofio $(\text{ZnO})_{12}$.

O nanofio $(\text{ZnO})_{12}$, assim como os nanotubos maiores, tem um *band gap* indireto nos pontos Γ e X, e bandas mais bem definidas e menos planas que o apresentado nos nanotubos com diâmetros maiores. Sua banda de condução também tem um pequeno deslocamento, se compara a estrutura de g-ZnO.

A análise da densidade de estados mostra que a banda de valência tem uma maior influência dos orbitais 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução tem uma predominância dos orbitais 4s do zinco, similarmente ao observado para os nanotubos maiores. No entanto, apresenta uma leve diferença na contribuição dos orbitais 3d do zinco na faixa de $\sim -0.8\text{eV}$, onde proporcionalmente tem maior influência do que o apresentado pelos nanotubos de maiores diâmetros. Indicando que essa deformação estrutural modificou levemente o comportamento dos orbitais do zinco.

3.3 Análise vibracional

As propriedades vibracionais do nanofio $(\text{ZnO})_{12}$ também foram analisadas com base em seus espectros Raman e modos vibracionais ativos (Figura 23). Adicionalmente, simulamos um fullereno $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ e determinamos o seu espectro Raman para compararmos as duas estruturas.

A análise vibracional do nanofio $(\text{ZnO})_{12}$ resultou em 94 modos ativos, os quais os 8 maiores picos são localizados em $65,82\text{ cm}^{-1}$ (B_1), $172,91\text{ cm}^{-1}$ (A_1), $273,40\text{ cm}^{-1}$ (A_1), $434,01\text{ cm}^{-1}$ (B_2), $465,36\text{ cm}^{-1}$ (A_1), $621,13\text{ cm}^{-1}$ (E), $681,47\text{ cm}^{-1}$ (A_1) e $740,94\text{ cm}^{-1}$ (A_1).

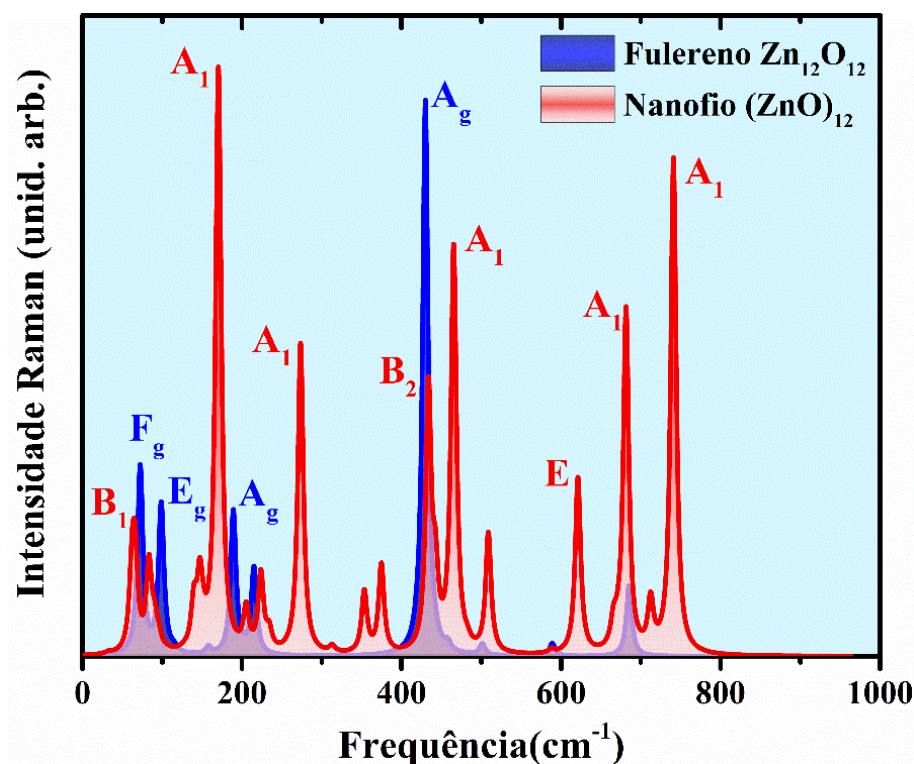


Figura 23: Espectro Raman do nanofio $(\text{ZnO})_{12}$ e do fullereno $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$.

Se compararmos os dados do nanofio $(\text{ZnO})_{12}$ aos obtidos para o fullereno $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$, podemos observar que existem picos compartilhados com pequenos deslocamentos de frequência e alternância de intensidade, indicando que algumas características dos $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$ são preservadas na análise do espectro Raman, indicando que seria possível identificar sua possível formação. Esses picos dos fullerenos são localizados em $72,34 \text{ cm}^{-1}$ (F_g), $98,63 \text{ cm}^{-1}$ (E_g), $189,05 \text{ cm}^{-1}$ (A_g) e $429,87 \text{ cm}^{-1}$ (A_g). Na Figura 24 mostramos a forma do movimento em cada um destes modos.

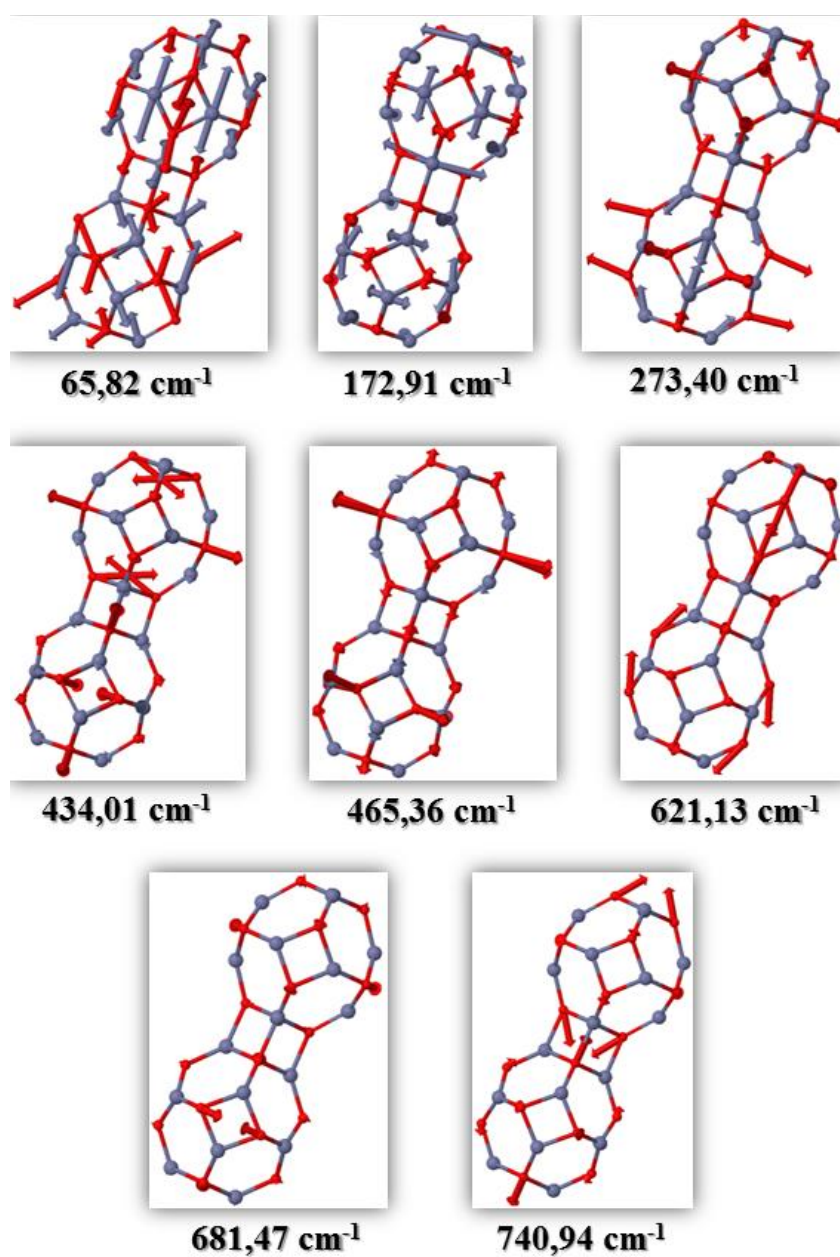


Figura 24: Modos vibracionais Raman ativos principais do nanofio $(\text{ZnO})_{12}$.

4. Conclusão

Foi verificado que a superfície menos estável, o PZnO, interconverte-se espontaneamente no IGP-ZnO assim que os átomos de hidrogênio são removidos, o que revela que d-PZnO é uma superfície instável e intermediária neste processo, semelhante ao observado para as estruturas de carbono e nitreto de boro.

Embora o IGP-ZnO, PZnO e g-ZnO sejam estruturalmente diferentes, eles não apresentam mudanças no caráter semicondutor e a emissão no espectro eletromagnético é mantida no UV. Além disso, os espectros Raman foram obtidos. Surpreendentemente, embora o ZnO seja um excelente material piezelétrico, o PZnO apresentou uma pequena resposta piezoelétrica e o IGP-ZnO não teve resposta. Outro fator importante é a presença das interações $\text{Zn-H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}\text{-O}$, que indicam que as forças de van der Waals são cruciais para manter a forma da estrutura do PZnO.

Também modelamos nanotubos porosos de PZnO e IGP-ZnO, onde observamos que suas estruturas apresentam uma convergência do *band gap* e energia de strain na faixa dos $\sim 20\text{\AA}$.

Suas propriedades eletrônicas foram analisadas e indicaram uma grande similaridade com o apresentado por sua superfície, em ambos os casos os orbitais que mais contribuíram para a região ao redor da BV e BC foram os orbitais $2p_z$ do O e $4s$ do Zn, respectivamente; e os átomos de hidrogênio não tiveram contribuições significativas ao redor da região proibida.

Na análise das propriedades elásticas e pizeoelétricas observamos que os nanotubos porosos de ZnO são mais frágeis que todos os outros materiais aqui apresentados, principalmente quando hidrogenado. No entanto, sua rigidez é similar com a de nanofios e nanofitas encontradas na literatura. Além disso o acréscimo da resposta piezoelétrica após o enrolamento da superfície de PZnO revela um material com uma piezoeletricidade ligeiramente maior do que a apresentada pelos PBNNTs apresentados no Capítulo 6, indicando que apesar de sua fragilidade, também podem ser aplicados em sistemas eletromecânicos com eficiência.

Estes resultados mostram que as superfícies e nanotubos porosos de ZnO são estáveis e podem ser obtidos experimentalmente com o estudo de sua possível reação de síntese. Quando obtidos, poderão ser aplicados em dispositivos eletrônicos que exijam um *band gap* largo ou boa resposta piezoelétrica, além de ter propriedades topológicas favoráveis a sua ação como nanofiltro para moléculas de tamanho médio a grande.

Verificamos que o nanotubo IGP-ZnO (2,0) tem um comportamento estrutural anômalo, se comparado com sua família de nanotubos e com os nanotubos porosos de carbono e nitreto de boro; mas este mesmo comportamento é observado para a mesma quiralidade em nanotubos porosos de GaN e Si. Descobrimos que esse nanotubo pode ser considerado como um nanofio tubular de $(\text{ZnO})_{12}$, composto pelo equivalente a dois fulerenos rotacionados, o $\text{X}_{12}\text{Y}_{12}$ e o $\text{Y}_{12}\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{Zn, Ga e Si}$; $\text{Y} = \text{O, N e Si}$).

Essa deformação estrutural na formação do conjunto de fulerenos faz com que parte de suas propriedades eletrônicas sejam alteradas, de modo que seu *band gap* é menor que ambas estruturas porosas de ZnO e seus respectivos nanotubos porosos, no entanto é maior que o do bulk ZnO e o g-ZnO. Ao que tudo indica, todas as estruturas hexagonais equivalentes, cujas distâncias de ligação estão entre $\sim 1,86$ e $\sim 2,44 \text{ \AA}$ tendem a forma nanofios de fulerenos, quando modelados com um pequeno diâmetro, da ordem de $\sim 6 \text{ \AA}$. Suas propriedades vibracionais foram analisadas e foi constatado uma certa similaridade com o espectro Raman do próprio fulereno $\text{X}_{12}\text{Y}_{12}$. É importante ressaltar que, fulerenos do tipo $(\text{ZnO})_{12}$ já foram reportados na literatura, no entanto a análise de suas propriedades ainda são escassas. (BEHRMAN et al., 1994; WANG et al., 2007)

Capítulo 8: Considerações Finais e Perspectivas

Materiais porosos tem uma grande importância científica e tecnológica, uma vez que a presença de poros ou defeitos, pode fazer com que certos materiais interajam mais fortemente com outras moléculas e clusters de interesse.

O interesse na síntese, caracterização, funcionalização e design de materiais porosos tem crescido muito ao longo dos últimos anos; e o maior desafio dessas pesquisas é compreender o comportamento dessas estruturas em certas condições e modifica-las para que se possam obter diferentes propriedades e direcionar novas aplicações. Com o crescimento dessa busca por novos materiais, diversas possibilidades de aplicações estão surgindo, como por exemplo, biosensores, encapsulamento e transporte de fármacos, separação de gás e células de combustível.

Na presente tese, propusemos e estudamos algumas estruturas derivadas do grafeno, nitreto de boro hexagonal, siliceno e óxido de zinco (superfícies e nanotubos) com poros simetricamente distribuídos, onde analisamos teoricamente suas propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas, piezoelétricas e vibracionais.

No Capítulo 4 descrevemos quatro superfícies porosas, duas derivadas do grafeno (PG e GP) e as outras do nitreto de boro hexagonal (PBN e IGP-BN). Essas estruturas apresentam propriedades extremamente interessantes, as quais podemos realçar a sua alta rigidez, onde mesmo após a criação do poro, essas estruturas se mantiveram resistentes a deformações. Além disso, suas propriedades eletrônicas chamam a atenção, pois ao se hidrogenar uma superfície de grafeno com defeitos periódicos, conseguimos obter o PG que tem um *band gap* da ordem de $\sim 3,8$ eV, e no seu processo de desidrogenação essa estrutura transforma-se em GP e reduz seu *band gap* para $\sim 0,8$ eV e com bandas mais dispersas que as do grafeno.

No Capítulo 5 foram propostas duas superfícies porosas derivadas do siliceno (PS e SC), onde verificamos que a presença dos átomos de hidrogênio na estrutura do PS faz com que o *band gap* chegue a $\sim 1,4$ eV, mantendo seu caráter semicondutor, apesar de suas bandas ficarem mais planas e isso diminuir a mobilidade eletrônica. Já a estrutura similar ao GP, o SC, apresentou uma característica quase metálica, com *band gap* da ordem de ~ 74 meV, mostrando que apesar da grande distorção estrutural causada pela criação desse novo material, as propriedades eletrônicas oriundas do siliceno ainda se mantem presentes; além de indicar uma possível aplicação em eletrônica devido a boa dispersão em suas bandas. Suas propriedades mecânicas mostraram que ambas as estruturas são menos rígidas e mais

susceptíveis a tensões longitudinais e transversais. Além disso foi determinado o espectro Raman dessas estruturas pela primeira vez, mostrando os modos vibracionais mais intensos.

Já no Capítulo 6 propusemos os nanotubos porosos de carbono e de nitreto de boro, dando continuidade ao trabalho publicado apresentado no Capítulo 4. Neste Capítulo podemos verificar que as simulações demonstraram que a aplicação de um estiramento traz uma grande melhora na resposta piezoelétrica dos PBNNTs do tipo zigzag. Adicionalmente, sua estabilidade, possível formação, e propriedades elásticas e eletrônicas foram analisadas; e as propriedades elásticas foi verificado que os IGP-BNNTs exibem uma maior rigidez devido a influência de sua área superficial de poro ser maior, se comparado aos PBNNTs.

Na sequência, no Capítulo 7 compilamos os resultados da modelagem das superfícies e nanotubos porosos de ZnO; e verificamos que ambas as superfícies de IGP-ZnO e PZnO são estáveis, e que quando o PZnO tem seus hidrogênios removidos, uma interconversão espontaneamente ocorre para o IGP-ZnO; e apesar de terem tido uma grande modificação estrutural, ambas as superfícies continuam a ter um caráter semicondutor. O PZnO foi a única estrutura a apresentar uma pequena resposta piezoelétrica, além disso, detectamos interações de van der Waals entre hidrogênios ($\text{Zn-H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}\text{-O}$), que parecem ser importantes para manter sua estrutura estável. Os nanotubos de PZnO e IGP-ZnO mostraram ter convergência do seu *band gap* quando há um crescimento do diâmetro para as suas respectivas superfícies porosa. Verificamos também que os IGP-ZnONTs são mais rígidos que os PZnONTs, e ambos têm, em média valores próximos aos de nanoestruturas como nanofios e nanofitas de ZnO. Os PZnONTs apresentaram uma resposta piezoelétrica muito maior que sua superfície e tem valores próximos ao obtido para os PBNNTs. Também foi identificado comportamentos anômalos em nanotubos ultrafinos, em especial, o IGP-ZnO(2,0) que teve uma grande distorção de sua estrutura se tornando um nanofio composto por dois fullerenos alternados do tipo C_{24} , e apresentando propriedades estruturais similares ao fulereno $\text{Zn}_{12}\text{O}_{12}$, que chamamos de nanofio $(\text{ZnO})_{12}$. Esse nanofio não é observado nas estruturas porosas de carbono e nitreto de boro, no entanto é encontrada nos porosos derivados de GaN e Si.

De modo geral a modelagem e simulação computacional das superfícies e nanotubos porosos foram executadas de forma satisfatória e conseguimos verificar a versatilidade desses materiais porosos. Diversas propriedades foram obtidas, analisadas e interpretadas, no entanto ainda faltam uma série de materiais porosos de interesse a serem investigados, assim como a busca por aplicações dessas estruturas. Propriedades como análise vibracional para nanotubos

de grande porte ainda é quase proibitivo, visto o custo computacional e por vezes problemas de implementação do algoritmo.

Nos empenhamos sempre em tentar compreender todas as propriedades e aplicações (adsorção, nanofibras, dispositivos eletromecânicos e etc) dos materiais propostos e ainda desconhecidos até então, no entanto temos a consciência de que nem todas as possibilidades foram exploradas, e ainda há uma vasta quantidade de novos materiais e propriedades a se descobrir. Desta forma, seguem algumas perspectivas futuras e incentivos para novos trabalhos:

- Estudo da influência de dopagem como modulador da energia de *band gap*;
- Estudo da influência da torção dos nanotubos nas constantes piezoelétricas e propriedades eletrônicas;
- Modelagem e estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e topológicas de fulerenos e nanofios de estruturas porosas;
- Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e elásticas de nanotubos porosos de dupla camada;
- Estudo das propriedades elásticas e piezoelétricas de superfícies e nanotubos porosos em interface;
- Estudo da aplicação de superfícies e nanotubos porosos no armazenamento de gás e lítio.

Bibliografia

BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: a quantum theory (International Series of Monographs on Chemistry)**. UK: Oxford University Press, 1990. v. 36

BAI, X. D. et al. Dual-mode mechanical resonance of individual ZnO nanobelts. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 26, p. 4806–4808, 30 jun. 2003. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1587878>>.

BAIMA, J. et al. Beryllium Oxide Nanotubes and their Connection to the Flat Monolayer. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 24, p. 12864–12872, 20 jun. 2013. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp402340z>>.

BAUGHMAN, R. H. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2 ago. 2002. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12161643>>.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, abr. 1993. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.464913>>.

BEHRMAN, E. C. et al. Possibility of stable spheroid molecules of ZnO. **Physical Review A**, v. 49, n. 3, p. R1543–R1546, 1 mar. 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.49.R1543>>.

BELKOVA, N. V. et al. Hydrogen and Dihydrogen Bonds in the Reactions of Metal Hydrides. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 15, p. 8545–8587, 10 ago. 2016. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.6b00091>>.

BELL, D. C. et al. Precision cutting and patterning of graphene with helium ions. **Nanotechnology**, v. 20, n. 45, p. 455301, 11 nov. 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=45/a=455301?key=crossref.23db088f723990590a0b0a339a708dcc>>.

BETHUNE, D. S. et al. Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes. **Nature**, v. 366, n. 6451, p. 123–128, 11 nov. 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/366123a0>>.

BIERI, M. et al. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. **Chemical Communications**, n. 45, p. 6919, 2009. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b915190g>>.

BLANKENBURG, S. et al. Porous Graphene as an Atmospheric Nanofilter. **Small**, v. 6, n. 20, p. 2266–2271, 18 out. 2010. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/smll.201001126>>.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Annalen der Physik**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/andp.19273892002>>.

BROYDEN, C. G. The Convergence of a Class of Double-rank Minimization Algorithms 1. General Considerations. **IMA Journal of Applied Mathematics**, v. 6, n. 1, p. 76–90, 1 mar. 1970. Disponível em: <<https://academic.oup.com/imamat/article-lookup/doi/10.1093/imamat/6.1.76>>.

BRUNETTO, G. et al. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 23, p. 12810–12813, 14 jun. 2012. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp211300n>>.

CHOPRA, N. G. et al. Boron Nitride Nanotubes. **Science**, v. 269, n. 5226, p. 966–967, 18 ago. 1995. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=12&SID=3EEMQdBiyTnVpUiC9aI&page=1&doc=4&cacheurlFromRightClick=no>.

DAMASCELLI, A. Probing the Electronic Structure of Complex Systems by ARPES. **Physica Scripta**, v. T109, p. 61, 2004. Disponível em: <<http://www.physica.org/xml/article.asp?article=t109a00061.xml>>.

DÁVILA, M. E. et al. Germanene: A Novel Two-Dimensional Germanium Allotrope Akin to Graphene and Silicene. **New Journal of Physics**, v. 16, n. 9, p. 095002, 9 set. 2014. Disponível em: <<http://iopscience.iop.org/1367-2630/16/9/095002/article/>>.

DE BROGLIE, L. La mécanique ondulatoire et la structure atomique de la matière et du rayonnement. **J. Phys. Radium**, v. 8, n. 5, p. 225–241, 1927.

DECREMPS, F. et al. Local structure of condensed zinc oxide. **Physical Review B**, v. 68, n. 10, p. 104101, 2 set. 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.104101>>.

DING, Y. et al. Electronic structures of porous graphene, BN, and BC₂N sheets with one- and two-hydrogen passivations from first principles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 5334–5343, 2011.

DIRAC, P. A. M. **The Principles of Quantum Mechanics**. [s.l.] Clarendon Press, 1930.

DOVESI, R. et al. Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set. **Physical Review B**, v. 29, n. 6, p. 3591–3600, 15 mar. 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.3591>>.

DOVESI, R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 4, p. e1360, 4 jul. 2018. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/wcms.1360>>.

DU, A.; ZHU, Z.; SMITH, S. C. Multifunctional Porous Graphene for Nanoelectronics and Hydrogen Storage: New Properties Revealed by First Principle Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 9, p. 2876–2877, 10 mar. 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja100156d>>.

DU, M.; GUO, B.; JIA, D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **Polymer International**, v. 59, n. 5, p. 574–582, 2010. Disponível em:

<https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=12&SID=1AdPCavBp4BDjc3W3HN&page=1&doc=5>.

DURGUN, E.; TONGAY, S.; CIRACI, S. Silicon and III-V compound nanotubes: Structural and electronic properties. **Physical Review B**, v. 72, n. 7, p. 075420, 12 ago. 2005. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.075420>>.

ELSTNER, M. et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. **Physical Review B**, v. 58, n. 11, p. 7260–7268, set. 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.7260>>.

ERBA, A. et al. The vibration properties of the (n,0) boron nitride nanotubes from ab initio quantum chemical simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 5, p. 054906, 7 fev. 2013. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4788831>>.

FABIEN PASCALE, † et al. Vibration Frequencies of Mg₃Al₂Si₃O₁₂ Pyrope. An ab Initio Study with the CRYSTAL Code. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp050316z>>.

FABRIS, G. S. L. **Simulação atômica de sistemas em nanoescala**. 2015. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2015.

FABRIS, G. S. L. et al. Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 258, p. 247–255, fev. 2018. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459617304334>>.

FALINI, G. et al. Tubular-shaped stoichiometric chrysotile nanocrystals. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 10, n. 12, p. 3043–9, 21 jun. 2004. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15214088>>.

FELDMAN, Y. et al. High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes. **Science (New York, N.Y.)**, v. 267, n. 5195, p. 222–5, 13 jan. 1995. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=15&SID=3EEMQdBiyTnVpUiC9aI&page=1&doc=1&cacheurlFromRightClick=no>.

FERRERO, M. et al. Coupled perturbed Hartree-Fock for periodic systems: The role of symmetry and related computational aspects. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 1, p. 014110, 7 jan. 2008a. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2817596>>.

FERRERO, M. et al. The calculation of static polarizabilities of 1-3D periodic compounds. the implementation in the crystal code. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1450–1459, 15 jul. 2008b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jcc.20905>>.

FERRERO, M. et al. Calculation of first and second static hyperpolarizabilities of one- to three-dimensional periodic compounds. Implementation in the CRYSTAL code. **The Journal of Chemical Physics**, v. 129, n. 24, p. 244110, 28 dez. 2008c. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3043366>>.

FISCHBEIN, M. D.; DRNDIĆ, M. Electron beam nanosculpting of suspended graphene

sheets. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 11, p. 113107, 15 set. 2008. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2980518>>.

FLETCHER, R. A new approach to variable metric algorithms. **The Computer Journal**, v. 13, n. 3, p. 317–322, 1 mar. 1970. Disponível em: <<https://academic.oup.com/comjnl/article-lookup/doi/10.1093/comjnl/13.3.317>>.

FLORES, M. Z. S. et al. Graphene to graphane: a theoretical study. **Nanotechnology**, v. 20, n. 46, p. 465704, 18 nov. 2009. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19843995>>.

FOCK, V. Zur vorstehenden Bemerkung des Herrn E. Schrödinger. **Zeitschrift für Physik**, v. 70, n. 11–12, p. 811–811, nov. 1931. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01340624>>.

GATTI, C. Chemical bonding in crystals: new directions. **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 220, n. 5/6, p. 399–457, 1 jan. 2005. Disponível em: <<http://www.degruyter.com/view/j/zkri.2005.220.issue-5-6/zkri.220.5.399.65073/zkri.220.5.399.65073.xml>>. Acesso em: 17 abr. 2017.

GATTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C. Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals: The case of urea. **The Journal of Chemical Physics**, v. 101, n. 12, p. 10686–10696, 15 dez. 1994. Disponível em: <aip.scitation.org/doi/10.1063/1.467882>.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. Disponível em: <<http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n3/abs/nmat1849.html>>.

GOLDBERGER, J. et al. Single-crystal gallium nitride nanotubes. **Nature**, v. 422, n. 6932, p. 599–602, 10 abr. 2003. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=10&SID=1EXvjvUP9KxHhSSyt55&page=1&doc=2&cacheurlFromRightClick=no>.

GOLDFARB, D. A family of variable-metric methods derived by variational means. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 109, p. 23–23, 1 jan. 1970. Disponível em: <<http://www.ams.org/jourcgi/jour-getitem?pii=S0025-5718-1970-0258249-6>>.

GUIMARÃES, L. et al. Imogolite nanotubes: stability, electronic, and mechanical properties. **ACS nano**, v. 1, n. 4, p. 362–8, nov. 2007. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=9&SID=1AdPCavBp4BDjc3W3HN&page=1&doc=3&cacheurlFromRightClick=no>.

GUTZLER, R. et al. Surface Mediated Synthesis of 2D Covalent Organic Frameworks: 1,3,5-Tris(4-Bromophenyl)Benzene on Graphite(001), Cu(111), and Ag(110). **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 29, p. 4456–8, 7 ago. 2009. Disponível em: <pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2009/cc/b906836h>.

HANKEL, M.; SEARLES, D. J. Lithium storage on carbon nitride, graphenylene and inorganic graphenylene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 21, p. 14205–

14215, 25 maio 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5CP07356A>>.

HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 24, n. 1, p. 89–110, 24 jan. 1928. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0305004100011919/type/journal_article>.

HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. 1957.

HEISENBERG, W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 43, n. 3–4, p. 172–198, mar. 1927. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/BF01397280>>.

HOHENBERG, P. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.

HOYER, P. Formation of a Titanium Dioxide Nanotube Array. **Langmuir**, v. 12, n. 6, p. 1411–1413, jan. 1996. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=18&SID=3EEMQdBiyTnVpUiC9aI&page=1&doc=1&cacheurlFromRightClick=no>.

HU, W. et al. Porous silicene as a hydrogen purification membrane. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 16, p. 5753, 26 mar. 2013a. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cp00066d>>.

HU, W. et al. Helium separation via porous silicene based ultimate membrane. **Nanoscale**, v. 5, n. 19, p. 9062, 13 set. 2013b. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3nr02326e>>.

HUANG, M. H. et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Advanced Materials**, v. 13, n. 2, p. 113–116, 2001. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=1AdPCavBp4BDjc3W3HN&page=1&doc=1>.

HUSSAIN, T.; HANKEL, M.; SEARLES, D. J. Graphenylene Monolayers Doped with Alkali or Alkaline Earth Metals: Promising Materials for Clean Energy Storage. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 27, p. 14393–14400, 13 jul. 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.7b02191>>.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 7 nov. 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>>.

JAFFE, J. E.; HESS, A. C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure. **Physical Review B**, v. 48, n. 11, p. 7903–7909, 15 set. 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.7903>>.

JENSEN, F.; KOCH, H. C24: Ring or fullerene? **The Journal of Chemical Physics**, v. 108, n. 8, p. 3213–3217, 22 fev. 1998. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.475716>>.

JJ, L.-W. et al. Buckling characterization of vertical ZnO nanowires using nanoindentation.

Applied Physics Letters, v. 90, n. 3, p. 033109, 15 jan. 2007. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.2431785>>.

KARA, A. et al. A review on silicene — New candidate for electronics. **Surface Science Reports**, v. 67, n. 1, p. 1–18, jan. 2012. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572911000483>>.

KATZIR, S. The Discovery of the Piezoelectric Effect. **Archive for History of Exact Sciences**, v. 57, n. 1, p. 61–91, 1 jan. 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00407-002-0059-5>>.

KOCH, A. T. et al. Graphenylene Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 19, p. 3982–3987, 2015.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 385, n. 1951, p. 1133–1138, 1965.

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**, v. 37, n. 2, p. 785–789, 15 jan. 1988. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>>.

LIANG, H. et al. Two-dimensional molecular porous networks constructed by surface assembling. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 253, n. 23–24, p. 2959–2979, dez. 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001085450900201X>>.

MARANA, N. L. et al. Structural, Electronic, Vibrational, and Topological Analysis of Single-Walled Zinc Oxide Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 12, p. 6814–6823, 31 mar. 2016a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11905>>.

MARANA, N. L. et al. Periodic density functional theory study of structural and electronic properties of single-walled zinc oxide and carbon nanotubes. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 237, p. 36–47, maio 2016b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2016.01.017>>.

MARANA, N. L.; CASASSA, S. M.; SAMBRANO, J. R. Adsorption of NH₃ with Different Coverages on Single-Walled ZnO Nanotube: DFT and QTAIM Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 14, p. 8109–8119, 13 abr. 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.6b10396>>.

MONTEIRO, F. F. et al. Encapsulated β -carotene in ZnO nanotubes: Theoretical insight into the stabilization dynamics. **Chemical Physics Letters**, v. 636, p. 62–66, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009261415005382>>.

MOR, G. K. et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, material properties, and solar energy applications. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 90, n. 14, p. 2011–2075, set. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024806001693>>.

NOEL, Y. et al. Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. **Physical Review B**, v. 65, n. 1, p. 014111, 12 dez. 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.014111>>.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/306/5696/666.abstract>>.

OTERO, G. et al. Fullerenes from aromatic precursors by surface-catalysed cyclodehydrogenation. **Nature**, v. 454, n. 7206, p. 865–8, 14 ago. 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature07193>>.

ÖZGÜR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 041301, 30 ago. 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/98/4/10.1063/1.1992666>>.

ÖZGÜR, U.; HOFSTETTER, D.; MORKOÇ, H. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. **Proceedings of the IEEE**, v. 98, n. 7, p. 1255–1268, jul. 2010. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/5462913/>>.

PAUPITZ, R. et al. Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. **Nanotechnology**, v. 24, n. 3, p. 035706, 25 jan. 2013. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23262971>>.

PEINTINGER, M. F.; OLIVEIRA, D. V.; BREDOW, T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 451–459, 2013.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, set. 1992.

PERGER, W. F. et al. Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code. **Computer Physics Communications**, v. 180, n. 10, p. 1753–1759, out. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010465509001453>>.

PERIM, E. et al. Inorganic Graphenylene: A Porous Two-Dimensional Material With Tunable Band Gap. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 41, p. 23670–23674, 16 out. 2014. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp502119y>>.

PINHAL, G. B. et al. Structural , electronic and mechanical properties of single - walled AlN and GaN nanotubes via DFT / B3LYP. **Theoretical Chemistry Accounts**, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00214-019-2418-1>>.

PLANCK, M. On the law of distribution of energy in the normal spectrum. **Annalen der physik**, v. 4, n. 553, p. 1, 1901.

POLITANO, A.; CHIARELLO, G. Probing the Young's modulus and Poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study. **Nano Research**, v. 8, n. 6, p. 1847–1856, 28 jun. 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12274-014-0691-9>>.

POREZAG, D. et al. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon. **Physical Review B**, v. 51, n. 19, p. 12947–12957,

1995.

ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. **Reviews of Modern Physics**, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1 abr. 1951. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.23.69>>.

ROUT, C. S. et al. Hydrogen and ethanol sensors based on ZnO nanorods, nanowires and nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 418, n. 4–6, p. 586–590, fev. 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261405017604>>.

SCHLAPBACH, L.; ZÜTTEL, A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 353–358, nov. 2001. Disponível em: <<http://www.nature.com/articles/35104634>>.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1 dez. 1926. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>>.

SEIFERT, G.; POREZAG, D.; FRAUENHEIM, T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme. **International Journal Of Quantum Chemistry**, v. 58, n. 2, p. 185–192, 1996. Disponível em: <<http://www.google.com/search?client=safari&rls=en-us&q=Calculations+of+molecules,+clusters,+and+solids+with+a+simplified+LCAO-DFT-LDA+scheme&ie=UTF-8&oe=UTF-8%5Cnpapers://e21c739b-a592-49dd-9869-dfc7822cc78f/Paper/p3491>>.

SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.05.010>>.

SHANNO, D. F. Conditioning of quasi-Newton methods for function minimization. **Mathematics of Computation**, v. 24, n. 111, p. 647–647, 1 set. 1970. Disponível em: <<http://www.ams.org/jourcgi/jour-getitem?pii=S0025-5718-1970-0274029-X>>.

SLATER, J. C. Note on Hartree's Method. **Physical Review**, v. 35, n. 2, p. 210–211, jan. 1930.

SMALLEY, R. E. Self-assembly of the fullerenes. **Accounts of Chemical Research**, v. 25, n. 3, p. 98–105, mar. 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar00015a001>>.
STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, v. 45, n. 7, p. 1558–1565, 2007.

STONE, A. J.; WALES, D. J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species. **Chemical Physics Letters**, v. 128, n. 5–6, p. 501–503, ago. 1986. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009261486806613>>.

SUN, Z. et al. Finite phenine nanotubes with periodic vacancy defects. **Science**, v. 363, n. 6423, p. 151–155, 11 jan. 2019a. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aau5441>>.

SUN, Z. et al. Synthesis, Structures, and Assembly of Geodesic Phenine Frameworks with Isorecticular Networks of [n]Cyclo- para -phenylenes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 84, n. 6, p. 3500–3507, 15 mar. 2019b. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.joc.9b00085>>.

TA, H. et al. Graphene-Like ZnO: A Mini Review. **Crystals**, v. 6, n. 8, p. 100, 22 ago. 2016. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4352/6/8/100>>.

TENNE, R. Doped and heteroatom-containing fullerene-like structures and nanotubes. **Advanced Materials**, v. 7, n. 12, p. 965–995, dez. 1995. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.19950071203>>.

TREIER, M. et al. Surface-assisted cyclodehydrogenation provides a synthetic route towards easily processable and chemically tailored nanographenes. **Nature chemistry**, v. 3, n. 1, p. 61–7, jan. 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nchem.891>>.

TU, Z. C.; HU, X. Elasticity and piezoelectricity of zinc oxide crystals, single layers, and possible single-walled nanotubes. **Physical Review B**, v. 74, n. 3, p. 035434, 28 jul. 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.035434>>.

TURNER, J. A. Sustainable Hydrogen Production. **Science**, v. 305, n. 5686, p. 972–974, 13 ago. 2004. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1103197>>.

VERGONI, A. V. et al. Nanoparticles as drug delivery agents specific for CNS: in vivo biodistribution. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 5, n. 4, p. 369–377, dez. 2009. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1549963409000598>>.

WANG, B. et al. Structural Growth Sequences and Electronic Properties of Zinc Oxide Clusters (ZnO) _n (n =2-18). **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 13, p. 4956–4963, abr. 2007. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp066548v>>.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. R829–R858, 30 jun. 2004. Disponível em: <https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=1AdPCavBp4BDjc3W3HN&page=1&doc=2>.

XU, H. et al. First-principles study of the size-dependent structural and electronic properties of thick-walled ZnO nanotubes. **Solid State Communications**, v. 148, n. 11–12, p. 534–537, dez. 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810980800584X>>.

XU, W. Z. et al. Quasi-aligned ZnO nanotubes grown on Si substrates. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 9, p. 093110, 24 ago. 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/87/9/10.1063/1.2035868>>.

YU, Q. et al. Fabrication and Optical Properties of Large-Scale ZnO Nanotube Bundles via a Simple Solution Route. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 47, p. 17521–17526, 29 nov. 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp076159g>>.

YU, Y.-X. Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high

mobility and storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 43, p. 13559, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta12639k>>.

ZENER, C. Analytic Atomic Wave Functions. **Physical Review**, v. 36, n. 1, p. 51–56, 1 jul. 1930. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.36.51>>.

ZHANG, J.; WANG, C.; BOWEN, C. Piezoelectric effects and electromechanical theories at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 6, n. 22, p. 13314–13327, 19 set. 2014. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4NR03756A>>.

ZHANG, X. et al. Silicene Flowers: A Dual Stabilized Silicon Building Block for High-Performance Lithium Battery Anodes. **ACS Nano**, v. 11, n. 7, p. 7476–7484, 25 jul. 2017. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.7b03942>>.

ZHAO, Y. et al. Low-temperature synthesis of hexagonal (Wurtzite) ZnS nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 22, p. 6874–5, 9 jun. 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja048650g>>.

ZHUANG, J. et al. Silicene: A Promising Anode for Lithium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, p. 1606716, mar. 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201606716>>.

Apêndice A: Funções de Base

Zinco: 86-411d31G

30 8
0 0 8 2.0 1.0
417016.5 0.00023
60504.2 0.00192
12907.9 0.01101
3375.74 0.04978
1018.11 0.16918
352.55 0.36771
138.19 0.40244
57.851 0.14386
0 1 6 8.0 1.0
1079.2 -0.00620 0.00889
256.52 -0.07029 0.06384
85.999 -0.13721 0.22039
34.318 0.26987 0.40560
14.348 0.59918 0.41370
4.7769 0.32239 0.34974
0 1 4 8.0 1.0
60.891 0.00679 -0.00895
25.082 -0.08468 -0.03333
10.620 -0.34709 0.08119
4.3076 0.40633 0.56518
0 1 1 2.0 1.0
1.6868 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.62679 1.0 1.0
0 1 1 0.0 1.0
0.15033 1.0 1.0
0 3 4 10.0 1.0
57.345 0.02857
16.082 0.15686
5.3493 0.38663
1.7548 0.47766
0 3 1 0.0 1.0
0.51592 1.0

Oxigênio: 6-2111d1G

8 6
0 0 6 2.0 1.0
8588.5000000 0.00189515
1297.2300000 0.0143859
299.2960000 0.0707320
87.3771000 0.2400010
25.6789000 0.5947970
3.7400400 0.2808020
0 1 2 6. 1.0
42.1175000 0.1138890 0.0365114
9.6283700 0.9208110 0.2371530
0 1 1 0. 1.0
2.8533200 -0.00327447 0.8197020
0 1 1 0. 1.0
0.8982 1.0000000 1.0000000
0 1 1 0. 1.0
0.272 1.0000000 1.0000000
0 3 1 0. 1.0
1.25 1.0000000

Nitrogênio: TZVP

7 8
0 0 6 2.0 1.0
19730.800647 0.00021887984991
2957.8958745 0.00169607088030
673.22133595 0.00879546035380
190.68249494 0.03535938260500
62.295441898 0.11095789217000
22.654161182 0.24982972552000
0 0 2 2.0 1.0
8.9791477428 0.4062389614800
3.6863002370 0.2433821717600
0 0 1 0.0 1.0
0.7865398200 1.00000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.2677997200 1.00000000000000
0 2 4 3.0 1.0
49.200380510 0.0055552416751
11.346790537 0.0380523797230
3.4273972411 0.1495367102900
1.1785525134 0.3494930523000
0 2 1 0.0 1.0
0.3780331700 1.00000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1473661500 1.00000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.3612294900 1.00000000000000

Boro: TZVP

5 8
0 0 6 2.0 1.0
8564.86606870 0.00022837198155
1284.15162630 0.00176825764470
292.278716040 0.00914070805160
82.7754691760 0.03634263898900
27.0179392690 0.11063458441000
9.81496196600 0.23367344321000
0 0 2 2.0 1.0
3.93185590590 0.41818777978000
1.65955997120 0.22325473798000
0 0 1 0.0 1.0
0.53318702000 1.0000000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.26659351000 1.0000000000000000
0 2 4 1.0 1.0
22.4538758030 0.00502655751790
5.10450583300 0.03280173896500
1.49860813440 0.13151230768000
0.50927831315 0.33197167769000
0 2 1 0.0 1.0
0.53857716000 1.0000000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.26928858000 1.0000000000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.75005942000 1.0000000000000000

Silício: 86-311G**

14 6
0 0 8 2. 1.0
87645.8 0.000237
12851.8 0.00192
2786.28 0.0109
728.043 0.0496
219.516 0.1668
75.9006 0.363
29.4602 0.4051
11.9891 0.1504
0 1 6 8. 1.0
165.958 -0.00884 0.00909
39.3727 -0.0859 0.0601
12.7112 -0.0712 0.1952
4.7177 0.4147 0.3384
1.8482 0.6168 0.3006
0.7365 0.1154 0.0648
0 1 3 4. 1.
4.1752 -0.0199 -0.0087
1.4472 -0.1864 -0.00438
0.5023 0.0967 0.2207
0 1 1 0. 1.
0.322 1. 1.
0 1 1 0. 1.
0.13 1. 1.
0 3 1 0. 1.
0.6 1.

Hidrogênio: 5-11G*

1 4
0 0 5 1.0 1.0
120.0 0.000267
40.0 0.002249
12.8 0.006389
4.0 0.032906
1.2 0.095512
0 0 1 0.0 1.0
0.5 1.0
0 0 1 0.0 1.0
0.13 1.0
0 2 1 0.0 1.0
0.3 1.0

Hidrogênio: TZVP

1 4
0 0 3 1.0 1.0
34.061341000 0.00602519780
5.1235746000 0.04502109400
1.1646626000 0.20189726000
0 0 1 0.0 1.0
0.4157455100 1.000000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.1795111000 1.000000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.8000000000 1.000000000000

Anexo I: Produção Científica no período 2015-2019

Artigos publicados

- GOMES, EDUARDO O. ; FABRIS, GUILHERME S.L. ; FERRER, MATEUS M. ; MOTTA, FABIANA V. ; BOMIO, MAURICIO R.D. ; ANDRES, JUAN ; LONGO, ELSON ; SAMBRANO, JULIO R. . **Computational procedure to an accurate DFT simulation to solid state systems**. COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE, v. 170, p. 109176, 2019. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00214-019-2418-1>>
- PINHAL, G. B.; MARANA, N. L.; FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R.. **Structural, electronic and mechanical properties of single-walled AlN and GaN nanotubes via DFT/B3LYP**. THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS, v. 138, p. 31, 2019. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00214-019-2418-1>>
- FABRIS, G. S. L.; MARANA, N. L.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.. **Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study**. THEORETICAL CHEMISTRY ACCOUNTS, v. 137, p. 1-9, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2188-6>>
- FABRIS, G. S. L.; MARANA, N. L.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.. **Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence**. ACS Omega, v. 3, p. 13413-13421, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01634>>
- FABRIS, G. S. L.; MARANA, N. L.; LONGO, E. ; SAMBRANO, J. R.. **Theoretical Study of Porous Surfaces Derived from Graphene and Boron Nitride**. JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, p. 247-255, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.025>>
- BARBOSA, M. A.; FABRIS, G. S. L.; FERRER, M. M.; AZEVEDO, D. H. M.; SAMBRANO, J. R.. **Computational Simulations of Morphological Transformations by Surface Structures: The Case of Rutile TiO₂ phase**. MATERIALS RESEARCH, v. 20, p. 920-925, 2017. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0709>>

Artigos submetidos

- FERRER, M. M.; FABRIS, G. S. L.; FARIA, B.; MARTINS, J.; MOREIRA, M.; SAMBRANO, J. R. **Surfaces stability and morphological changes of Cu₂O particles**. HELIYON.

- FABRIS, G. S. L.; MARANA, N. L.; LARANJEIRA, J. A. S.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R.. **Two-dimensional Zinc Oxide Porous Structures**. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS.
- AZEVEDO, D. H. M.; FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R.; CORDEIRO, J. M. M.. **Surface and electronic properties of rutile TiO₂ thin films coated with PbO₂**. JOURNAL OF COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE.

Participação em congressos e reuniões científicas

- FABRIS, G. S. L.; LARANJEIRA, J. A. S.; SAMBRANO, J.R.. **Porous zinc oxide and inorganic graphenylene-like zinc oxide nanotubes**. In: I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais, 2019, São Carlos. I Simpósio de Pesquisa e Inovação em Materiais Funcionais. São Carlos: UFSCar, 2019 – **poster**.
- FABRIS, G. S. L.. XLI CONGRESSO PAULO LEAL FERREIRA DE FÍSICA. **Estudo das propriedades estruturais, eletrônicas, elásticas e vibracionais de superfícies e nanotubos porosos de silício e de silicênileno**. 2018 – **conferencista**.
- FABRIS, G. S. L.; SANTOS, R. P. B.; SAMBRANO, J.R.. **Two dimensional materials structuraly similar to octa-graphene - a theoretical study**. In: XVII Brazilian MRS meeting, 2018, Natal. XVII Brazilian MRS meeting, 2018 – **poster**.
- FABRIS, G. S. L.; MARANA, N.L. ; SAMBRANO, J.R. . **DFT study of porous single layers derived from inorganic monolayers**. In: XVII Brazilian MRS meeting, 2018, Natal. XVII Brazilian MRS meeting, 2018 – **poster**.
- Fabris, G. S. L.; SAMBRANO, J. R.. **Porous graphene, graphenylene, porous BN and inorganic graphenylene nanotubes: a theoretical DFT approach**. In: 18th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2017, Maresias. 18th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics. São Paulo, 2017 – **poster**.
- FABRIS, G. S. L.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.. **Porous gallium nitride surfaces: a theoretical DFT study**. In: XVI Brazillian MRS Meeting, 2017, Gramado. XVI Brazillian MRS Meeting, 2017 – **poster**.
- Descrevendo Reatividade Química através da QTAIM. VI SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2016 – **participante**.
- Química Teórica no Estado Sólido: dos Fundamentos às Aplicações. VI SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2016 – **participante**.

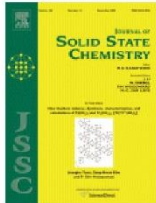
- FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R. . **Propriedades eletrônicas de folhas de grafeno poroso e de carbono bifenileno.** In: VI SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2016, Alto Paraíso de Goiás. VI SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2016 – *poster*.
- FABRIS, G. S. L.; SAMBRANO, J. R. . **Propriedades eletrônicas de folhas de nitreto de boro poroso e de grafenileno inorgânico.** In: VI SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2016, Alto Paraíso de Goiás. VI SEEDMOL - Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, 2016 – *poster*.

Anexo II: Copyrights dos Artigos

1. Theoretical Study of Porous Surfaces Derived From Graphene and Boron Nitride
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.10.025>)



[Home](#) [Account Info](#) [Help](#) 



Title: Theoretical study of porous surfaces derived from graphene and boron nitride

Author: G.S.L. Fabris, N.L. Marana, E. Longo, J.R. Sambrano

Publication: Journal of Solid State Chemistry

Publisher: Elsevier

Date: February 2018

© 2017 Elsevier Inc. All rights reserved.

Logged in as:
Guilherme Fabris
Account #: 3001476029

[LOGOUT](#)

Please note that, as the author of this Elsevier article, you retain the right to include it in a thesis or dissertation, provided it is not published commercially. Permission is not required, but please ensure that you reference the journal as the original source. For more information on this and on your other retained rights, please visit: <https://www.elsevier.com/about/our-business/policies/copyright#Author-rights>

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2019 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#). [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customer@copyright.com

2. Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study
(<http://dx.doi.org/10.1007/s00214-017-2188-6>)

SPRINGER NATURE LICENSE TERMS AND CONDITIONS	
Aug 19, 2019	
This Agreement between Guilherme da Silva Lopes Fabris ("You") and Springer Nature ("Springer Nature") consists of your license details and the terms and conditions provided by Springer Nature and Copyright Clearance Center.	
License Number	4652691150222
License date	Aug 19, 2019
Licensed Content Publisher	Springer Nature
Licensed Content Publication	Theoretical Chemistry Accounts
Licensed Content Title	Porous silicene and silicon graphenylene-like surfaces: a DFT study
Licensed Content Author	G. S. L. Fabris, N. L. Marana, E. Longo et al
Licensed Content Date	Jan 1, 2018
Licensed Content Volume	137
Licensed Content Issue	1
Type of Use	Thesis/Dissertation
Requestor type	non-commercial (non-profit)
Format	print and electronic
Portion	full article/chapter
Will you be translating?	no
Circulation/distribution	<501
Author of this Springer Nature content	yes
Title	Computational simulation and modeling of porous nanotubes of carbon and inorganic semiconductors
Institution name	São Paulo State University (UNESP), School of Sciences, Bauru
Expected presentation date	Aug 2019
Requestor Location	Guilherme da Silva Lopes Fabris Rua Cristiano Pagani 10-49, Apto 54D Bauru, São Paulo 17047144 Brazil Attn: Guilherme da Silva Lopes Fabris
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	
Springer Nature Customer Service Centre GmbH Terms and Conditions This agreement sets out the terms and conditions of the licence (the License) between you and Springer Nature Customer Service Centre GmbH (the Licensor). By clicking 'accept' and completing the transaction for the material (Licensed Material), you also confirm your acceptance of these terms and conditions. 1. Grant of License	

3. Piezoelectric Response of Porous Nanotubes Derived from Hexagonal Boron Nitride under Strain Influence (<http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.8b01634>) – Open Access.