



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

GRUPO DE TEORIA DA MATÉRIA CONDENSADA



GISELLE DOS SANTOS CASTRO

**FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE NANOFITAS DE FOSFORENO DE BORDAS
RECONSTRUÍDAS – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS**

FORTALEZA

2019

GISELLE DOS SANTOS CASTRO

FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE NANOFITAS DE FOSFORENO DE BORDAS
RECONSTRUÍDAS – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. João Milton Pereira Junior.

FORTALEZA
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

-
- S1f Santos-Castro, Giselle.
Funcionalização Química de Nanofitas de Fosforeno de Bordas Reconstruídas – Propriedades Estruturais e Eletrônicas / Giselle dos Santos Castro. – Fortaleza, 2019.
58.:il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Física, Fortaleza, 2019.
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.
Orientação: Prof. Dr. João Milton Pereira Junior.
1. Fosforeno. 2. Nanofitas. 3. Funcionalização Química. 4. Estrutura Eletrônica. I. Título.

CDD:530

GISELLE DOS SANTOS CASTRO

FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE NANOFITAS DE FOSFORENO DE BORDAS
RECONSTRUÍDAS – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em ____ / ____ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Milton Pereira Junior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Diego Rabelo da Costa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Qu Fanyao
Universidade de Brasília (UnB)

*Aos meus irmãos,
aos meus verdadeiros amigos,
pá nha amor Daddy,
e aos professores que vão além do ensinar.*

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Física pelo apoio e a CAPES pelo financiamento para realização dessa pesquisa.

Ao meu orientador Dr. João Milton e ao Dr. Jeanlex Soares pela atenção e o suporte durante a elaboração deste trabalho.

Ao professor Dr. Marcio Tavares pelo apoio, incentivo e conselhos.

Aos meus amigos, que mesmo tão distantes, estão sempre comigo.

Aos meus irmãos Myllenny e Allyson.

E *pá nha amor* Daddy, por cada momento ao meu lado rumo aos nossos sonhos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O fosforeno é um semicondutor de gap direto, de aproximadamente 2,0 eV, com alta mobilidade eletrônica. Suas propriedades estruturais e eletrônicas podem ser modificadas quando são “cortadas” e adaptadas em nanoestruturas derivadas, como as nanofitas. As propriedades físicas das nanofitas de fosforeno dependem da forma cristalina e da configuração das bordas. Neste trabalho, utilizamos o cálculo de primeiros princípios baseado na teoria do funcional da densidade para estudar os efeitos da funcionalização da superfície de nanofitas de fosforeno de bordas reconstruídas (auto passivadas) nas propriedades estruturais e eletrônicas do sistema por adsorção. Diferentes elementos químicos, tais como Li, O, F e Cl, em concentrações de 1/32, 1/16 e 1/8.

Palavras-chave: Fosforeno. Nanofitas. Funcionalização Química. Estrutura Eletrônica.

ABSTRACT

Phosphorene is a direct gap semiconductor, of approximately 2.0 eV, with high electronic mobility. Its structural and electronic properties can be modified when it is “cut” and adapted into derived nanostructures, as nanoribbons. The physical properties of phosphorene nanoribbons are dependent on their crystalline form and edge configuration. In this work, we use the first principles calculation based on density functional theory to study the effects of phosphorene nanoribbons surface functionalization of reconstructed edges (self passivated) on the structural and electronic properties of the system upon adsorption. Different chemical elements, such as Li, O, F and Cl, in concentrations of 1/32, 1/16 and 1/8 were applied.

Keywords: Phosphorene. Nanoribbons. Chemical Functionalization. Electronic Structure.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do fosforeno em comparação com outros materiais 2D.	13
Tabela 2 – Dados experimentais cristalográficos do <i>bulk</i> BP, conforme ilustrados na Figura 1(b) e 1(c).	16
Tabela 3 – Amostras <i>k-points</i> de Monkhorst-Pack utilizados nos cálculos das propriedades para os sistemas de monocamada e nanofitas puras e funcionalizadas (nanofitas de borda <i>armchair</i> , aPNR, e nanofitas recortadas ao longo da direção <i>zigzag</i> , ZPNR).	37
Tabela 4 – Constantes de rede do <i>bulk</i> e monocamada do BP.	38
Tabela 5 – Constantes de rede e largura das PNRs relaxadas.	38
Tabela 6 – Constantes de rede, largura e energia de formação das PNRs de bordas reconstruídas.	41
Tabela 7 – Constantes de rede das cPNRs-R funcionalizadas relaxadas.	44
Tabela 8 – Energia de adsorção dos adátomos em cada sistema.	45
Tabela 9 – Energia de coesão (eV/átomo) das cPNR-R funcionalizadas.	45

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) Estrutura cristalina do BP. (b) Constantes de rede da célula unitária convencional do BP. (c) Comprimentos e ângulos de ligações.	16
Figura 2 – Imagens da microscopia atômica de varredura por transmissão da estrutura do BP: (a) direção cristalográfica [001], (b) [101], (c) empilhamento das camadas ao longo da direção [100], (d) ampliação da parte em destaque de (c)	17
Figura 3 – (a) Vista superior da estrutura atômica e da (b) zona de Brillouin correspondente e estruturas de bandas da (c) monocamada (1L), (d) bicamada (2L) e (e) tricamada (3L) de fosforeno obtidas via DFT – GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado). Direções <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> , $\Gamma - Y$ e $\Gamma - X$, respectivamente.	18
Figura 4 – Adsorção de um átomo em diferentes sítios da monocamada de fosforeno. . .	18
Figura 5 – Ilustração do efeito tesoura em uma monocamada de fosforeno após funcionalização química com átomos de hidrogênio.	19
Figura 6 – (a) Representação do processo de adsorção e difusão ao longo das direções <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> na monocamada de fosforeno. (b) Energia potencial total de Li sobre a superfície do fosforeno em função do espaçamento entre ambos. (c) Diferença de densidade de carga entre Li e a monocamada de fosforeno. (d) Perfil de energia de difusão de Li ao longo das direções <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> na monocamada de fosforeno nos pontos indicados em (e) e (f).	21
Figura 7 – (a) Estrutura de bandas do fosforeno com intercalação de Li a uma concentração 0.02 Li/P. Distribuição de densidade de elétrons das bandas que cruzam o nível de energia de Fermi do sistema a uma concentração de (b) 0.02 Li/P e (c) 0.042 Li/P.	21
Figura 8 – Eletrodos esquerdo e direito semi-infinitos (sombreado avermelhado) localizados ao longo da direção (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> em contato com a região central de monocamada de fosforeno funcionalizada com NH_3 por fisissorção. Curvas I-V ao longo das duas direções, (c) <i>armchair</i> e (d) <i>zigzag</i> para o fosforeno puro e funcionalizado.	22
Figura 9 – Para as mesmas configurações ilustradas na Figura 8, a curva I-V ao longo das duas direções para o fosforeno funcionalizado com NO.	23

Figura 10 –(a) Vetores da rede primitiva da célula unitária do fosforeno [a, c]. (b) Parte destaca- da representa PNRs nas direções <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> na monocamada de fosforeno. Vista superi- or, lateral e frontal das PNRs (c) <i>armchair</i> e (d) <i>zigzag</i>	24
Figura 11 –Algumas possíveis terminações de bordas para PNRs após os “cortes” ao longo da direção <i>zigzag</i> : (a) <i>zigzag</i> (zPNR), (b) <i>cliff</i> (cPNR) e (c) <i>mixed</i>	24
Figura 12 –(a) Bordas de cPNR reconstruídas. Em vermelho, átomo de fósforo com cinco liga- ções covalentes. (b) Bordas aPNR reconstruídas. Em azul, átomos de fósforo envolvidos na satu- ração das bordas.	25
Figura 13 –(a) Estrutura de bandas calculadas via DFT para aPNR de 16 linhas e distribui- ção de densidade de carga parcial para (b) VBM e (c) CBM. Nível de Fermi ajustado para 0 eV.	26
Figura 14 –Estrutura de bandas calculadas via DFT para zPNR de 32 linhas e distribuição de densidade de carga parcial para as bandas (b) α e (c) β . Nível de Fermi ajustado para 0 eV.	26
Figura 15 –Perfil da densidade de probabilidade dos estados de borda – (a) o estado mais baixo desocupado de aPNR e o estado mais alto ocupado de (b) zPNR-DP e (c) cPNR-R. Funções de ondas intergradas sobre as direções perpendiculares. Cálculos via DFT.	27
Figura 16 –(a) Imagem topográfica de uma borda de fosforeno de configuração [a,c] = [1,3] obtida via microscópio de corrente de tunelamento . (b) Painel em cores das medições de dI/dV (conforme distância relativa considerada) ao longo da direção x em toda a extensão da borda.	28
Figura 17 –Estrutura de bandas da: monocamada de fosforeno ao longo da direção (a) <i>armchair</i> e (d) <i>zigzag</i> ; estrutura de bandas da (b) aPNR, (e) zPNR e (g) cPNR. PDOS (vermelho - orbital p e azul - orbital s) para: (c) aPNR, (f) zPNR e (h) cPNR.	39
Figura 18 –Distribuição de densidade de carga parcial da aPNR e zPNR dos estados de bordas e dos estados correspondentes a CBM e VBM da monocamada de BP. O valor da isosuperfície é de 0.022 e/bohr^3	40
Figura 19 –Distribuição de densidade de carga parcial da cPNR das bandas que cruzam o nível de Fermi. O valor da isosuperfície é de 0.010 e/bohr^3	41
Figura 20 –À esquerda, estrutura de bandas e à direita PDOS (vermelho - orbital p e azul - orbital s) para a cPNR-R.	42
Figura 21 –Distribuição de densidade de carga parcial da cPNR-R da CBM e do estado de borda τ . O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr^3	43

Figura 22 –Estrutura cristalina da (a) aPNR–H, (b) zPNR–H e (c) cPNR–H.	43
Figura 23 –Estrutura de bandas da (a) aPNR–H, (b) zPNR–H e (c) cPNR–H.	44
Figura 24 –Para as concentração de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 25) e PDOS (vermelho - orbital <i>p</i> e azul - orbital <i>s</i>) de (ii) P e (iii) Li.	46
Figura 25 –Distribuição de densidade de carga parcial da Li–cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 24 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr ³	47
Figura 26 –Para as concentração de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 27) e PDOS (vermelho - orbital <i>p</i> e azul - orbital <i>s</i>) de (ii) P e (iii) O.	48
Figura 27 –Distribuição de densidade de carga parcial da O–cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 26 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr ³	49
Figura 28 –Para as concentração de (a) 1/32 e (b) 1/16, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 29) e PDOS (vermelho - orbital <i>p</i> e azul - orbital <i>s</i>) de (ii) P e (iii) F.	50
Figura 29 –Distribuição de densidade de carga parcial da F–cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 28 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32 e (b) 1/16. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr ³	51
Figura 30 –Para as concentração de (a) 1/32 e (b) 1/16, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 31) e PDOS (vermelho - orbital <i>p</i> e azul - orbital <i>s</i>) de (ii) P e (iii) Cl.	51
Figura 31 –Distribuição de densidade de carga parcial da Cl–cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 30 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32 e (b) 1/16. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr ³	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FÓSFORO NEGRO – MONOCAMADA E NANOFITAS	15
2.1	Estrutura Cristalina – <i>Bulk</i> Fósforo Negro e Monocamada	15
2.1.1	Estrutura Eletrônica e Propriedades	16
2.2	Funcionalização	18
2.2.1	Efeitos nas Propriedades Eletrônicas e Aplicações	20
2.3	Nanofitas de Fosforeno	23
2.3.1	Relaxamento e Reconstrução de Bordas – Estabilidade Estrutural	24
2.3.2	Estrutura Eletrônica e Propriedades	25
3	MODELOS TEÓRICOS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS	29
3.1	Equação de Schrödinger – Sistemas Multieletrônicos	29
3.2	Teoria do Funcional da Densidade	30
3.2.1	Efeitos de Troca e Correlação Eletrônica	33
3.3	Teorema de Bloch e <i>k-Points</i>	33
3.4	Pseudopotencial	35
3.5	Módulo CASTEP	36
3.6	Parâmetros de Entrada	36
4	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS PNR'S	38
4.1	Estruturas Relaxadas	38
4.2	Estruturas de Bordas Reconstruídas	41
4.3	Efeitos da Passivação por Hidrogênio	43
4.4	Estruturas de Bordas Reconstruídas Funcionalizadas – Li, O, F, Cl	44
4.4.1	Lítio – Li	45
4.4.2	Oxigênio – O	47
4.4.3	Flúor – F	49
4.4.4	Cloro – Cl	50
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	53
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da nanoeletrônica baseada em cristais bidimensionais (2D) requer sistemas candidatos com uma alta mobilidade de portadores e um *gap* de energia suficientemente grande para a fabricação de dispositivos de alto desempenho, como transistor de efeito de campo com alta razão de corrente *on/off* e baixa condutividade no estado *off*^[1]. Entre muitos materiais bidimensionais como o grafeno e os dicalcogenetos de metais de transição (TMD's do inglês *transition metal dichalcogenides*) como o sulfeto de molibdênio (MoS₂) e o disseleneto de tungstênio (WSe₂), essas duas propriedades são frequentemente mutuamente exclusivas. O fosforeno é a exceção – possui alta mobilidade de portadores e *gap* razoavelmente grande, o que o torna atrativo para diversas aplicações dentro do campo da nanoeletrônica^[2]. A Tabela 1 mostra os dados quantitativos destas propriedades para cada material mencionado.

Tabela 1 – Propriedades do fosforeno em comparação com outros materiais 2D.

Material	Fosforeno	Grafeno	MoS ₂	WSe ₂
Banda de <i>gap</i> (eV)	2.0	Semimetal	1.8	1.7
Mobilidade de portadores (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	1000	2·10 ⁵	10 – 200	140 – 500

Fonte: CHOI, J. R. et. al., 2018^[3].

Outra vantagem do fosforeno é o comportamento ambipolar intrínseco, o que é essencial para a elaboração de circuitos lógicos contendo heterojunções *p-n*. A estrutura cristalina do fosforeno no plano altamente anisotrópica é relevante para projetar novos dispositivos não convencionais – como exemplo, dispositivos termoelétricos, onde o gradiente térmico e a diferença de potencial podem ser aplicados em duas direções ortogonais, uma com maior condutividade térmica e o outro com maior condutividade elétrica^[2, 4].

Materiais 2D podem, em princípio, ser recortados e adaptados em nanoestruturas derivadas unidimensionais (1D), como as nanofitas. As propriedades eletrônicas das nanofitas dependem da orientação cristalina do “corte” e condições de contorno (passivação, campo elétrico externo, tensão, ...)^[5]. Alterações no aspecto estrutural podem ocorrer por adsorção ou dopagem, o que leva também a uma variedade de mudanças nas propriedades eletrônicas do sistema combinado^[6]. Uma característica interessante dos sistemas finitos é a possibilidade de estados de borda, que são dependentes da estrutura cristalina do sistema e da configuração das bordas^[5]. Esses estados podem ser modificados, assim como toda a estrutura eletrônica, se houver um elemento adicional adsorvido pela superfície da nanofita.

Entender a física das bordas das nanofitas é essencial para prever o comportamento de sistemas finitos reais e para projetar nanoestruturas mais complexas, como nanotubos. É relevante também analisar como a estrutura eletrônica e os estados induzidos por bordas são

alterados quando a nanofita adsorve algum elemento, considerando suas diferentes concentrações. Desta forma, neste trabalho, analisamos as estruturas de nanofitas de fosforeno (*phosphorene nanoribbons* – PNRs) recortadas ao longo das direções da rede primitiva do mesmo e possíveis reconstruções de suas bordas e as conseqüentes alterações na estrutura eletrônica. Em seguida, as nanofitas de fosforeno auto-passivadas foram funcionalizadas (por adsorção) por diferentes elementos químicos para estudo de seus efeitos nas propriedades estruturais e eletrônicas do novo sistema.

Para tanto, no Capítulo 2 apresentamos uma breve revisão das propriedades estruturais e eletrônicas do *bulk* de fósforo negro e monocamada, a funcionalização em uma monocamada por adsorção de adátomos e as conseqüentes modificações em sua estrutura física e eletrônica e possíveis aplicações do sistema combinado. A geometria de nanofitas de fosforeno, relaxamento e reconstrução de bordas e suas propriedades eletrônicas também são relatadas.

O modelo teórico e metodologia aplicada é apresentada no Capítulo 3, com a descrição dos principais pontos da teoria do funcional da densidade (DFT do inglês *density functional theory*), com foco nas aproximações aplicadas. O módulo computacional utilizado e os parâmetros de entrada são especificados. No Capítulo 4 tem-se a discussão dos resultados do estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de nanofitas de fosforeno de bordas reconstruídas e de quando estas são funcionalizadas por diferentes átomos (lítio, oxigênio, flúor e cloro) em diferentes concentrações. Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e perspectivas.

2 FÓSFORO NEGRO – MONOCAMADA E NANOFITAS

A dimensionalidade desempenha um papel crítico na determinação das propriedades de nanomateriais. A redução do *bulk* do fósforo negro de infinitas a uma única camada traz novas possibilidades de aplicações não só consequente da minimização estrutural como também de comportamentos quânticos significativamente mais expressantes que diversifica ainda mais suas propriedades e possíveis respostas dadas por fatores externos.

Com o perfil atrativo para implementação em dispositivos tecnológicos e fabricação de nanoeletrônicos, monocamadas de fósforo negro e nanoestruturas derivadas têm sido extensivamente estudadas por meios teóricos e experimentais^[3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].

Neste Capítulo, apresentamos as características estruturais e eletrônicas e os efeitos resultantes da funcionalização e algumas aplicações possíveis apontadas por estudos recentes baseados em respostas físicas dadas por adsorção em monocamadas de fósforo negro. Apresentamos também as estruturas de nanofitas de monocamada de fósforo negro e suas propriedades eletrônicas.

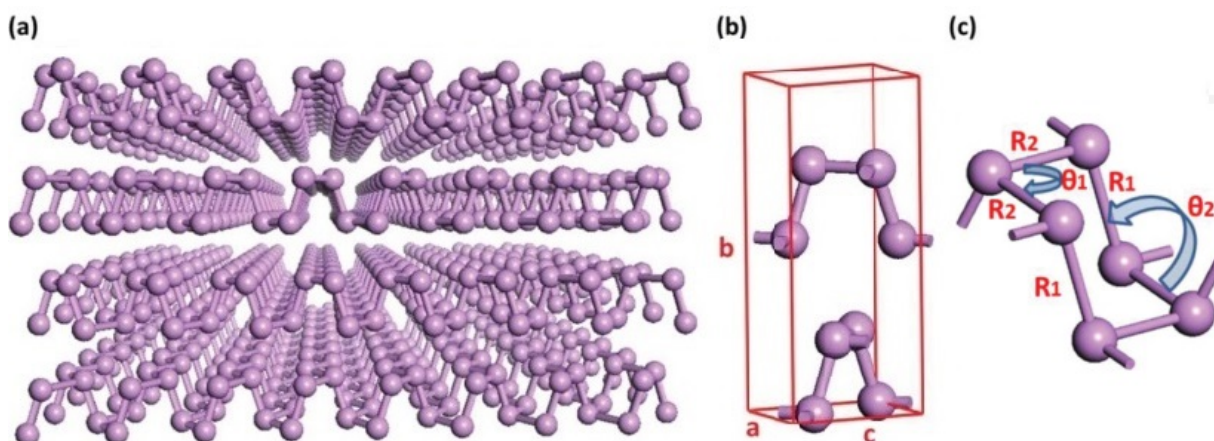
2.1 Estrutura Cristalina – *Bulk* Fósforo Negro e Monocamada

O fósforo negro (BP do inglês *black phosphorus*) é o alótropo do fósforo menos reativo e a forma termodinamicamente mais estável até 500 °C, apresentando-se na forma cristalina ortorrômbica^[2, 15, 16, 17, 18, 19], como mostra a Figura 1(a).

A célula unitária do BP consiste em um empilhamento de duas camadas enrugadas paralelas^[20], como ilustrado na Figura 1(b). Cada átomo de fósforo é ligado covalentemente a três vizinhos mais próximos, por hibridização sp^3 , o que caracteriza sua estrutura de ligação ser similar a um anel hexagonal retorcido (Figura 1(c)), de forma a maximizar a distância entre os pares de elétrons solitários de cada átomo P, o que leva a redução do grau de hibridização orbital^[2, 15]. A distância entre dois átomos vizinhos mais próximos entre camadas adjacentes é de 3.592(2) Å, portanto, não há contato menor que 3.59 Å entre camadas sequenciais^[20, 21]. Na Tabela 2 encontram-se os dados cristalográficos referente ao BP obtidos experimentalmente por Brown et. al.^[21]. A Figura 2 revela, por microscopia atômica de varredura por transmissão, os detalhes estruturais do BP – a disposição dos átomos nas camadas e o empilhamento destas.

As camadas suspensas do BP ligadas por interações de van der Waals são estáveis e altamente cristalinas e, por serem fracamente ligadas, é possível extrair monocamadas de BP, designadas fosforeno, que podem ser obtidas por diversas técnicas, a exemplos, clivagem mecânica, esfoliação líquida em solventes orgânicos ou líquidos iônicos, ou serem sintetizadas

Figura 1 – (a) Estrutura cristalina do BP. (b) Constantes de rede da célula unitária convencional do BP. (c) Comprimentos e ângulos de ligações.



Fonte: Adaptado de SORKIN, V. et. al., 2016^[2].

Tabela 2 – Dados experimentais cristalográficos do *bulk* BP, conforme ilustrados na Figura 1(b) e 1(c).

Grupo espacial $D_{2h}^{18} - Cmca$, $Z = 8$	Ortorrômbica
$y = 0.10168$, $z = 0.08056$, $B = 0.798 \text{ \AA}^2$	$a = 3.3136(5) \text{ \AA}$
$R_1 = 2.244 \text{ \AA}$, $R_2 = 2.224 \text{ \AA}$	$b = 10.478(1) \text{ \AA}$
$\theta_1 = 96.34^\circ$, $\theta_2 = 102.09^\circ$	$c = 4.3763(5) \text{ \AA}$

Fonte: BROWN, A. e RUNDQVIST, S., 1965^[21].

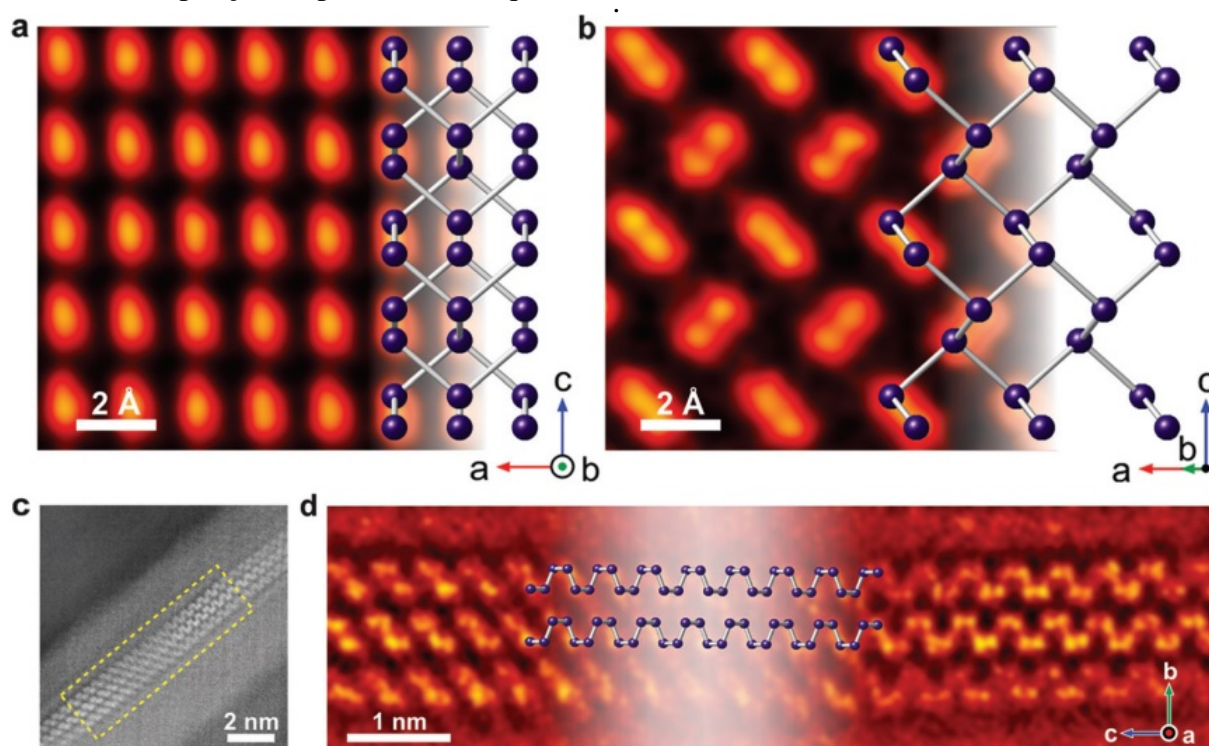
por decomposição química a vapor^[2, 20, 23, 24]. Destas, a esfoliação líquida é considerada um dos métodos mais promissores para fabricação de fosforeno de alta qualidade, poucas camadas e tamanho desejável em grandes quantidades e a baixo custo. O principal desafio desse é meio encontrar o solvente mais eficaz, não tóxico, com alta constante dielétrica e tensão superficial, de modo a evitar a agregação de camadas esfoliadas ou reestruturação, driblando a instabilidade química estabelecida pelos pares de elétrons solitários^[2].

De modo similar ao grafeno – folhas isoladas do grafite – denomina-se as direções ao longo das constantes de rede a e c do fosforeno como *zigzag* (zz) e *armchair* (ac)^[2] (ver Figura 1(b)).

2.1.1 Estrutura Eletrônica e Propriedades

O BP é semicondutor de *gap* direto $Z - Z$ de $E_{Bulk} = 0.33 - 0.35 \text{ eV}$ ^[2, 20], enquanto que uma única camada de fosforeno apresenta *gap* direto $\Gamma - \Gamma$ de valor $E_{Mono} \approx 2.05 \text{ eV}$ ^[25]. Valores intermediários são definidos em função do número de camadas empilhadas^[26] e a configuração das estruturas de bandas eletrônica da monocamada ao *bulk* do BP são bastantes similares^[1]. O perfil do *gap* direto $\Gamma - \Gamma$ mantém-se para o empilhamento de poucas camadas e se move para $Z - Z$ como consequência de camadas adicionais. O ajuste no valor de *gap* (e,

Figura 2 – Imagens da microscopia atômica de varredura por transmissão da estrutura do BP: (a) direção cristalográfica [001], (b) [101], (c) empilhamento das camadas ao longo da direção [100], (d) ampliação da parte em destaque de (c)



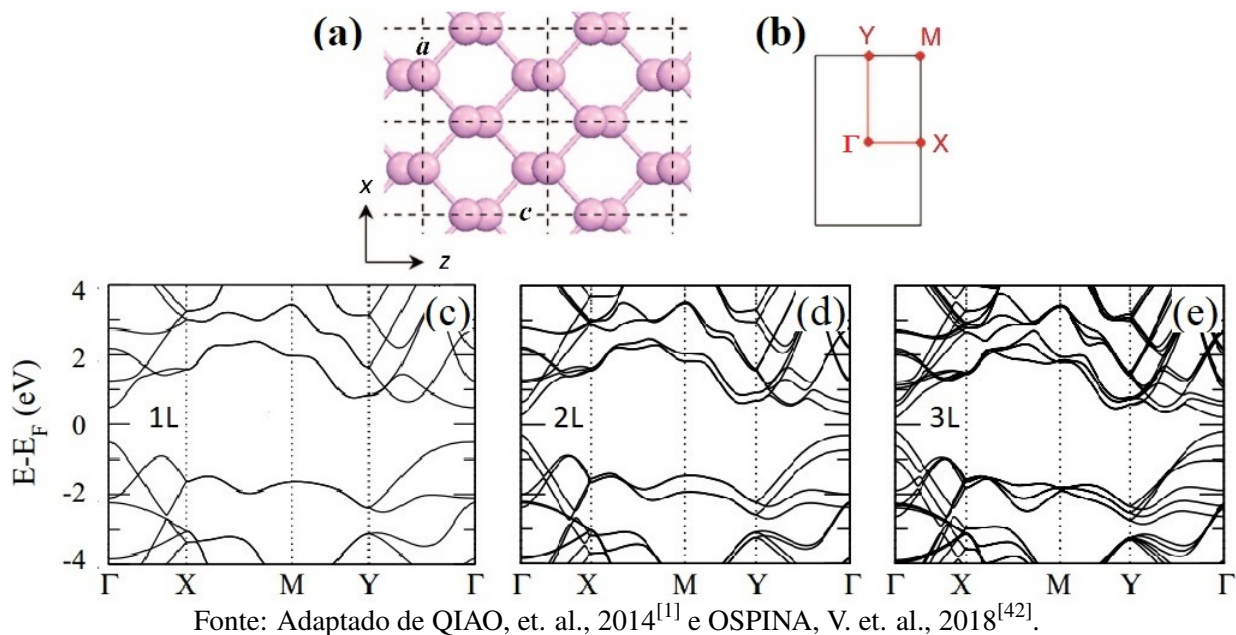
Fonte: WU, R. J. et. al., 2015^[22].

ocasionalmente, na forma das estruturas de bandas eletrônicas) também é possível por engenharia de tensão^[27], campo elétrico externo^[2, 12], engenharia de defeitos^[6, 28, 29, 30, 31], manipulação de tamanho^[5, 28, 32, 33] e funcionalização química^[10, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41], sendo que este último consiste em introduzir uma desordem no sistema^[2]. A Figura 3 apresenta as estruturas de bandas calculadas via DFT para multicamadas de fosforeno – monocamada a tricamada – cujos resultados são consistentes com dados experimentais e outros métodos teóricos^[20, 25, 26, 42, 43].

A anisotropia das bandas de energia revela diferentes massas efetivas ao longo de diferentes direções, atuando fortemente nas propriedades eletrônicas de sistemas de multicamadas de fosforeno^[44]. Para uma única camada tem-se que ao longo da direção *armchair* as massas efetivas do elétron e buraco são $m_{e,ac} = 0.17 m_o$ e $m_{h,ac} = 0.15 m_o$, respectivamente, enquanto que, para a direção *zigzag* a massa efetiva do elétron é $m_{e,zz} = 1.12 m_o$ e do buraco, $m_{h,zz} = 6.35 m_o$. Pelo fato das massas efetivas dos portadores de carga ao longo da direção *armchair* serem menores em uma ordem de grandeza em comparação com a direção *zigzag*, deixa evidente que a direção *armchair* é muito mais favorável para o transporte de portadores de carga^[1, 2, 44].

O aspecto estrutural do fosforeno põe a mobilidade de transporte em dependência angular. Estudos teóricos apontam para uma alta mobilidade e assimetria entre elétrons e buracos^[44]. A mobilidade de elétrons ao longo da direção *armchair* é de $\mu_{e,ac} = 1\ 100 - 1\ 140$

Figura 3 – (a) Vista superior da estrutura atômica e da (b) zona de Brillouin correspondente e estruturas de bandas da (c) monocamada (1L), (d) bicamada (2L) e (e) tricamada (3L) de fosforeno obtidas via DFT – GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado). Direções *zigzag* e *armchair*, $\Gamma - Y$ e $\Gamma - X$, respectivamente.

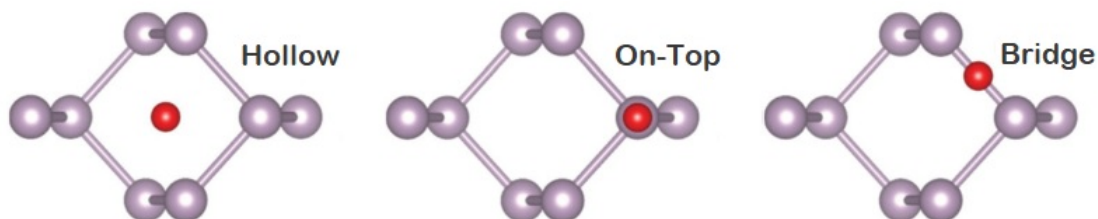


$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, consideravelmente maior que ao longo da direção *zigzag*, $\mu_{e,zz} \approx 80 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[11], justificado pela facilidade de alteração angular das ligações ao longo da direção *armchair*^[12]. Para a mobilidade de ‘buracos’, tem-se $\mu_{h,ac} = 640 - 700 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\mu_{h,zz} = 10\,000 - 26\,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ^[1, 26, 45].

2.2 Funcionalização

Devido à existência de pares de elétrons solitários, adátomos, exceto os que apresentam configuração eletrônica similar aos gases nobres, podem ser fortemente ligados ao fosforeno, com energias de ligação consideráveis^[2]. Os adátomos adsorvidos podem localizar-se em três diferentes posições de alta simetria^[46] – sítio oco, *hollow H*; ponte, *bridge B*; e o topo, *on-top T* – assim representado na Figura 4.

Figura 4 – Adsorção de um átomo em diferentes sítios da monocamada de fosforeno.



Fonte: Adaptado de WANG, G. et. al., 2014^[46].

A determinação do sítio mais energeticamente favorável se dá pelo o qual favorece

uma maior minimização da energia do sistema após adsorção. A energia de adsorção E_a é calculada pela expressão:

$$E_a = E_X + E_P - E_{X/P}, \quad (2.1)$$

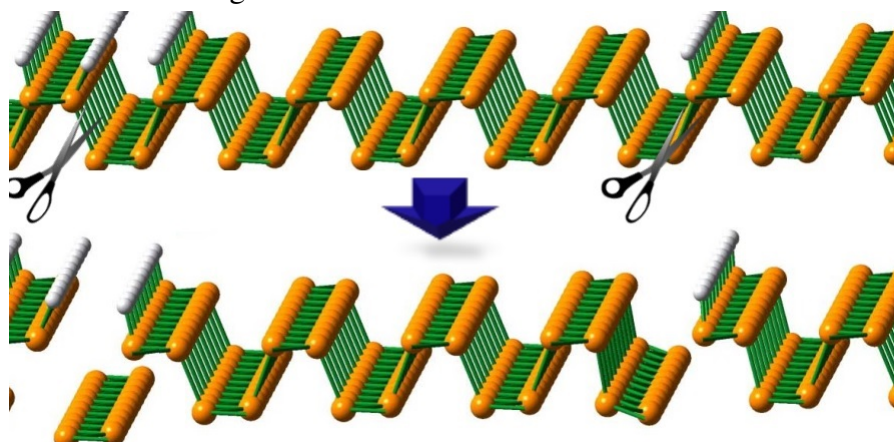
onde cada termo do segundo membro é, em ordem, a energia do adátomo isolado, a energia do fosforeno puro e a energia do sistema após funcionalização. No entanto, essa definição não é quimicamente satisfatória; a formação de compostos é naturalmente preferível, como forma de reduzir ao máximo a energia do sistema. Para gases do tipo X_2 , a energia de adsorção E_a para um adátomo X é, fisicamente, melhor representado por^[47]:

$$E_a = \frac{1}{2}E_{X_2} + E_P - E_{X/P}.$$

De forma similar, uma generalização para o caso de adsorção de moléculas é válida. Um valor mais negativo de E_a indica uma reação energeticamente mais favorável, isto é, exotérmica^[13].

Uma resposta física dada dependente da funcionalização química, quimissorção, formação de ligações químicas entre adsorbatos e adsorvente, é uma via que proporciona o ajuste de propriedades para melhor adaptação a um dado fim que se deseja alcançar^[48]. Dadas as propriedades eletrônicas distintas do fosforeno e sua relevância em aplicações tecnológicas, um número crescente de estudos buscam explorar e estabelecer as tendências e particularidades da adsorção de átomos e moléculas e a consequente estabilidade e alterações do fosforeno funcionalizado^[11, 34, 48]. Mesmo que a funcionalização do fosforeno por certos adátomos possa desestabilizá-lo e desintegrá-lo, o controle na seleção da área específica para efetivar esse processo pode ser útil para obtenção de nanoestruturas derivadas como cadeias e nanofitas, o chamado efeito tesoura^[29], como representado na Figura 5.

Figura 5 – Ilustração do efeito tesoura em uma monocamada de fosforeno após funcionalização química com átomos de hidrogênio.



Fonte: Adaptado de PENG, L. et. al., 2015^[29].

2.2.1 Efeitos nas Propriedades Eletrônicas e Aplicações

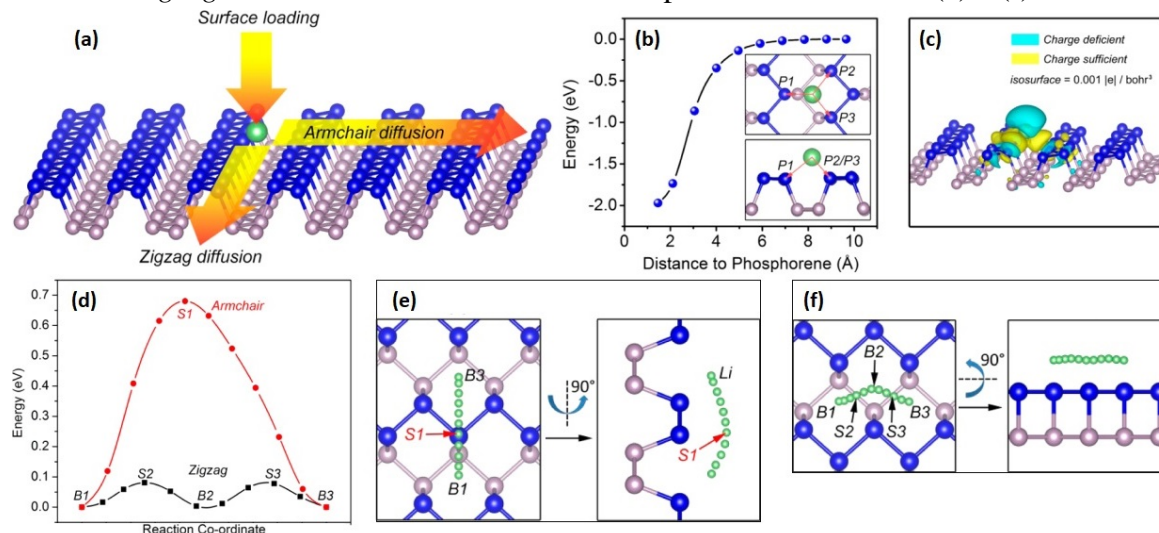
A presença de adsorbatos em materiais bidimensionais podem alterar significativamente suas propriedades eletrônicas. O fosforeno com suas características estruturais distintas favorece uma maior variabilidade no seu comportamento eletrônico, fortemente dependente das particularidades dos adsorbatos, possibilitando sua implementação em funções específicas e com alta eficácia^[11, 13, 49, 50, 51, 52]

O tipo de portador de carga no fosforeno como também sua estrutura eletrônica podem ser configuradas através da adsorção de adátomos. Enquanto que os metais alcalinos Li, Na e K podem ser usados para dopagem do tipo -n, o Au e a Pt, atuantes como receptores de elétrons, podem produzir dopagem do tipo -p. Adátomos de metais de transição Co, Ti, V, Cr e Ni modificam substancialmente a estrutura eletrônica do fosforeno, introduzindo novos estados na região da banda de *gap*, ao passo que, adátomos de Li, Na e K modificam a largura do *gap*, e podem efetivar uma transição de semicondutor para metal, preservando a estrutura eletrônica original do fosforeno e deslocando o nível de energia de Fermi para bandas de condução^[35, 53].

Para aplicações, por exemplo, na Figura 6(b) nota-se uma variação drástica da energia potencial em relação a distância de um átomo de Li a uma monocamada de fosforeno, demonstrando que os adátomos de Li são capazes de se ligar fortemente aos átomos de P, o que pode garantir um carregamento rápido para um sistema de baterias de Li com eletrodos de fosforeno. A Figura 6(c) ilustra a distribuição espacial da diferença de cargas entre o Li e a monocamada de fosforeno, onde o Li possui uma carga positiva unitária após doado seu elétron $2s^1$ para o fosforeno, o que traz consequências para sua banda de *gap*. No entanto, o fator determinante no processo de carregamento e desempenho da taxa do circuito da bateria é a mobilidade do Li, que é bastante favorecida com a alta anisotropia estrutural do fosforeno. Para os caminhos ilustrados nas Figuras 6(e) e 6(f), ao longo das direções *armchair* e *zigzag*, respectivamente, é possível observar a conseqüente difusão (Figura 6(a)) dependente da direção na Figura 6(d) em uma monocamada de fosforeno. A barreira de energia extremamente pequena ao longo da direção *zigzag* garante uma rápida difusão de Li ao longo dessa direção, sendo altamente energeticamente favorável, enquanto que, a difusão ao longo da direção *armchair* é altamente restrita^[13].

A estrutura de bandas do fosforeno intercalado com Li a uma concentração de 0.02 Li/P é mostrada na Figura 7(a). A conseqüente transferência de carga do Li ao fosforeno desloca o nível de energia de Fermi para a banda de condução e um número considerável de estados eletrônicos adicionais surgem na região^[13, 35]. A distribuição eletrônica resultante é ilustrada na Figura 7(b), que se dá apenas ao longo da direção *armchair*, formando um canal condutor de elétrons. Para maiores concentrações de Li (a exemplo Figura 7(c), 0.042 Li/P) o elétron condutor

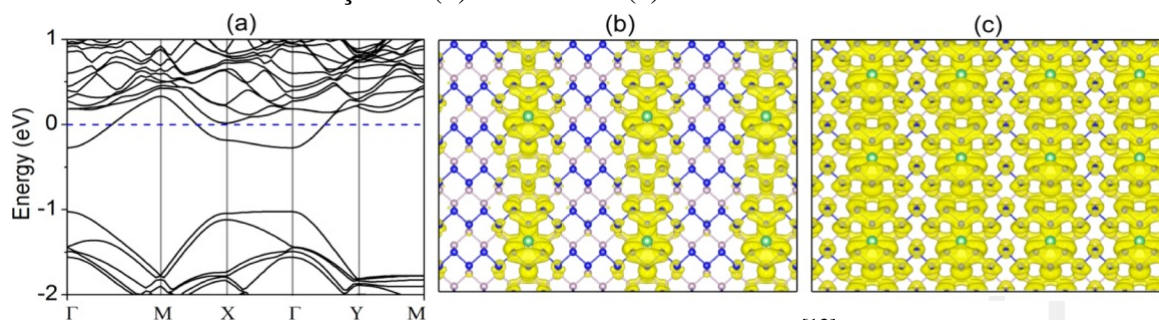
Figura 6 – (a) Representação do processo de adsorção e difusão ao longo das direções *armchair* e *zigzag* na monocamada de fosforeno. (b) Energia potencial total de Li sobre a superfície do fosforeno em função do espaçamento entre ambos. (c) Diferença de densidade de carga entre Li e a monocamada de fosforeno. (d) Perfil de energia de difusão de Li ao longo das direções *armchair* e *zigzag* na monocamada de fosforeno nos pontos indicados em (e) e (f).



Fonte: Adaptado de LI, W. et. al., 2015^[13].

se espalha sobre toda a monocamada de fosforeno, exibindo menor dependência de direção. O sistema formado pelo fosforeno intercalado com Li, então, torna-se metálico, característica essencial para o uso como eletrodo. Dado o perfil estrutural e o comportamento de difusão peculiar, espera-se que monocamadas de fosforeno sejam usadas em baterias de Li com alta capacidade de carga e a alta taxa de tensão^[13].

Figura 7 – (a) Estrutura de bandas do fosforeno com intercalação de Li a uma concentração 0.02 Li/P. Distribuição de densidade de elétrons das bandas que cruzam o nível de energia de Fermi do sistema a uma concentração de (b) 0.02 Li/P e (c) 0.042 Li/P.



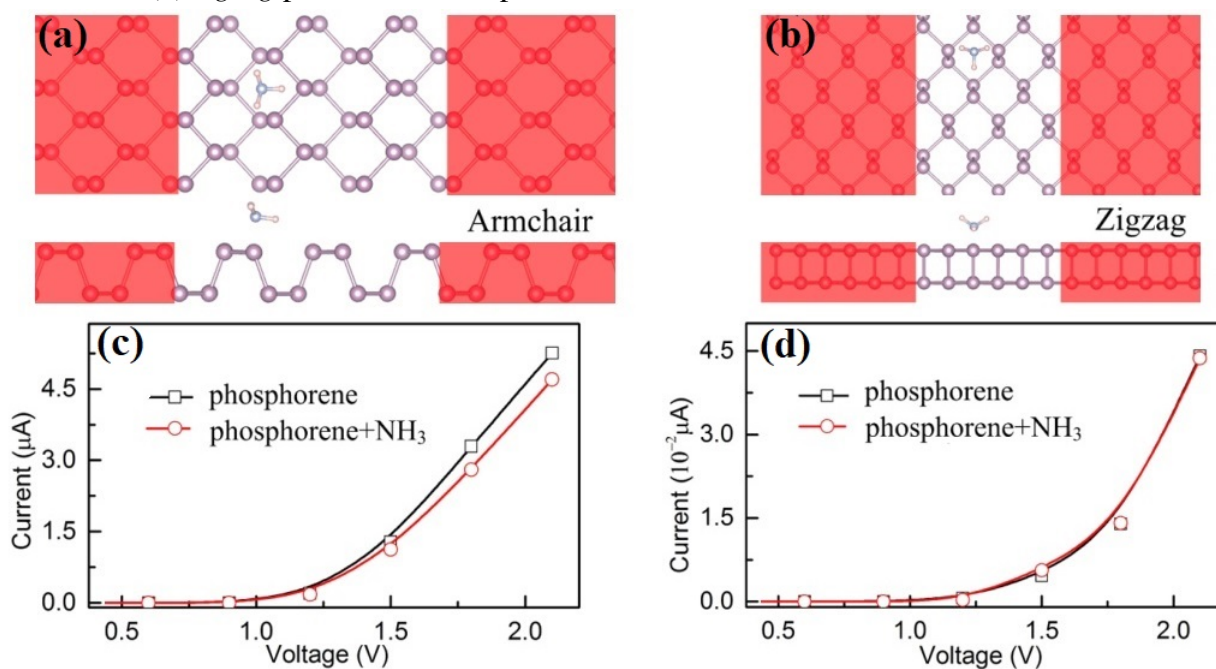
Fonte: Adaptado de LI, W. et. al., 2015^[13].

O processo de funcionalização influencia o comportamento de transporte de portadores. Essa relação pode ser usada como marcadores em aplicações de sensoriamento^[11]. De forma geral, materiais bidimensionais são bons candidatos para confecção de nanossensores em consequência da alta razão entre superfície/volume e da transferência de cargas associada entre espécies químicas adsorvidas e substratos. A reatividade química do fosforeno pode ser

explorada para esse fim^[15]. Mesmo que a adsorção de certos compostos não leve a alterações significativas em suas propriedades eletrônicas, a transferência de carga induzida no processo altera a resistividade do sistema (adsorbatos+adsorvente), podendo ser monitorado experimentalmente com base na relação corrente-tensão (I-V) dependente da direção do fluxo da corrente, em razão da anisotropia estrutural do fosforeno, no qual as moléculas adsorvidas atuam como doadores ou receptores de cargas. Estudos relacionados mostram^[11, 14, 54, 55] alterações sensíveis e elevada seletividade, à medida que diferentes adsorbatos induzem diferentes alterações na corrente, sendo portanto, o fosforeno um excelente candidato para aplicações de sensoriamento de alto desempenho, sendo possível inclusive a detecção de uma molécula individual^[11].

Na Figura 8, tem-se as curvas I-V para a monocamada de fosforeno puro e após adsorção física¹ de uma molécula de NH_3 , ao longo das direções *armchair* e *zigzag*. Nota-se que, a presença do NH_3 leva a uma redução da corrente na direção *armchair* para uma mesma tensão de polarização aplicada, sinalizando um aumento de resistência do sistema combinado. Ao longo da direção *zigzag*, a curva I-V é similar a obtida na direção *armchair* mas cerca de duas ordens de grandeza menor que a mesma^[11], consequência da alta anisotropia das propriedades de transporte do fosforeno^[26].

Figura 8 – Eletrodos esquerdo e direito semi-infinitos (sombreado avermelhado) localizados ao longo da direção (a) *armchair* e (b) *zigzag* em contato com a região central de monocamada de fosforeno funcionalizada com NH_3 por fisissorção. Curvas I-V ao longo das duas direções, (c) *armchair* e (d) *zigzag* para o fosforeno puro e funcionalizado.

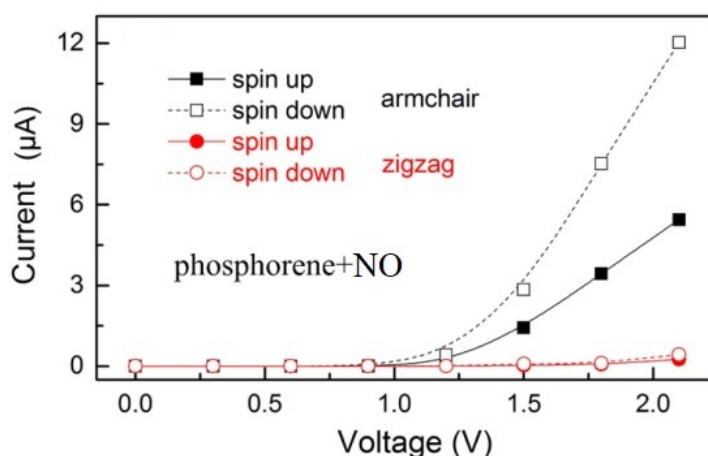


Fonte: Adaptado de KOU, L. et. al., 2014^[11].

¹ Adsorção física, fisissorção, é um processo no qual as moléculas do adsorvente e do adsorvato interagem por interações de van der Waals, que apesar de serem interações de longo alcance, são fracas e não formam ligações químicas, contrário a quimissorção.

No caso da adsorção de moléculas paramagnéticas, há uma corrente polarizada por *spin*. Na Figura 9, tem-se como exemplo a curva I-V consequente da adsorção do NO. Em comparação com o perfil de I-V do fosforeno puro, há um aumento na corrente para uma mesma tensão de polarização aplicada^[11].

Figura 9 – Para as mesmas configurações ilustradas na Figura 8, a curva I-V ao longo das duas direções para o fosforeno funcionalizado com NO.



Fonte: Adaptado de KOU, L. et. al., 2014^[11].

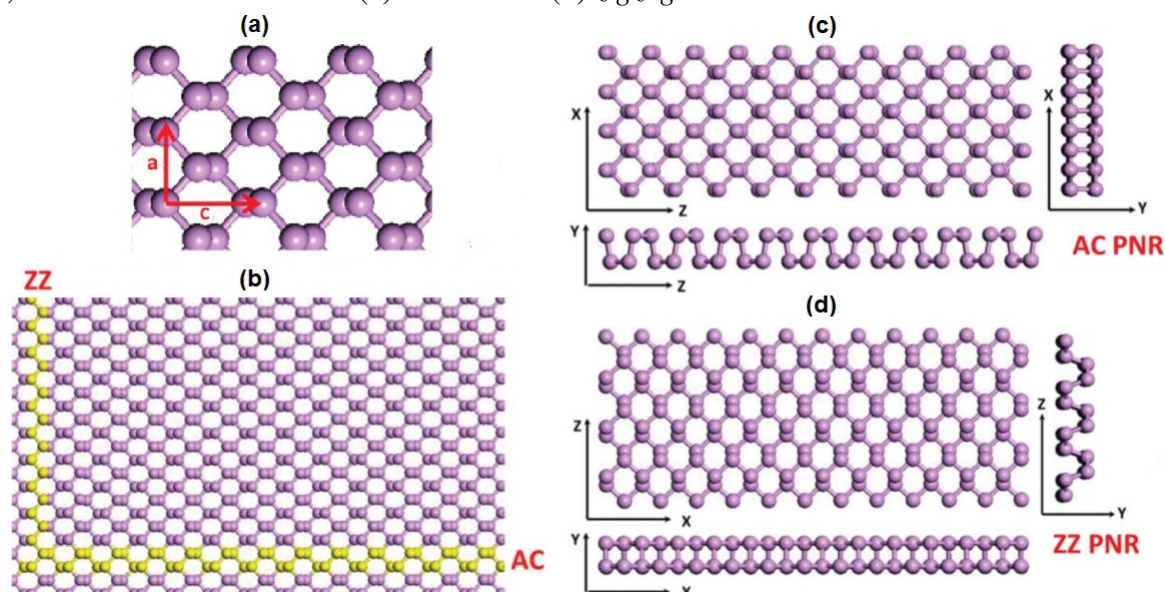
Estudos experimentais realizados por Kuntz et. al.^[56] mostraram que, o BP de poucas camadas exposto ao gás oxigênio O₂ de alta pureza é oxidado mas não o leva a degradação estrutural, sendo possível oxidá-lo seletivamente sobre a superfície e bordas. Na presença de água, danos à integridade física são imediatamente visíveis, atuando principalmente em sítios defeituosos e bordas. Em relação aos efeitos da oxidação na monocamada de BP nas propriedades eletrônicas, segundo resultados teóricos de Wang et. al.^[46], descobriram que se apenas um lado da estrutura for oxidada a banda de *gap* resultante é indireto, enquanto que quando ambos os lados são oxidados leva a uma banda de *gap* direta.

2.3 Nanofitas de Fosforeno

Nanoestruturas quase unidimensionais (1D), como as nanofitas, são as menores estruturas dimensionais que podem proporcionar um transporte eficiente de elétrons e excitações óticas^[57]. Uma nanofita é similar a uma “tira” com largura menor que 100 nm. As PNRs podem ter diferentes geometrias de bordas, dependente da forma como são “cortadas” de uma monocamada de BP, como ilustradas na Figura 10, podendo serem representadas de forma analítica pelos vetores da rede primitiva^[2, 58].

Devido ao aspecto estrutural não-planar do fosforeno, é possível a construção de algumas variantes de PNRs com diferentes geometrias de bordas^[2]. Na Figura 11 há a representação das possíveis terminações de borda após os “recortes” em paralelo à direção *zigzag*. Na

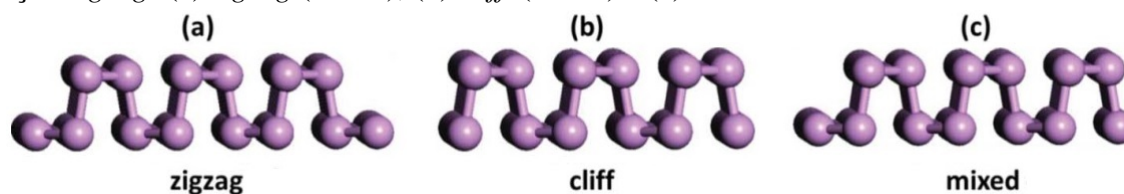
Figura 10 – (a) Vetores da rede primitiva da célula unitária do fosforeno [a, c]. (b) Parte destacada representa PNRs nas direções *zigzag* e *armchair* na monocamada de fosforeno. Vista superior, lateral e frontal das PNRs (c) *armchair* e (d) *zigzag*.



Fonte: Adaptado de SORKIN, V. et. al., 2016^[2].

direção *armchair* (aPNR) a configuração geométrica de bordas abordada ao longo do trabalho é a normal, conforme definição de Marko et. al.^[59].

Figura 11 – Algumas possíveis terminações de bordas para PNRs após os “cortes” ao longo da direção *zigzag*: (a) *zigzag* (zPNR), (b) *cliff* (cPNR) e (c) *mixed*.



Fonte: Adaptado de SORKIN, V. et. al., 2016^[2].

2.3.1 Relaxamento e Reconstrução de Bordas – Estabilidade Estrutural

Após o recorte, nanofitas de monocamada de fosforeno podem sofrer relaxamento e suas bordas podem passar pelo processo de reconstrução, o que leva ao reajuste do comprimento das ligações e dos ângulos de união dos átomos que as compõe^[2].

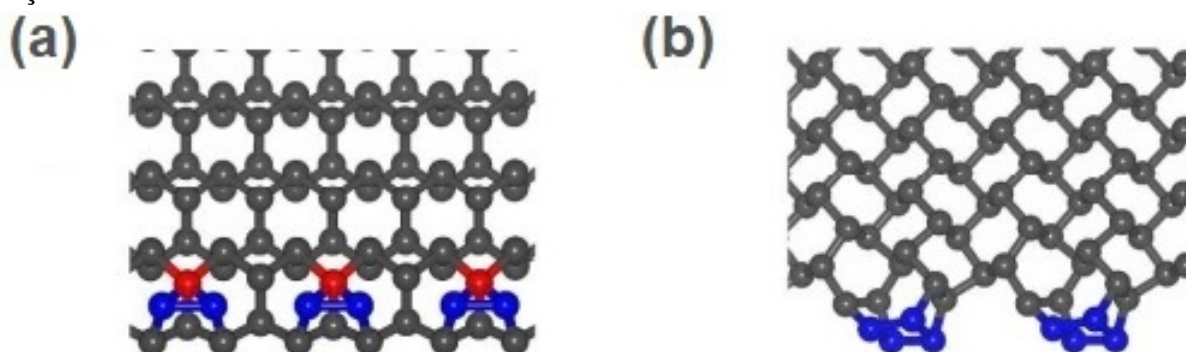
As PNRs experimentam pouco relaxamento estrutural, com exceção dos átomos mais próximos das bordas. As nanofitas de borda *armchair* sofrem uma modificação menor no processo de relaxamento em comparação as bordas de nanofitas recortadas ao longo da direção *zigzag*. Em oposição a frase anterior em comparação as bordas *armchair*, para a configuração de bordas zPNR, as nanofitas sofrem pouco relaxamento estrutural mas são sensíveis à distorção de Peierls^{2[5]}.

²A distorção de Peierls é uma distorção da rede periódica de um cristal unidimensional (1D), ocasionado pela

Investigações teóricas com respeito à energia de formação mostraram que as aPNRs e zPNRs são energeticamente menos favoráveis do que a monocamada de BP, e que as zPNRs são energeticamente mais favoráveis que as aPNRs. Uma estabilidade relativamente maior é apresentada quanto maior for a largura das PNRs, levando a uma menor energia de formação^[5].

Liang et. al.^[25] realizaram um estudo teórico da monocamada de fosforeno e possíveis reconstruções de bordas via DFT. Como a presença de ligações pendentes nas bordas podem tornar o sistema instável, consideraram uma possível reconstrução de bordas para aPNR e cPNR em uma supercélula duplicada. Conforme seus resultados teóricos, uma possível reconstrução de bordas para cPNR leva alguns átomos de fósforo próximos à borda a formarem cinco ligações covalentes enquanto os demais átomos mantêm três ligações (Figura 12(a)). Para o caso da aPNR, a reconstrução encontrada é energeticamente menos favorável (Figura 12(b))^[25].

Figura 12 – (a) Bordas de cPNR reconstruídas. Em vermelho, átomo de fósforo com cinco ligações covalentes. (b) Bordas aPNR reconstruídas. Em azul, átomos de fósforo envolvidos na saturação das bordas.



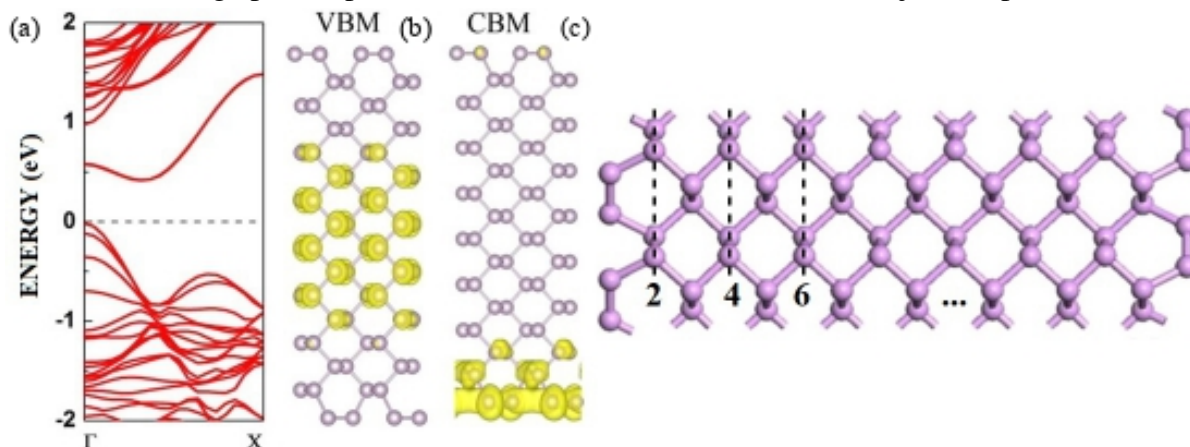
Fonte: Adaptado de LIANG, L. et. al., 2014^[25].

2.3.2 Estrutura Eletrônica e Propriedades

As configurações de bordas e a largura governam as propriedades eletrônicas fundamentais das nanofitas^[5]. As aPNRs são semicondutoras, de *gap* indireto, cujo valor diminui com o aumento da largura devido a minimização da intensidade de interação entre as duas bordas. O máximo da banda de valência (*valence band maximum* – VBM) é contribuído pelos átomos de P da região central da nanofita, enquanto que, o mínimo da banda de condução (*conduction band minimum* – CBM) é contribuído pelos átomos de P das bordas. Na Figura 13 tem-se a estrutura de bandas calculadas via DFT para aPNR de 16 linhas e a distribuição de densidade de carga parcial para VBM e CBM. Os estados de bordas são quase degenerados para aPNR menor que 14 linhas e degenerados quando contrário^[5, 7].

Nanofitas de fosforeno recortadas ao longo da direção *zigzag*, independentemente de sua terminação nas bordas, apresentam comportamento metálico. Na Figura 14(a) tem-se oscilação dos íons da rede, de modo que a ordem perfeita do cristal 1D é quebrada.

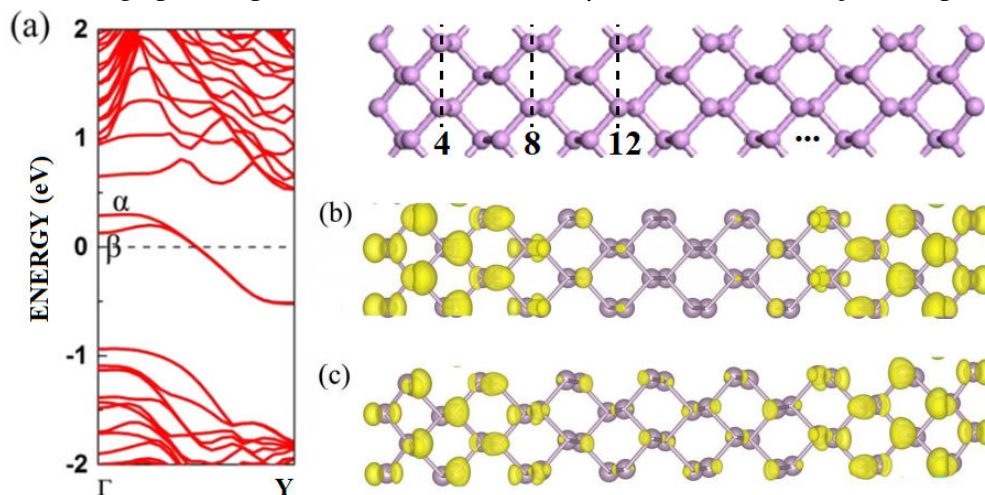
Figura 13 – (a) Estrutura de bandas calculadas via DFT para aPNR de 16 linhas e distribuição de densidade de carga parcial para (b) VBM e (c) CBM. Nível de Fermi ajustado para 0 eV.



Fonte: Adaptado de GUO, H. et. al., 2014^[7].

a estrutura de bandas para a zPNR de 32 linhas calculadas via DFT. As bandas α e β , que conferem o aspecto metálico da estrutura, derivam dos átomos de P próximos às bordas, como ilustrado nas Figuras 14(b) e 14(c) para as respectivas bandas. A diferença entre as bandas próximo ao ponto Γ se dá pela pequena contribuição dos átomos centrais para a banda β , o que não acontece para o caso da banda α . Essa diferença torna-se menos significativa à medida que a largura de zPNR aumenta^[7].

Figura 14 – Estrutura de bandas calculadas via DFT para zPNR de 32 linhas e distribuição de densidade de carga parcial para as bandas (b) α e (c) β . Nível de Fermi ajustado para 0 eV.



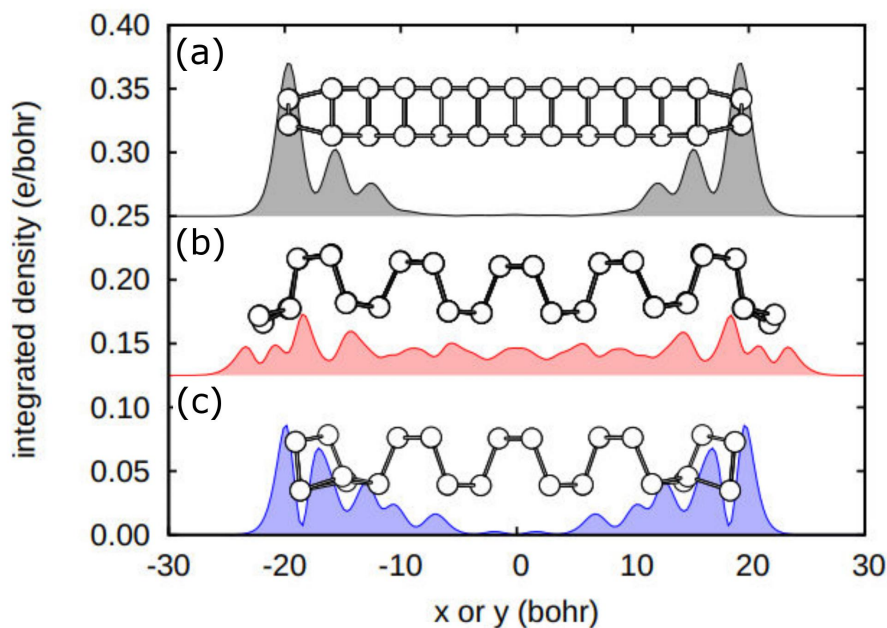
Fonte: Adaptado de GUO, H. et. al., 2014^[7].

As zPNRs com distorção de Peierls e duplicação da célula unitária (zPNRs-DP) tem como resultado uma pequena abertura entre os estados ocupados e estados desocupados, de alguns décimos de elétron-volts, tornando-o semicondutor. Como a energia de distorção é muito pequena, menor que 40 meV segundo Carvalho et. al.^[5], é esperado a visualização desse comportamento apenas a baixas temperaturas, sendo suscetível a possíveis defeitos nas bordas ou

mesmo tornando-se metálicas a altas temperaturas^[5]. Para as cPNR reconstruídas com duplicação da célula unitária (cPNR-R) podem também apresentar características semicondutoras, com larga banda de *gap*, maior que 1.0 eV, e serem estruturalmente mais estáveis^[5, 25].

As aPNR, zPNR-DP e cPNR-R são estruturas semicondutoras devido as estados de borda que leva a formação da banda de *gap*. Para as aPNRs os estados de borda decaem exponencialmente com a distância até a borda, enquanto que, para zPNRs, tendem ao estado do *bulk* do BP, sendo caracterizado melhor como um estado suavemente confinado. Os estados de borda das cPNRs decaem menos rapidamente em comparação às aPNRs, sendo menos localizadas nos átomos de P das bordas^[5, 60]. Na Figura 15 é possível visualizar a densidade de probabilidade dos estados de borda para cada uma das nanofitas.

Figura 15 – Perfil da densidade de probabilidade dos estados de borda – (a) o estado mais baixo desocupado de aPNR e o estado mais alto ocupado de (b) zPNR-DP e (c) cPNR-R. Funções de ondas intergradadas sobre as direções perpendiculares. Cálculos via DFT.

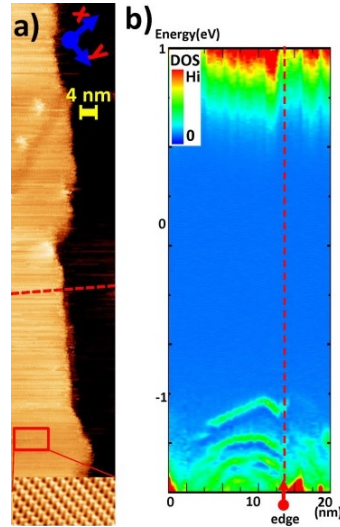


Fonte: CARVALHO, A. et. al., 2014^[5].

Estudos experimentais das propriedades das bordas do fosforeno realizados por Liang et. al.^[25], levaram à observação de bordas de configuração $[a,c] = [1,3]$ (Figura 16(a)). Várias medidas corrente-voltagem foram efetuadas ao longo da direção x em toda a extensão da borda. Na Figura 16(b) tem-se a ilustração por cores dessas medições. A funcionalização das bordas, passivação, podem reconfigurar as propriedades eletrônicas das PNR puras. Segundo Peng et. al.^[61], as VBM e CBM das PNR passivadas por H, F, Cl e $-OH$ tem contribuição principal dos átomos de P mais internos e um quantitativo desprezível por parte das bordas. Todos levam a uma configuração de *gap* direto. Para a passivação com o oxigênio, as nanofitas passam a exibir estados de borda dentro da banda de *gap* para as aPNRs e comportamento

metálico para as zPNRs^[61].

Figura 16 – (a) Imagem topográfica de uma borda de fosforeno de configuração [a,c] = [1,3] obtida via microscópio de corrente de tunelamento. (b) Painel em cores das medições de dI/dV (conforme distância relativa considerada) ao longo da direção x em toda a extensão da borda.



Fonte: Adaptado de LIANG, L. et. al., 2014^[25].

3 MODELOS TEÓRICOS E MÉTODOS COMPUTACIONAIS

A modelagem quântica *ab initio*, baseada na abordagem *bottom-up*, consiste do uso de modelos matemáticos para previsões e caracterização de possíveis propriedades de materiais sem dependência alguma de parâmetros empíricos^[62].

A DFT é uma abordagem *ab initio* amplamente utilizada para diversos problemas de modelagem de materiais – parte do Hamiltoniano exato e de algumas constantes físicas fundamentais e algumas aproximações para obter informações precisas do sistema em termos de sua densidade de probabilidade eletrônica^[63].

Diversos estudos sobre o fósforo negro, monocamadas de fosforeno e nanoestruturas derivadas – heteroestruturas, fulerenos, nanotubos e nanofitas – tem sido desenvolvidos com base na DFT, levando a resultados bastantes satisfatórios nas investigações de suas propriedades e respostas a possíveis aplicações tecnológicas^[1, 2, 5, 11, 15, 22, 23, 25, 26, 42, 44, 46, 64]. Juntamente com variadas técnicas experimentais, a DFT possibilitou uma compreensão mais detalhada e realista desses materiais^[12, 23, 25, 65]. Além disso, a DFT é uma ferramenta importante para estudo das alterações de suas propriedades em função de tensão e campo elétrico externo aplicado, deformações e defeitos estruturais, e funcionalização física e química.

Pela eficácia do método, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofitas de fosforeno quimissorvidas com diferentes adátomos com base na DFT. Desta forma, apresentamos a estrutura da DFT e o código computacional aplicado para a obtenção dos resultados.

3.1 Equação de Schrödinger – Sistemas Multieletrônicos

Schrödinger propôs uma descrição matemática para estudo de sistemas quânticos em termos da função de onda, capaz de fornecer a energia associada e sua dependência com a configuração espacial do sistema. No entanto, uma solução exata analítica não é possível para sistemas multieletrônicos. A complexidade em equacionar o acoplamento entre elétrons exige o uso de aproximações^[62, 63].

A razão entre a massa nuclear e a massa do elétron é da ordem de 10^3 e, em um sistema em equilíbrio, pelo teorema da equipartição de energia, a variação das posições dos núcleos são irrelevantes se comparadas ao movimento eletrônico. Desta forma, a suposição da dinâmica eletrônica vinculada a um campo fixo constituído pelos núcleos é satisfatória, possibilitando a aplicação da aproximação de Born-Oppenheimer, o que simplifica o Hamiltoniano do sistema dividindo-o em duas partes – Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e e o Hamiltoniano nuclear

$\hat{H}_{n'}$, e a função de onda do sistema pode ser aproximada para $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \approx \Psi_e(\vec{r}; \vec{R})\Psi_n(\vec{R})$, sendo $\Psi_e(\vec{r}; \vec{R})$ a função de onda eletrônica e $\Psi_n(\vec{R})$ a função de onda nuclear. Este desacoplamento caracteriza uma aproximação adiabática, ou seja, a energia cinética do núcleo não interfere no comportamento eletrônico^[47, 66]. Desta forma, a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}, \vec{R}) \right\} \Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

é reescrita pelo sistema de equações:

$$\hat{H}_e\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}) = \xi(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}; \vec{R}), \quad (3.2)$$

$$\hat{H}_{n'}\Psi_{n'}(\vec{R}) = E\Psi_{n'}(\vec{R}), \quad (3.3)$$

tal que:

$$\hat{H}_e \equiv -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_{n'}} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} - \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right], \quad (3.4)$$

onde os termos representam, respectivamente, a energia cinética eletrônica, a interação eletrostática coulombiana elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, sendo este último uma constante. E:

$$\hat{H}_{n'} \equiv \xi(\vec{R}) - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_{n'}} \frac{1}{m_{n'_i}} \nabla_i^2, \quad (3.5)$$

onde $\xi(\vec{R})$, a energia associada ao Hamiltoniano eletrônico, é, também, o potencial do Hamiltoniano nuclear e o termo seguinte está relacionado ao movimento roto-vibracional dos núcleos cuja energia associada é desprezível se comparada à energia associada de cada um dos termos que compõe \hat{H}_e .

A partir destas considerações, solucionar a equação de Schrödinger se resume em solucionar a Equação (3.2). No entanto, tal simplificação não é suficientemente satisfatória. Para um sistema multieletrônico de N_e elétrons, a função de onda eletrônica associada possui $3N_e$ graus de liberdade espaciais. Pelo quantitativo de variáveis, o custo computacional é elevado e a análise estrutural, comprometida, e uma das maneiras de simplificar tal ponto consiste da redução destas^[47].

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

O atual modelo da DFT parte de dois teoremas matemáticos fundamentais de Hohenberg e Kohn e da derivação de um conjunto de equações de Kohn e Sham^[47].

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que “a energia do estado funda-

mental da equação de Schrödinger é um funcional único da densidade eletrônica”. Portanto, é possível solucionar a equação de Schrödinger para um sistema multieletrônico encontrando uma função de apenas três coordenadas espaciais, a densidade eletrônica, e, a partir desta, obter informações sobre os observáveis relevantes desse estado do sistema, assim como a correspondente função de onda, ou seja, a função de onda é também um funcional único da densidade^[47, 63, 66]:

$$\Psi\left(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}\right) = \psi_1(\vec{r}) \cdots \psi_{N_e}(\vec{r}) \rightarrow \rho_e(\vec{r}; \vec{R}),$$

$$\rho_e(\vec{r}; \vec{R}) = \int \cdots \int \Psi^* \Psi d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_{N_e}.$$

A eficácia da aplicabilidade deste teorema se dá pela redução da dimensionalidade do problema, de $3N_e$ para apenas três variáveis espaciais. No entanto, o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn apenas garante a existência do funcional da densidade eletrônica como solução da equação de Schrödinger – nada diz a respeito de sua descrição. Uma propriedade importante do funcional é definida pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn – *a densidade eletrônica que minimiza a energia total do funcional é a densidade eletrônica real correspondente à solução completa da equação de Schrödinger*. Logo, através do princípio variacional, a densidade eletrônica pode ser ajustada de forma a minimizar a energia do funcional^[47, 63, 66].

Para tanto, Kohn e Sham desenvolveram um método para calcular a densidade eletrônica para o estado fundamental, $\rho_e^o(\vec{r})$, sendo que:

$$\rho_e^o(\vec{r}; \vec{R}) = \sum_{i=1}^{N_e} \eta_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad 0 \leq \eta_i \leq 1, \quad (3.6)$$

onde $\psi_i(\vec{r})$ são orbitais naturais e η_i a ocupação efetiva, tal que $\eta_i = 1$ indica um orbital ocupado e $\eta_i = 0$ um orbital desocupado.

O método de Kohn e Sham, inicialmente, propõe um sistema de referência fictício, no qual os elétrons não interagem e estejam submetidos a um potencial efetivo, chamado potencial de Kohn-Sham, $V^{KS}(\vec{r})$, o qual, necessariamente, deverá ser igual à energia potencial do sistema real. Isso implica que a densidade eletrônica do sistema fictício será a mesma da densidade eletrônica do sistema real, consequência direta do primeiro teorema de Hohenberg-Kohn^[47, 62]. Assim sendo, a ocupação efetiva η_i de cada orbital só poderá assumir os valores 0 ou 1 e, portanto:

$$\rho_e^o(\vec{r}; \vec{R}) \approx \sum_{i=1}^{N_e} |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (3.7)$$

onde $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ são funções orbitais de Kohn-Sham a serem determinadas.

Ao expressar a energia total do sistema como funcional da densidade eletrônica, a

Equação (3.2) pode ser reescrita como:

$$\xi[\rho_e(\vec{r}); \vec{R}] = T_e[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] + V_{e,e}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] + V_{e,n'}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] + V_{n',n'}(\vec{R}) . \quad (3.8)$$

Contudo, em um sistema real os elétrons interagem e os efeitos estritamente quânticos devem ser levados em conta. Deste modo, para melhor tratamento matemático, o termo da energia cinética e o termo do potencial elétron-elétron devem ser redefinidos para três termos – energia de um sistema eletrônico não-interagente $T'_e[\rho_e(\vec{r})]$, energia potencial de interação repulsiva puramente clássica entre elétrons $V'_{e,e}[\rho_e(\vec{r})]$, e energia potencial relacionada aos efeitos de troca e correlação de *spin* E_{XC} , sendo também um funcional único da densidade $E_{XC} = E_{XC}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})]$, assegurado pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn^[47, 66]. Então

$$\xi[\rho_e(\vec{r}); \vec{R}] = T'_e[\rho_e(\vec{r})] + V'_{e,e}[\rho_e(\vec{r})] + E_{XC}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] + V_{e,n'}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] + V_{n',n'}(\vec{R}) . \quad (3.9)$$

A energia de um sistema eletrônico não-interagente $T'_e[\rho_e(\vec{r})]$ é dado por:

$$T'_e[\rho_e(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{KS}(\vec{r}) | \nabla^2 | \psi_i^{KS}(\vec{r}) \rangle . \quad (3.10)$$

A propriedade definida pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn mostra o princípio variacional como caminho para determinar a densidade eletrônica, de modo que:

$$\delta \xi[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] = 0 \Leftrightarrow \rho_e(\vec{r}; \vec{R}) = \rho_e^o(\vec{r}; \vec{R}) , \quad (3.11)$$

assim, preservando o vínculo com quantitativo de elétrons constante igual a N_e :

$$\int \rho_e(\vec{r}; \vec{R}) d\vec{r} = \int \sum_{i=1}^{N_e} \eta_i |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 d\vec{r}_i = N_e , \quad (3.12)$$

tem-se:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{\delta V'_{e,e}[\rho_e(\vec{r})]}{\delta \rho_e(\vec{r})} + \frac{\delta E_{XC}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})]}{\delta \rho_e(\vec{r})} + \frac{\delta V_{e,n'}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})]}{\delta \rho_e(\vec{r})} \right] \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}) , \quad (3.13)$$

ou, resumidamente:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i^{KS}(\vec{r}) \right] \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \psi_i^{KS}(\vec{r}) , \quad (3.14)$$

onde $V_i^{KS}(\vec{r})$ potencial de Kohn-Sham para um único elétron e ε_i^{KS} a energia correspondente. Os autovalores ε_i^{KS} constituem apenas um aparato matemático cujas auto-funções fornecem a densidade eletrônica exata do sistema.

A Equação (3.14) é conhecida como a equação de Kohn-Sham e tem a forma da

equação de Schrödinger de partícula independente. Solucioná-la consiste em determinar V^{KS} para então obter $\{\psi_i^{\text{KS}}(\vec{r})\}$, os quais define a densidade eletrônica $\rho_e(\vec{r}; \vec{R})$ e, por fim, conhecer a energia do estado fundamental E^o . Mas, V^{KS} depende de $\rho_e(\vec{r}; \vec{R})$. Em síntese, a solução para a equação de Kohn-Sham se dá de forma autoconsistente até atingir uma convergência pré-estabelecida^[47, 62] Ilustrativamente:

$$\rho_e^{(i)}(\vec{r}; \vec{R}) \rightarrow V^{\text{KS}}(\vec{r}) \rightarrow \{\psi_i^{\text{KS}}(\vec{r})\} \rightarrow \rho_e^{(i+1)}(\vec{r}; \vec{R}) \rightarrow \begin{cases} \text{se } \rho_e^{(i)}(\vec{r}; \vec{R}) \approx \rho_e^{(i+1)}(\vec{r}; \vec{R}) \rightarrow E^o, \langle \hat{O}(\vec{r}) \rangle \\ \text{caso contrário} \rightarrow V^{\text{KS}}(\vec{r}) \end{cases}$$

onde $\hat{O}(\vec{r})$ é um operador correspondente a um observável físico qualquer.

3.2.1 Efeitos de Troca e Correlação Eletrônica

O desconhecimento da descrição matemática do termo $E_{\text{XC}}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})]$ leva a necessidade de aplicar alguma aproximação. Sabe-se que, para um sistema onde os elétrons se movimentam em um campo uniforme de cargas positivas, constituindo-se um gás de elétrons uniforme, o potencial de troca e correlação de *spin* é conhecido^[66]. Pode-se, então, definir que o potencial de troca e correlação de *spin* de um sistema multieletrônico real em cada posição seja o potencial conhecido de troca e correlação de *spin* do gás eletrônico de densidade uniforme observado naquela posição. Essa definição consiste em uma aproximação de densidade local (LDA). Para sistemas cuja densidade eletrônica varia lentamente em função do espaço é uma aproximação satisfatória^[47].

Para sistemas em que os elétrons estão altamente correlacionados, a densidade eletrônica não é uniforme e apresenta significativa variação em função do espaço. Uma outra aproximação que consiste em mapear a variabilidade da distribuição eletrônica é a aproximação do gradiente generalizado (GGA)^[47, 63]:

$$E_{\text{XC}}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] \approx E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})] = \int f(\rho_e(\vec{r}; \vec{R}), \nabla \rho_e(\vec{r}; \vec{R})) d\vec{r}. \quad (3.15)$$

Existem várias propostas para o funcional $E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho_e(\vec{r}; \vec{R})]$, os quais diferem apenas pelo modo da elaboração matemática de $f(\rho_e(\vec{r}; \vec{R}), \nabla \rho_e(\vec{r}; \vec{R}))$ ^[63]. O utilizado ao longo do trabalho faz uso do funcional baseado nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof (PBE), Perdew et. al.^[67].

3.3 Teorema de Bloch e *k-Points*

Muitos sistemas multieletrônicos apresentam periodicidade consequente da ocupação regular de íons que o constituem. O potencial de interação elétron-elétron é muito menor que o potencial de interação elétron-núcleo. Portanto, pode-se dizer que um elétron “sente” um

potencial $U(\vec{r})$, tal que:

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r} + \vec{\mathcal{R}}), \quad (3.16)$$

onde $\vec{\mathcal{R}}$ é o vetor de translação da rede do sistema periódico.

Impondo a condição de contorno periódica para o potencial da equação de Kohn-Sham (Equação 3.14):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i^{\text{KS}}(\vec{r}) \right] \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_i^{\text{KS}}(\vec{r} + \vec{\mathcal{R}}) \right] \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) = \varepsilon_i^{\text{KS}} \psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}), \quad (3.17)$$

tem-se como solução:

$$\psi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) = \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (3.18)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda confinado à primeira zona de Brillouin e $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{\mathcal{R}})$ devido a periodicidade. Tal solução constitui o teorema de Bloch^[68]. A função $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ pode ser expandida por uma base em termos de um conjunto discreto de ondas planas:

$$u_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{r}), \quad (3.19)$$

onde \vec{G} é o vetor do espaço recíproco. Assim, a Equação 3.18 fica:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}]. \quad (3.20)$$

Os termos do somatório da Equação 3.20 são soluções da equação de Schrödinger de partícula livre cuja energia correspondente é:

$$E_{\vec{G}} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2. \quad (3.21)$$

Conforme a Equação 3.20, para um único ponto na zona de Brillouin, a expansão se dá sobre um número infinito de valores possíveis para \vec{G} . No entanto, os coeficientes $c_{\vec{k}+\vec{G}}$ para as ondas planas com pequenas energias cinéticas são de maior relevância, no caso, os elétrons da camada de valência, que participam ativamente das ligações químicas determinando as propriedades eletrônicas do sistema^[47, 68]. Assim sendo, podemos estabelecer que:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{|\vec{k}+\vec{G}| < G_{\text{cut}}} c_{\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}], \quad (3.22)$$

tal que G_{cut} é definido por:

$$E_{\text{cut}} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{\text{cut}}^2, \quad (3.23)$$

em que E_{cut} é dita energia de corte. É importante que esta energia possa viabilizar a convergência da energia total do sistema de modo a aproximar-se do valor real dentro de uma tolerância

satisfatória^[47].

Matematicamente, para o tratamento de alguma propriedades físicas do sistema, a abordagem em torno do vetor \vec{k} é mais simples em comparação ao vetor do espaço real correspondente \vec{r} pois, o estudo de integrais da forma:

$$g = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} g(\vec{k}) d\vec{k}, \quad (3.24)$$

podem ser reduzidas especificando a quantidade de k pontos a serem utilizadas em cada direção do espaço recíproco $m \times n \times p$ (k -points de amostragem de Monkhorst-Pack), de modo a obter g (quase) independente do número de k -points, o que minimiza a extensão do processo de solução do problema sem alteração considerável no resultado final^[47, 68].

3.4 Pseudopotencial

O potencial de interação elétron-núcleo decai muito lentamente e a aplicação de uma base em termos de um conjunto discreto de ondas planas se torna computacionalmente inviável para variados sistemas multieletrônicos, uma vez que, para elétrons centrais fortemente ligados um número elevado de ondas planas é necessário para expandir as respectivas funções de onda^[69]. No entanto, são os elétrons de valência, menos fortemente ligados, que possuem relevância na determinação das propriedades físicas. Desta forma, os elétrons centrais e o núcleo podem ser “congelados”, enquanto que os graus de liberdade dos elétrons de valência são tratados explicitamente na descrição do sistema^[47, 69].

O forte potencial de Coulomb e os elétrons centrais podem, então, serem substituídos por um pseudopotencial mais fraco que atua em um conjunto de pseudofunções de onda $\Psi^{\text{PS}}(\{\vec{r}_i\})$, de forma que, esta última, não apresente nós dentro da região central, menor que o raio de corte $r \leq r_c$, mas de forma a corresponder as propriedades reais do núcleo iônico^[69]. Para $r \geq r_c$:

$$\Psi^{\text{PS}}(\vec{r}) = \Psi^{\text{Real}}(\vec{r}). \quad (3.25)$$

A forma do pseudopotencial define a energia de corte mínima necessária a ser aplicada e independe do ambiente químico inserido (propriedade de transferibilidade). Pseudopotenciais mais eficientes computacionalmente que permitem o uso de um número menor de ondas planas são ditos suaves, e um dos métodos associados a essa configuração é baseado nos trabalhos de Vanderbilt; estes são os pseudopotenciais *ultrasoft* (USPPs)^[47, 69, 70].

Para viabilizar um número significativamente menor de ondas planas necessárias, os USPPs violam a ortogonalidade das funções de ondas e a conservação de carga, mas fazem o uso do problema do autovalor generalizado, com base na diferença das normas, impondo uma restrição de ortogonalidade generalizada, e de um termo adicional, referente a um aumento de

carga localizada na região $r < r_c$, a fim de recuperar a carga eletrônica total^[70].

3.5 Módulo CASTEP

Para desenvolvimento do trabalho, utilizou-se do código computacional CASTEP (*Cambridge Serial Total Energy Package*), baseado na DFT na formulação de Kohn-Sham, o qual utiliza uma base de ondas planas e pseudopotenciais de norma conservada e *ultrasoft* de Vanderbilt^[71].

Por meio deste módulo efetuou-se otimização de geometria das estruturas em estudo pelo algoritmo de de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno¹ – BFGS, o qual parte da matriz hessiana² aplicada em cada processo de minimização eletrônica, alterando os graus de liberdade dos íons e redefinindo a super-célula para uma configuração que possa ser estabelecida a energia mínima (relaxação), dentro da tolerância previamente determinada. Após esse passo, as propriedades estruturais e eletrônicas foram investigadas.

Devido a característica de dimensionalidade reduzida das estruturas, a correção de dipolo foi aplicada no modo auto-consistente a fim de eliminar interações eletrostáticas artificiais entre imagens periódicas, em que o potencial de correção é recalculado em cada etapa do processo autoconsistente segundo método de Neugebauer e Scheffler^[72], também implementado no módulo CASTEP.

3.6 Parâmetros de Entrada

Para relaxamento estrutural e cálculos eletrônicos o método da DFT foi aplicado, conforme implementado no módulo CASTEP. Os efeitos de troca e correlação foram abordados dentro da aproximação do gradiente generalizado na descrição de Perdew-Burke-Erzenhof (GGA-PBE). O pseudopotencial *ultrasoft* foi utilizado, representado no espaço recíproco.

O processo de relaxação da super-célula unitária das estruturas em estudo se dá até que, para cada átomo, a energia, força, pressão e deslocamento sejam menores que $1.0 \cdot 10^{-5}$ eV, 0.03 eV/Å, 0.05 GPa e 0.001 Å, respectivamente.

A estrutura unitária da monocamada de fosforeno foi posicionada no plano xy e separada por pelo menos 15 Å ao longo da direção z das camadas adjacentes. A partir de sua estrutura relaxada, nanofitas nas direções *armchair* e *zigzag*, com diferentes bordas, foram extraídas e posicionadas ao longo da direção x e separadas por pelo menos 15 Å ao longo das direções y e z das nanofitas vizinhas. Esse distanciamento, em conjunto com a correção de dipolo, é necessário para evitar quaisquer interações entre as imagens periódicas. Após relaxação das

¹Desenvolvedores do algoritmo – Charles George Broyden, Roger Fletcher, Donald Goldfarb e David Shanno.

²A matriz Hessiana de uma função “ f ” qualquer de n variáveis é a matriz quadrada de ordem n das derivadas parciais de segunda ordem da função “ f ”, o que descreve a curvatura local da mesma.

nanofitas, em sua proximidade, adátomos foram posicionados em diferentes posições e o novo sistema, otimizado.

Uma energia de corte de 400 eV foi utilizada em todos os cálculos para expandir os estados ocupados pelos elétrons de valência no espaço correspondente a zona de Brillouin (*k-points*). Amostragens utilizadas são apresentadas na Tabela 3. O nível de Fermi foi ajustado para 0 eV. Teste de convergência foi efetuado para determinação de tais valores.

Tabela 3 – Amostragens *k-points* de Monkhorst-Pack utilizados nos cálculos das propriedades para os sistemas de monocamada e nanofitas puras e funcionalizadas (nanofitas de borda *armchair*, aPNR, e nanofitas recortadas ao longo da direção *zigzag*, ZPNR).

Estrutura	Relaxação	Energia e Estrutura de Bandas	Densidade de Estados
Monocamada	4×3×1	16×12×1	20×15×1
aPNR	3×1×1	6×1×1	15×1×1
ZPNR	4×1×1	8×1×1	15×1×1

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Como apresentado no capítulo seguinte, a energia de ligação dos adátomos de Li, O, F e Cl (lítio, oxigênio, flúor e cloro) são muito altas, o que caracteriza uma ligação química com as nanoestruturas de fosforeno em estudo. Sendo assim, as interações de van der Waals não precisam ser consideradas.

4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DAS PNR'S

Neste Capítulo apresentamos as propriedades estruturais e eletrônicas calculadas para as nanofitas de fosforeno – aPNR, zPNR e cPNR – de célula simples, intocada e quando passivadas por hidrogênio. Consideramos as reconstruções de bordas com célula duplicada para aPNR e cPNR e verificamos que a cPNR-R é energeticamente favorável, enquanto que, para a aPNR-R, não resulta no mesmo. Desta forma, estudamos os efeitos na estrutura eletrônica das cPNRs-R funcionalizadas superficialmente por Li, O, F e Cl em concentrações de 1/32, 1/16 e 1/8.

4.1 Estruturas Relaxadas

A estrutura do fosforeno foi obtida a partir do *bulk* de BP. Na Tabela 4 são apresentadas as constantes de rede calculadas, que estão em bom acordo com os valores experimentais e teóricos presentes na literatura¹.

Tabela 4 – Constantes de rede do *bulk* e monocamada do BP.

<i>Bulk</i>	Exp.*	$a = 3.3136(5) \text{ \AA}$	$b = 10.478(1) \text{ \AA}$	$c = 4.3763(5) \text{ \AA}$
	DFT [#]	$a = 3.3070 \text{ \AA}$	$b = 11.2100 \text{ \AA}$	$c = 4.5470 \text{ \AA}$
Monocamada	Exp [◇]	$a = 3.4 \text{ \AA}$	–	$c = 4.4 \text{ \AA}$
	DFT [#]	$a = 3.2435 \text{ \AA}$	–	$c = 4.7151 \text{ \AA}$

Fonte: *BROWN, A. e RUNDQVIST, S., 1965^[21]; ◇LIANG, L. et.al., 2014^[25]; # Autor.

A partir da estrutura de fosforeno relaxada, nanofitas foram obtidas ao longo das direções *armchair* e *zigzag*. Na Tabela 5 são apresentadas o número de linhas atômicas, constantes de rede e largura das nanofitas de célula unitária, otimizadas, que utilizamos ao longo do trabalho.

Tabela 5 – Constantes de rede e largura das PNRs relaxadas.

	Nº de linhas	Célula unitária (Å)	Largura (Å)
aPNR	11	$c = 4.586$	16.943
zPNR	18	$a = 3.243$	19.313
cPNR	16	$a = 3.204$	15.928

Fonte: Elaborada pelo Autor.

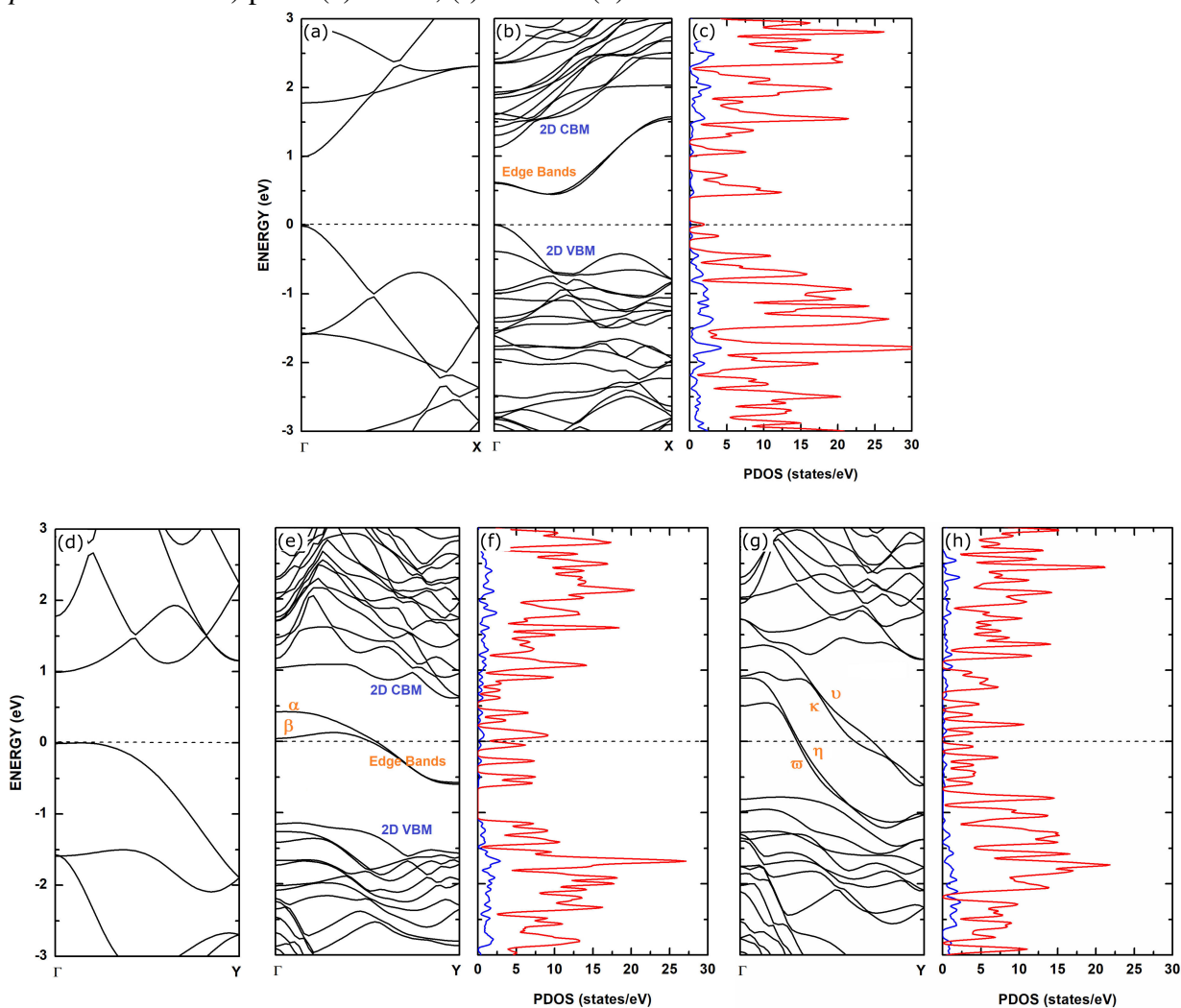
A parte interior das nanofitas sofrem alterações estruturais insignificativas, enquanto que as bordas são reconfiguradas. No caso da aPNR, cada átomo da borda tem uma ligação pedente que, após relaxamento, sofre uma contração em direção ao outro átomo da borda mais

¹Referências^[21, 1, 25].

próximo como forma de compensar a deficiência eletrônica de carga. No caso da zPNR, os átomos da borda deslocam-se perpendicularmente para abaixo do plano da nanofita em ≈ 0.39 Å (Figura 18). O átomo da borda de cPNR tem duas ligações pendentes e aproxima-se do interior da nanofita de modo a se posicionar abaixo do átomo da linha atômica seguinte (Figura 19).

As estruturas de bandas e a densidade de estados parcial (PDOS) para monocamada de BP, aPNR, zPNR e cPNR são ilustradas na Figura 17. Ao contrário da monocamada de BP que é semicondutor de banda de *gap* direta, aPNR é semicondutor de banda de *gap* indireta e as nanofitas obtidas ao longo da direção *zigzag* são condutoras. Para a zPNR há duas bandas que cruzam o nível de Fermi; para cPNR, quatro bandas, o que lhe confere um aspecto metálico mais forte em relação a zPNR. Estes resultados estão em boa concordância com trabalhos já publicados².

Figura 17 – Estrutura de bandas da: monocamada de fosforeno ao longo da direção (a) *armchair* e (d) *zigzag*; estrutura de bandas da (b) aPNR, (e) zPNR e (g) cPNR. PDOS (vermelho - orbital *p* e azul - orbital *s*) para: (c) aPNR, (f) zPNR e (h) cPNR.

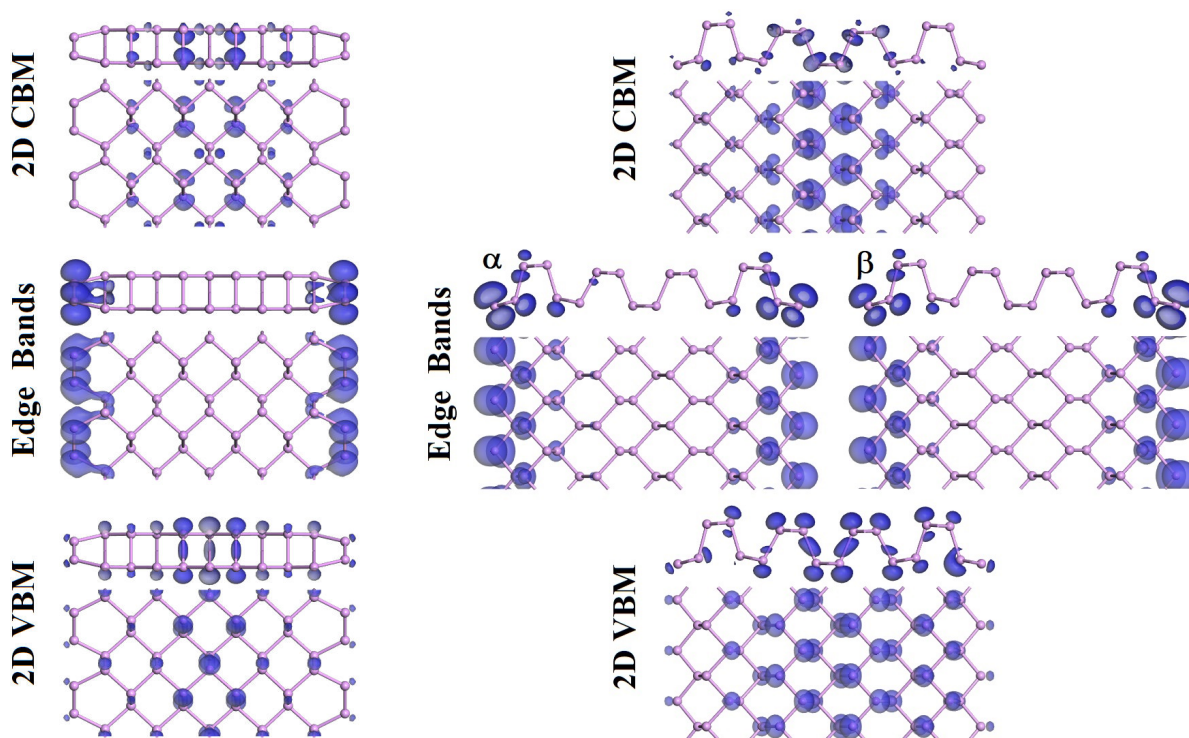


Fonte: Elaborada pelo Autor.

²Referências [5, 73, 4, 28].

A aPNR apresenta estados de borda, os quais as bandas correspondentes a estes estados são quase duplamente degenerados e localizam-se acima do nível de Fermi. As bandas que levam a zPNR e cPNR a serem condutoras também são consequentes dos estados de bordas. O estado de borda mais localizado é da aPNR, seguida de zPNR e cPNR, em ordem. Na Figura 18 é mostrada a distribuição de densidade de carga parcial dos estados de borda e dos estados correspondentes a 2D CBM e 2D VBM de aPNR e zPNR. A diferença dos estados correspondentes as bandas α e β está na diferença da participação dos átomos centrais para a formação desses estados.

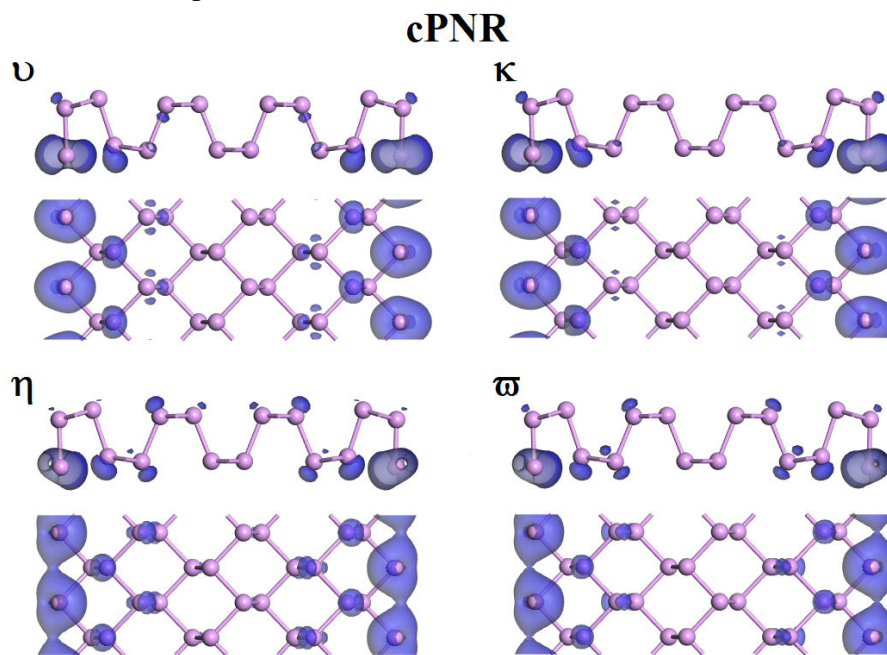
Figura 18 – Distribuição de densidade de carga parcial da aPNR e zPNR dos estados de bordas e dos estados correspondentes a CBM e VBM da monocamada de BP. O valor da isosuperfície é de $0.022 e/\text{bohr}^3$.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Para o caso da cPNR, os estados de borda diferem significativamente em relação a participação dos átomos internos. Na Figura 19 é mostrada a distribuição de densidade de carga parcial dos estados de borda correspondentes as bandas que cruzam o nível de Fermi. A contribuição significativa por parte do átomo da quarta linha em relação ao átomo de borda seria por parte do par solitário de elétrons que tenta compensar as deficiências eletrônicas do átomo da borda.

Figura 19 – Distribuição de densidade de carga parcial da cPNR das bandas que cruzam o nível de Fermi. O valor da isosuperfície é de 0.010 e/bohr^3 .



4.2 Estruturas de Bordas Reconstruídas

Consideramos as reconstruções de borda para as estruturas de aPNR e cPNR, com duplicação de célula propostos por Liang et. al.^[25]. Na Tabela 6 são apresentados os dados estruturais após otimização das estruturas.

Tabela 6 – Constantes de rede, largura e energia de formação das PNRs de bordas reconstruídas.

	Nº de linhas	Célula unitária (Å)	Largura (Å)	Energia de formação em relação a estrutura relaxada (eV/Åcomprimento de borda)
aPNR-R	11	9.021	16.620	0.089
cPNR-R	16	6.479	14.999	-0.163

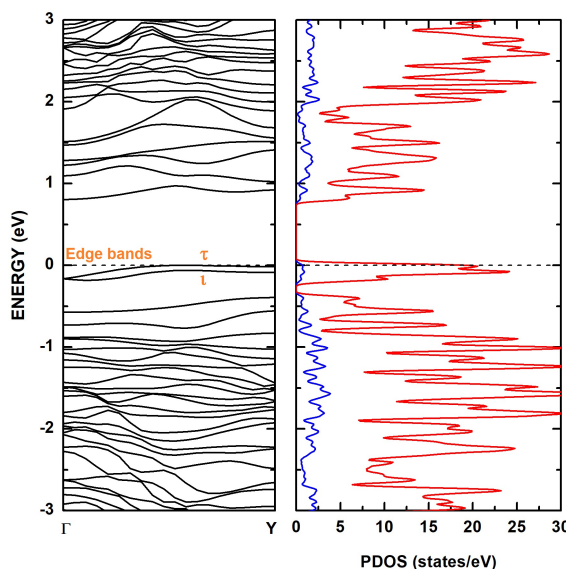
Fonte: Elaborada pelo Autor.

Nota-se que, para a aPNR-R, a energia de formação é maior em relação a sua estrutura relaxada, em torno de 0.089 eV/Å (normalizado por comprimento da borda), não sendo energeticamente favorável essa configuração de reconstrução. Para cPNR-R a energia de formação é reduzida em relação a sua estrutura relaxada, em 0.163 eV/Å (normalizado por comprimento de borda). Segundo Guo et. al.^[71], simulações de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer a temperatura elevada de 600 K e a pressão de 1 atm, mostram que a aPNR apresentam poucas alterações estruturais, enquanto que alguma reconstrução de borda em cPNR pode ser visível.

Segundo Kong et. al.^[9], os pares de elétrons solitários dos átomos de fósforo do BP e estruturas derivadas sofrem uma forte repulsão de Coulomb na direção *armchair*, o que não acontece ao longo da direção *zigzag*. Certamente, por essa razão uma reconstrução de bordas para aPNR não seja favorável, uma vez que seria necessário uma energia adicional para ‘forçar’ uma aproximação entre átomos de fósforo para uma auto-passivação. Provavelmente, em altas temperaturas e pressões elevadas ocorra reconstruções ao longo das bordas para aPNR.

A reconstrução das bordas modifica as propriedades eletrônicas do sistema. A estrutura de bandas e PDOS de cPNR-R são ilustradas na Figura 20. Como a auto-passivação de aPNR não é energeticamente favorável em relação a sua estrutura relaxada, apenas a funcionalização superficial em cPNR-R é considerada na Seção 4.4 para análise de seus efeitos na estrutura eletrônica.

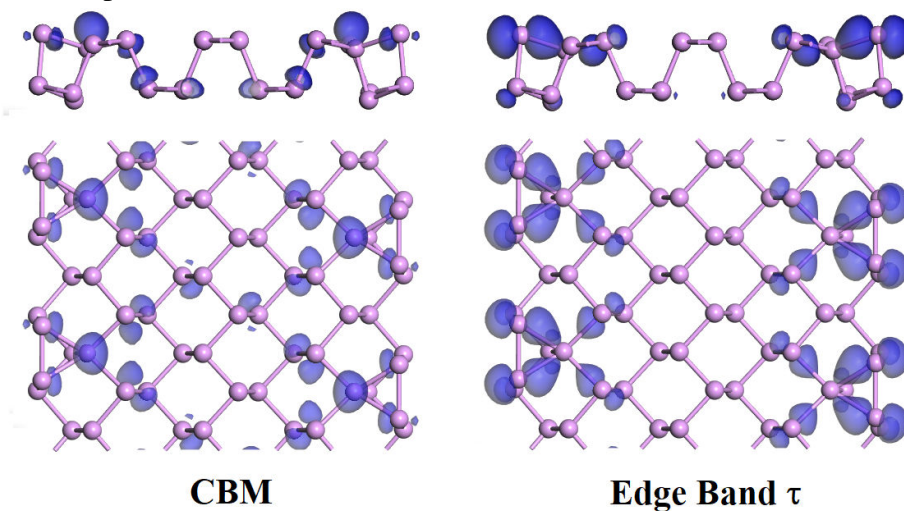
Figura 20 – À esquerda, estrutura de bandas e à direita PDOS (vermelho - orbital *p* e azul - orbital *s*) para a cPNR-R.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os estados de borda das nanofitas após reconstrução são reconfigurados. Para a cPNR-R as bandas correspondentes aos estados de borda são deslocadas para abaixo do nível de Fermi (bandas de borda τ e ι), levando ao aparecimento da banda de *gap*, tornando-se semicondutor. A Figura 21 mostra a distribuição de densidade de carga parcial da cPNR-R para os estados correspondente a CBM e a banda de borda τ . Segundo Carvalho et. al.^[5], as bandas de borda τ e ι tornam-se degeneradas para cPNR-R suficientemente largas (a partir de 20 linhas atômicas).

Figura 21 – Distribuição de densidade de carga parcial da cPNR-R da CBM e do estado de borda τ . O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr^3 .

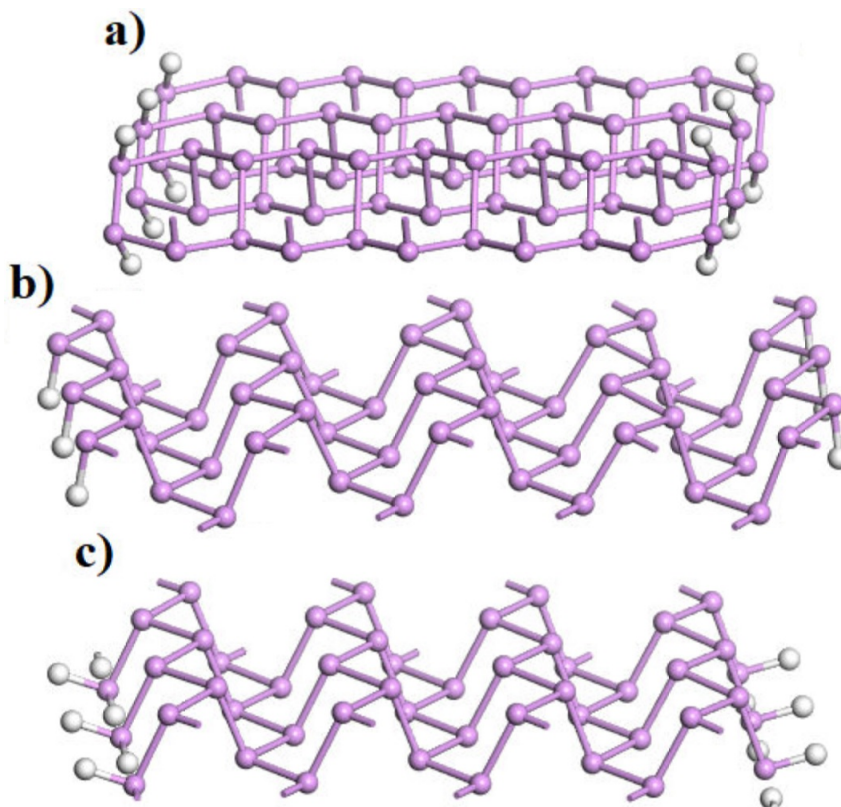


Fonte: Elaborada pelo Autor.

4.3 Efeitos da Passivação por Hidrogênio

A Figura 22 ilustra as estruturas cristalinas de nanofitas hidrogenadas relaxadas obtidas.

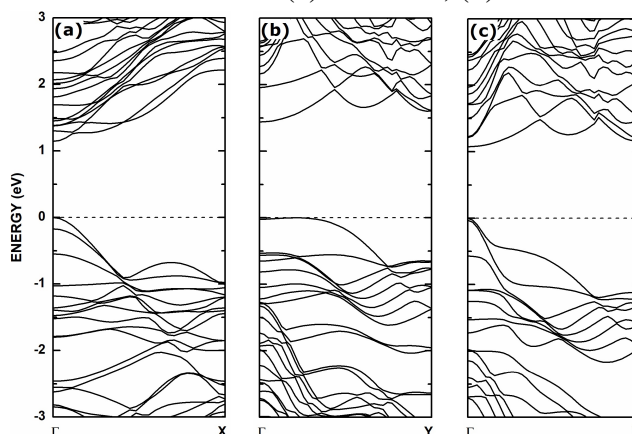
Figura 22 – Estrutura cristalina da (a) aPNR-H, (b) zPNR-H e (c) cPNR-H.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

A passivação das aPNRs, zPNRs e cPNRs com hidrogênio levam a características semicondutoras de banda de *gap* direta, cujas CBM e VBM correspondem aos estados contribuídos pelos átomos de fósforo centrais das PNRs^[5, 25, 61]. As estruturas de bandas para as nanofitas hidrogenadas em estudo são ilustradas na Figura 23. As bandas de bordas desaparecem da região da banda de *gap* para aPNR e em torno do nível de Fermi para zPNR–H e cPNR–H. Nossos resultados estão em conformidade com trabalhos já publicados³.

Figura 23 – Estrutura de bandas da (a) aPNR–H, (b) zPNR–H e (c) cPNR–H.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

4.4 Estruturas de Bordas Reconstruídas Funcionalizadas – Li, O, F, Cl

Utilizamos da nanofita de fosforeno de bordas reconstruídas ilustrada na Figura 21, cPNR-R, para análise dos efeitos da funcionalização superficial na estrutura eletrônica após adsorção de Li, O, F e Cl. Na Tabela 7 são apresentadas as constantes de rede e largura das nanofitas funcionalizadas após relaxação. Os sítios selecionados para posicionar os adátomos foram os sítios preferências, conforme estudos já publicados⁴, e de modo a estarem mais concentrados na parte central da nanofita. A condição periódica é usada ao longo da direção de crescimento da fita, tendo como parte unitária a unidade de cPNR-R.

Tabela 7 – Constantes de rede das cPNRs-R funcionalizadas relaxadas.

	Concentração	Li	O	F	Cl
Célula Unitária (Å)	1/32	6.457	6.488	6.479	6.470
	1/16	6.436	6.515	6.519	6.512
	1/8	6.489	6.573		
Largura (Å)	1/32	14.979	14.986	15.011	14.912
	1/16	15.161	15.006	15.628	15.902
	1/8	15.808	15.136		

Fonte: Elaborada pelo Autor.

³Referências^[5, 25, 61, 73].

⁴Referências^[13, 35, 48].

Na Tabela 8 tem-se a energia de adsorção dos adátomos para cada sistema. Quanto maior for a energia de adsorção, mais forte é a ligação do adátomo a cPNR-R.

Tabela 8 – Energia de adsorção dos adátomos em cada sistema.

Concentração	Li	O	F	Cl
1/32	2.33	5.88	3.02	1.74
1/16	2.29	5.84	3.47	2.00
1/8	2.01	5.73		

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Para examinar a estabilidade relativa das cPNR-Rs funcionalizadas, calculamos a energia de coesão por átomo E_c , dado por:

$$E_c = \frac{m \cdot E_X + n \cdot E_P - E_{X_m P_n}}{m + n}$$

onde m é o número de átomos X adsorvidos, n o número de átomos de P que compõe a estrutura de cPNR-R, E_X e E_P a energia de um único átomo X e P , respectivamente, e $E_{X_m P_n}$ a energia total. As energias de coesão para cada sistema são expressos na Tabela 9. Quanto maior for a energia de coesão, maior a estabilidade do sistema.

Tabela 9: Energia de coesão (eV/átomo) das cPNR-R funcionalizadas.

Concentração	Li	O	F	Cl
1/32	3.99	4.10	4.01	3.97
1/16	3.94	4.15	4.00	3.92
1/8	3.81	4.23		

A discussão destes resultados é apresentada ao longo de cada subseção.

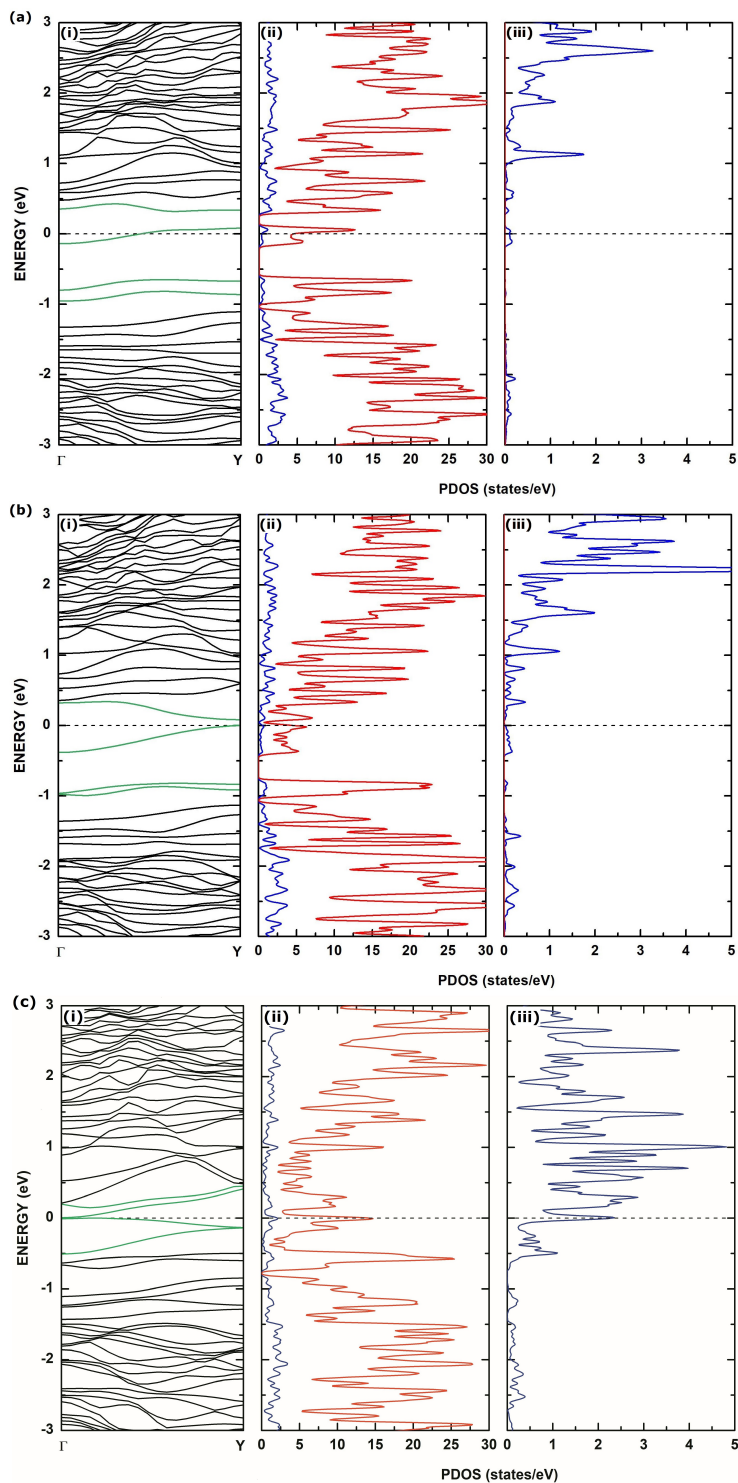
4.4.1 Lítio – Li

Em referência as concentrações estudadas, a adsorção de Li não levou a alterações significativas no aspecto estrutural da cPNR-R. O Li se liga quimicamente a nanofita (Tabela 8), tendo como sítio preferencial o *hollow*.

A Figura 25 ilustra a estrutura de bandas e PDOS para as diferentes concentrações de Li. Nota-se que o sistema torna-se metálico, com o nível de Fermi sendo deslocado para as bandas de condução. O estado que confere o aspecto metálico a uma concentração 1/32 corresponde a contribuição dos átomos de P mais próximos de Li, ou seja, é um estado induzido pelo adátomo. As duas bandas de valência seguintes correspondem as bandas de borda de cPNR-R que tem seus estados modificados, em que cada um localiza-se em apenas uma das bordas. Como para 1/16 a distribuição dos adátomos estão de forma simétrica, a contribuição dos átomos de P segue a mesma simetria. O mesmo acontece para 1/8. O perfil da distribuição de densidade

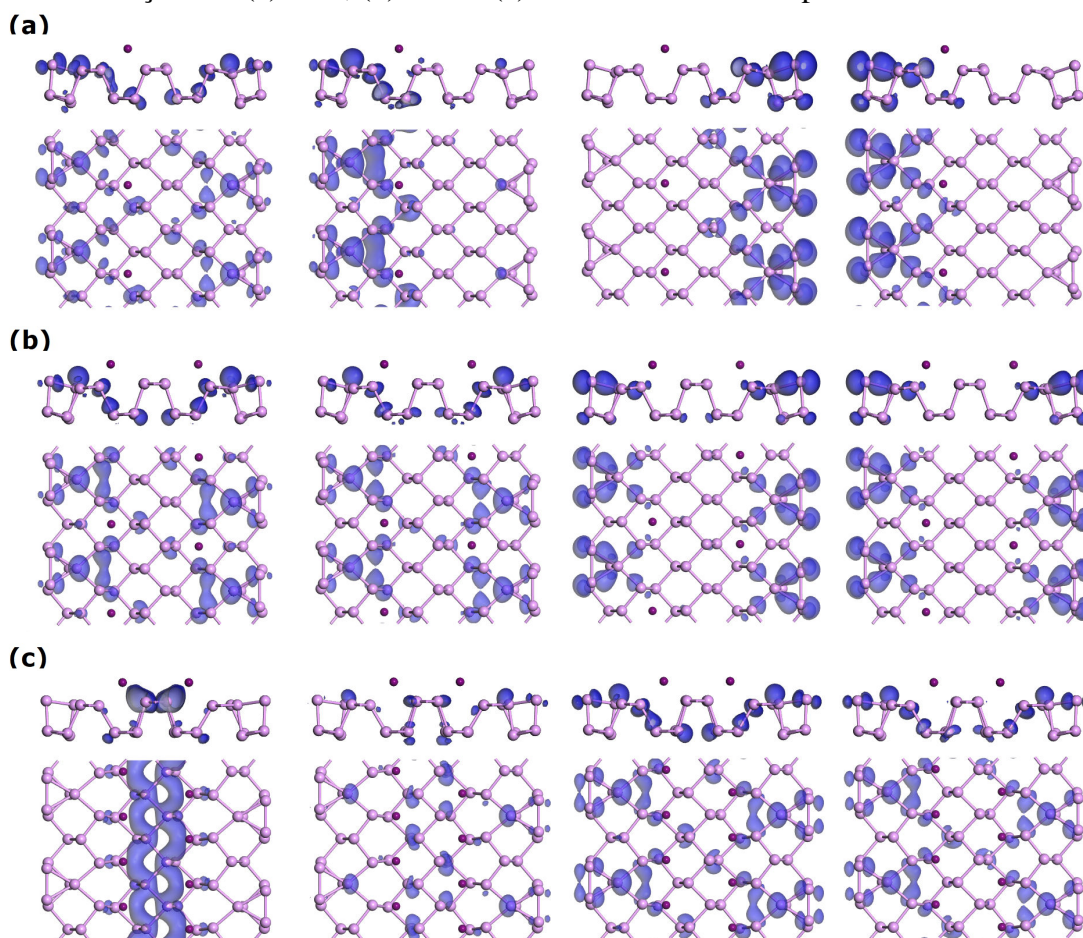
de carga parcial da Li-cPNR-R é ilustrado na Figura 25 para os estados correspondentes as bandas destacadas. A contribuição do Li em torno do nível de Fermi passa a ser significativo a concentrações mais altas como ilustrado para 1/8.

Figura 24 – Para as concentração de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 25) e PDOS (vermelho - orbital p e azul - orbital s) de (ii) P e (iii) Li.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 25 – Distribuição de densidade de carga parcial da Li-cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 24 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr³.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

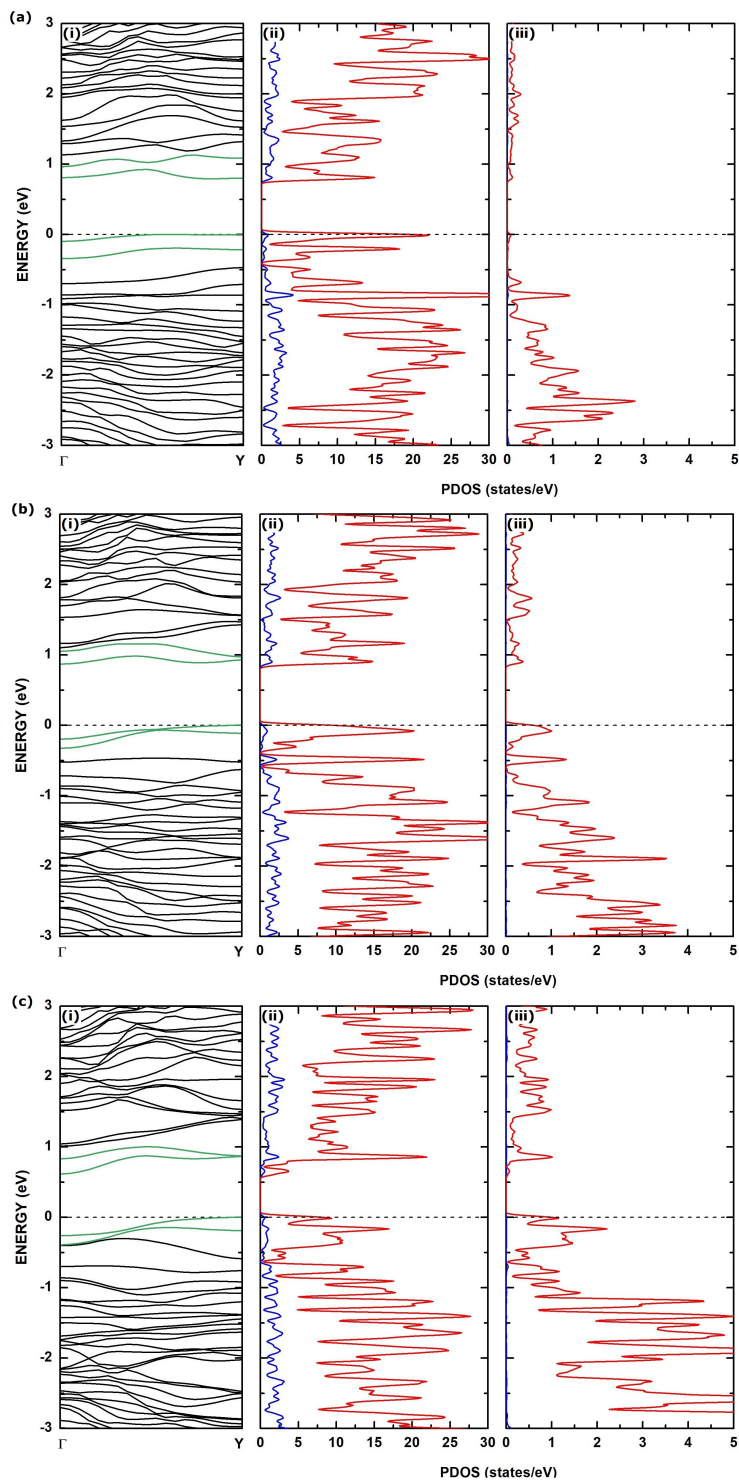
4.4.2 Oxigênio – O

A adsorção do átomo de O em baixas concentrações não leva a alterações significativas na estrutura da nanofita de cPNR-R – nota-se um aumento no comprimento das ligações entre átomos de P de até 0.56%, o que leva à uma pequena expansão estrutural na direção de crescimento e na largura da nanofita. O átomo de O se liga quimicamente a nanofita com elevada energia de adsorção, maior em relação aos outros elementos em estudo. Tendo como sítio preferencial *on-top*, tende a se ligar com os pares de elétrons solitários dos átomos de P.

A Figura 26 mostra a estrutura de bandas de O-cPNR-R e PDOS de P e O, dada diferentes concentrações. As características semicondutoras de cPNR-R são mantidas. A contribuição do átomo de O concentra-se principalmente para a formação das bandas de valência. As bandas de bordas, que tendem a ser degeneradas em cPNR-R largas, podem ter sua degenerescência quebrada e os respectivos estados alterados na presença de O. Para posições adversas do O sobre a nanofita em sítio preferencial, há pequenas flutuações nas bandas de energia,

sendo semelhante entre si sua estrutura eletrônica para mesmas concentrações. As bandas de bordas ainda permanecem abaixo do nível de Fermi. Para concentração de 1/32 seus estados correspondentes tem contribuição por parte de apenas uma das bordas. Pela disposição simétrica dos adátomos a contribuição por parte dos átomos de P em 1/16 e 1/8 seguem a mesma simetria.

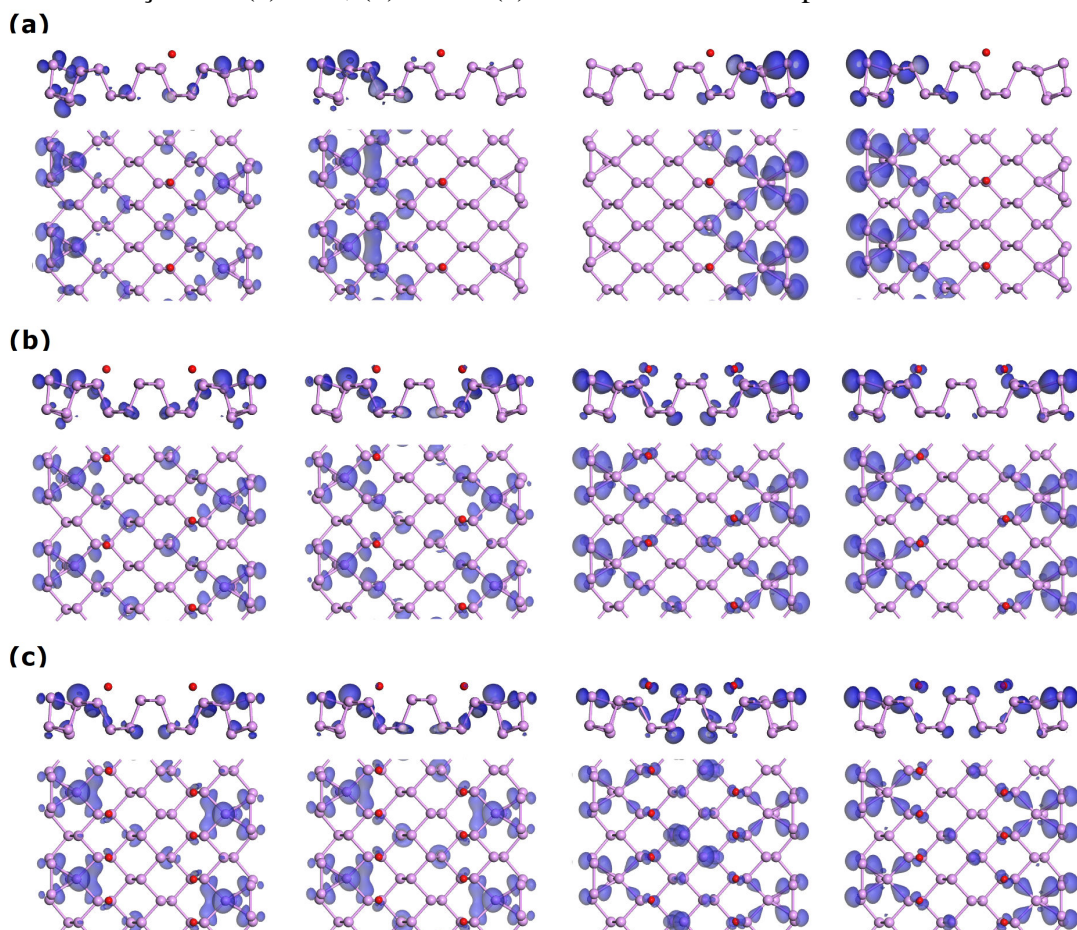
Figura 26 – Para as concentração de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 27) e PDOS (vermelho - orbital p e azul - orbital s) de (ii) P e (iii) O.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

Nessas concentrações nota-se a contribuição também por parte do átomo de O para as bandas de valências próximas do nível de Fermi. A Figura 27 tem-se a ilustração dos respectivos estados.

Figura 27 – Distribuição de densidade de carga parcial da O–cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 26 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32, (b) 1/16 e (c) 1/8. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr³.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

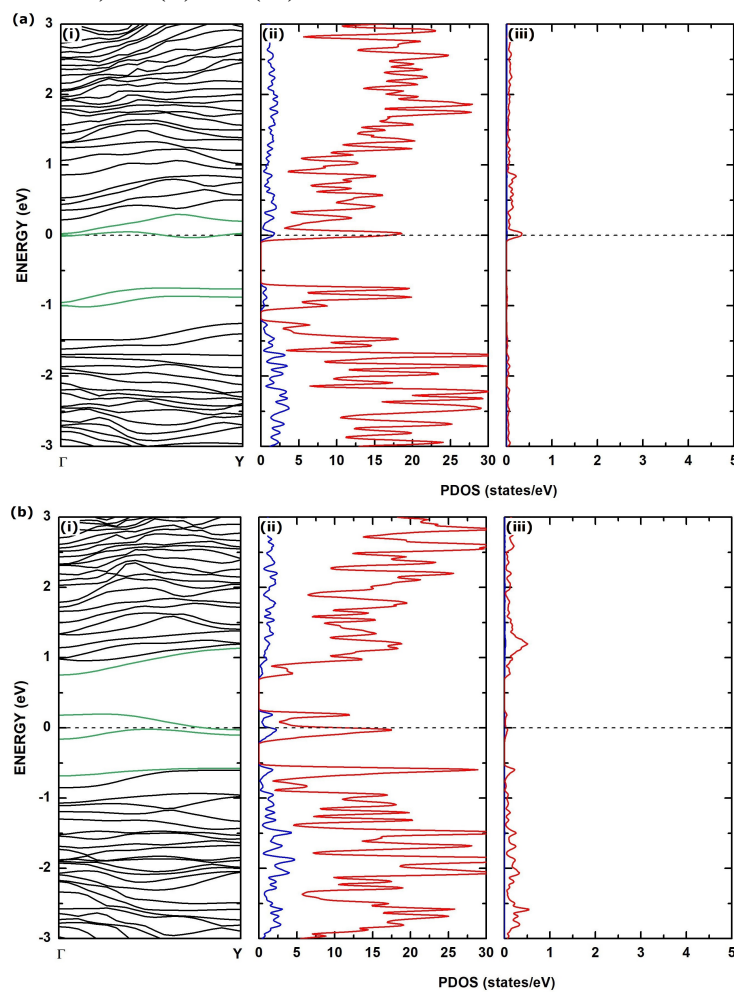
4.4.3 Flúor – F

A baixas concentrações o F não compromete a estrutura da nanofita. Mas como esse elemento se liga a superfície da nanofita a concentrações mais elevadas pode não levar a deformações consideráveis, desde que a ligação do F com os pares de elétrons solitários dos átomos de P favoreça o equilíbrio de cargas, uma vez que o F é monovalente. O flúor se liga fortemente aos átomos de P da cPNR-R (Tabela 8).

A Figura 28 ilustra a estrutura de bandas e PDOS para F–cPNR-R a concentrações de 1/32 e 1/16. A banda que cruza o nível de Fermi para 1/32 é correspondente a um estado de impureza, levemente localizado. Os estados de borda são alterados, em que cada estados tem uma contribuição maior por parte de uma das bordas. Para 1/16, os estados correspondentes as bandas que cruzam o nível de Fermi são contribuídos pelos átomos de P, mas induzidos pela

presença dos adátomos de F, tanto que, no gráfico do PDOS, nota-se uma contribuição irrelevante por parte do átomo de F mas considerável dos átomos de P. Na Figura 29 tem-se a ilustração da densidade de carga parcial para as bandas de energias destacadas.

Figura 28 – Para as concentrações de (a) 1/32 e (b) 1/16, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 29) e PDOS (vermelho - orbital p e azul - orbital s) de (ii) P e (iii) F.



Fonte: Elaborada pelo Autor.

4.4.4 Cloro – Cl

A adsorção dos átomos de Cl leva a efeitos semelhantes ao que acontece com o F, mas a mesma concentração, mostra um comportamento mais acentuado provocado pelo Cl. Na Figura 30 tem-se a estrutura de bandas e PDOS para Cl-cPNR-R e na Figura 31 a ilustração dos estados correspondentes as bandas destacadas. A concentração de 1/32 a banda que cruza o nível de Fermi corresponde a um estado fortemente localizado em torno do átomo de Cl. Referente as bandas de bordas, a contribuição é ainda maior por parte de um dos lados das bordas. A concentrações maiores esse efeito diminui. Essa semelhança com o F é por ambos apresentarem a mesma configuração na camada de valência.

Figura 29 – Distribuição de densidade de carga parcial da F-cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 28 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32 e (b) 1/16. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr³.

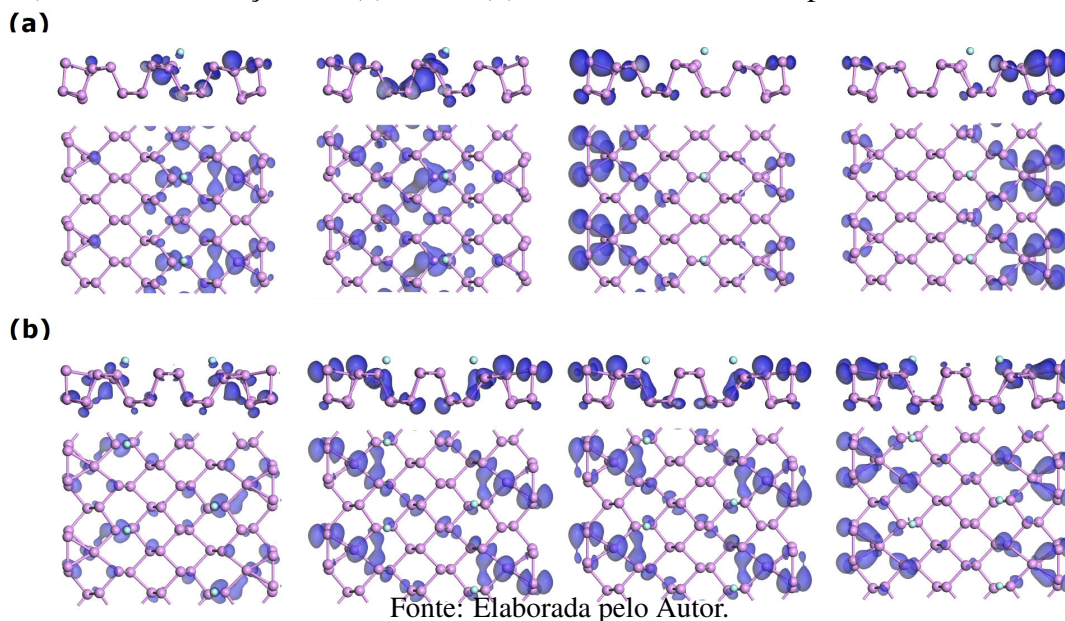


Figura 30 – Para as concentração de (a) 1/32 e (b) 1/16, (i) estrutura de bandas (bandas de energia em verde tem seus respectivos estados ilustrados na Figura 31) e PDOS (vermelho - orbital p e azul - orbital s) de (ii) P e (iii) Cl.

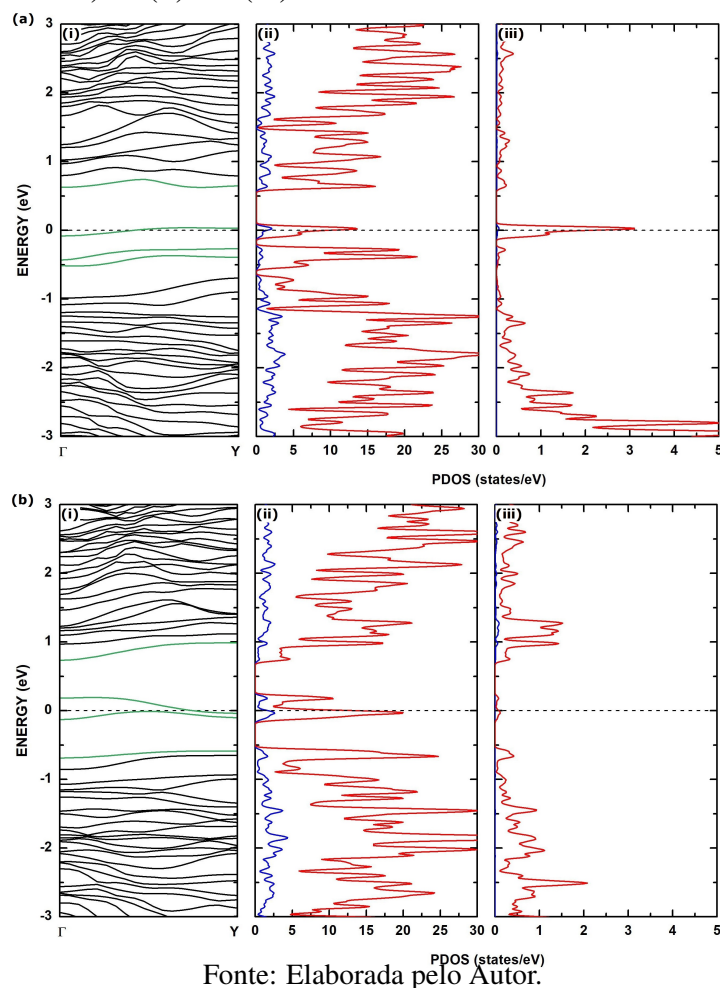
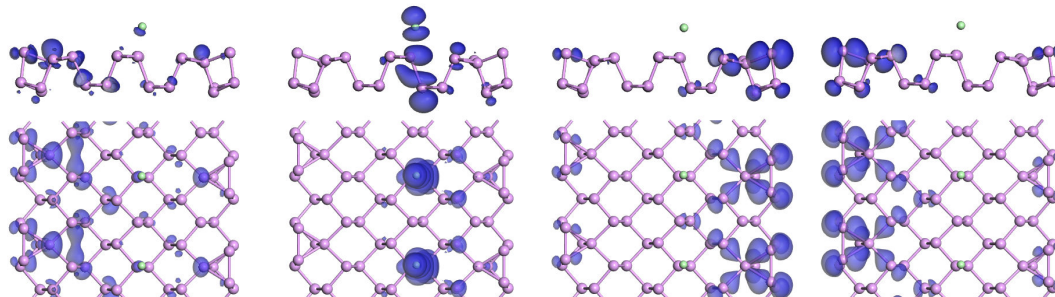
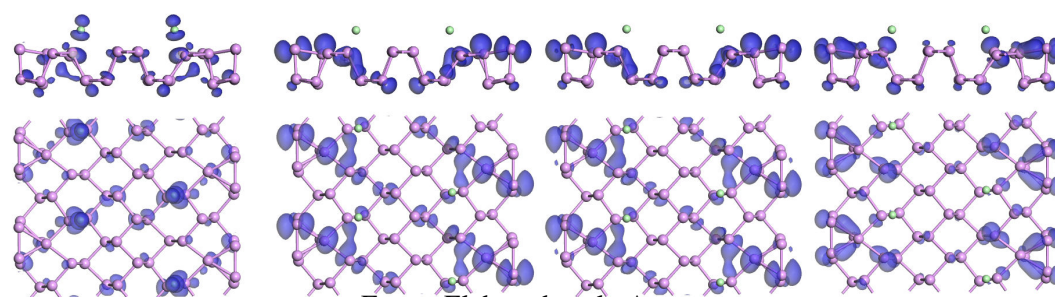


Figura 31 – Distribuição de densidade de carga parcial da Cl-cPNR-R para as bandas destacadas na Figura 30 (as bandas de cima para baixo correspondem aos estados da esquerda para a direita), com concentrações de (a) 1/32 e (b) 1/16. O valor da isosuperfície é de 0.015 e/bohr³.

(a)



(b)



Fonte: Elaborada pelo Autor.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A aplicação do cálculo de primeiros princípios baseados na DFT possibilita o estudo das propriedades de nanofitas de fosforeno funcionalizadas, uma vez que, a reconstrução das bordas, passivação e funcionalização leva a uma modificação no potencial da rede, o que interfere diretamente no perfil da função de onda e densidade de probabilidade eletrônica.

A aPNR é semicondutora de banda de *gap* indireta, enquanto que as nanofitas recortas ao longo da direção *zigzag* são condutoras, consequentes dos estados de bordas, sendo cPNR com característica metálica mais forte em comparação a zPNR. A contração da ligação entre átomos da borda em aPNR e o deslocamento do átomo da borda em cPNR para mais próximo do átomo vizinho do mesmo subplano são consequentes da tentativa de compensar a deficiência eletrônica. No entanto, a reconstrução para aPNR não é energeticamente favorável devido a presença da repulsão coulombiana entre pares de elétrons solitários dos átomos de P, havendo ainda ligações pendentes. Como essa repulsão é ausente ao longo da direção *zigzag*, uma reconstrução é mais fácil de se suceder como forma de minimizar a energia do sistema em temperaturas não elevadas. A reconstrução das bordas em cPNR-R levou a uma duplicação da célula unitária e a formação da banda de *gap*, tornando-se semicondutora.

A passivação por hidrogênio torna todas as nanofitas de fosforeno semicondutoras de banda de *gap* direta. No caso da funcionalização superficial da cPNR-R, os adátomos alteram a distribuição espacial da função de onda e a contribuição de cada átomo para os estados quânticos e quebram a degenerescência dos estados de borda, consequentes da mudança no potencial que confina os elétrons na estrutura periódica. Além de alterar a estrutura eletrônica, em determinadas concentrações pode-se ter estados de impureza fortemente localizado. Esse comportamento também depende do elemento adsorvido, podendo apresentar de forma mais expressiva esses estados. É o que acontece com o Cl a uma concentração de 1/32 – o estado correspondente a banda que cruza o nível de Fermi é um estado de impureza fortemente localizado. Para o F, a mesma concentração, é um estado de impureza mais dispersivo. Em concentrações maiores esses estados tendem a ser menos localizados, uma vez que as funções de onda dos estados quânticos vizinhos são mais estendidos o suficiente para fornecer uma sobreposição significativa.

Os estados de borda são reconfigurados pela presença dos adátomos – há a quebra da degenerescência e, dependendo da configuração espacial dos adátomos sobre a nanofita, há a quebra da simetria da densidade de carga dos estados de borda, em que um dos estados concentra-se nos átomos que localizam-se mais próximos da impureza e o outro concentra-se sobre os átomos mais distantes. A uma concentração de 1/16 de F, para os estados de borda, houve um deslocamento da densidade de carga parcial dos átomos de P da borda para os átomos

de P próximos ao adátomo o F.

A estrutura eletrônica resultante da cPNR-R funcionalizada tem características específicas dependentes do elemento adsorvido. Dentre as concentrações e elementos abordados, o O é único que manteve as características semicondutoras da cPNR-R, com as bandas de borda localizadas abaixo do nível de Fermi e com pequenas variações de suas energias. A adsorção de Li levou o nível de Fermi para a banda de condução tornando o sistema metálico.

Para concentração de 1/8 houve uma deformação estrutural considerável para F e Cl. Possivelmente, o arranjo considerado possa não ter sido favorável para manter a estabilidade física, uma vez que os pares de elétrons solitários dos átomos de P, que localizam-se sobre a superfície da nanofita, não tenha sido cedido ao adátomo de modo a garantir a configuração estrutural com pouca deformidade.

Sucintamente, a funcionalização superficial de cPNR-R reconfigura o potencial da rede conforme a distribuição espacial dos adátomos sobre a estrutura e particularidades do elemento adsorvido. Como consequência, pode haver a quebra da degenerescência de alguns estados e a indução da deslocalização dos estados de borda, o que modifica a forma como cada átomo de P contribui para a formação desses estados.

Como perspectivas, desejamos aplicar o mesmo estudo considerando nanofitas mais largas para uma observação mais detalhada das mudanças das propriedades estruturais e eletrônicas a medida que certos adátomos são adicionados ao sistema. Além desse ponto, é relevante a análise da estabilidade térmica do sistema combinado com aplicação de dinâmica de molecular.

REFERÊNCIAS

- 1 QIAO, J. et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. **Nature communications**, v. 5, p. 4475-1–4475-7, 2014.
- 2 SORKIN, V. et al. Recent advances in the study of phosphorene and its nanostructures. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 42, n. 1, p. 1–82, 2016.
- 3 CHOI, J. R. et al. Black phosphorus and its biomedical applications. **Theranostics**, v. 8, n. 4, p. 1005–1026, 2018.
- 4 ZHANG, J. et al. Phosphorene nanoribbon as a promising candidate for thermoelectric applications. **Scientific reports**, v. 4, p. 06452-1–06452-7, 2014.
- 5 CARVALHO, A.; RODIN, A.; NETO, A. C. Phosphorene nanoribbons. **EPL (Europhysics Letters)**, v. 108, n. 4, p. 47005-p1–47005-p5, 2014.
- 6 SUN, L. et al. Electronic properties of phosphorene nanoribbons with nanoholes. **RSC Advances**, v. 8, n. 14, p. 7486–7493, 2018.
- 7 GUO, H. et al. Phosphorene nanoribbons, phosphorus nanotubes, and van der Waals multilayers. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 25, p. 14051–14059, 2014.
- 8 RUDENKO, A. N.; KATSNELSON, M. I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 89, n. 20, p. 201408-1–201408-5, 2014.
- 9 KONG, X.-P. et al. Electron pair repulsion responsible for the peculiar edge effects and surface chemistry of black phosphorus. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 5, p. 947–953, 2018.
- 10 KISTANOV, A. A. et al. Effects of graphene/BN encapsulation, surface functionalization and molecular adsorption on the electronic properties of layered InSe: a first-principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 18, p. 12939–12947, 2018.
- 11 KOU, L.; FRAUENHEIM, T.; CHEN, C. Phosphorene as a superior gas sensor: selective adsorption and distinct I–V response. **The journal of physical chemistry letters**, v. 5, n. 15, p. 2675–2861, 2014.
- 12 LI, L. et al. Black phosphorus field-effect transistors. **Nature nanotechnology**, v. 9, n. 5, p. 372–377, 2014.
- 13 LI, W. et al. Ultrafast and directional diffusion of lithium in phosphorene for high-performance lithium-ion battery. **Nano letters**, v. 15, n. 3, p. 1691–1697, 2015.
- 14 GOULART, L. et al. Literature review of theoretical studies of phosphorene and graphene as gas sensor for carbon dioxide. **Disciplinarum Scientia | Naturais e Tecnológicas**, v. 18, n. 3, p. 487–498, 2017.
- 15 IRSHAD, R. et al. A revival of 2D materials, phosphorene: its application as sensors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 1–10, 2018.

- 16 BRIDGMAN, P. W. Two new modifications of phosphorus. **Journal of the American Chemical Society**, v. 36, n. 7, p. 1344–1363, 1914.
- 17 HULTGREN, R.; GINGRICH, N.; WARREN, B. The atomic distribution in red and black phosphorus and the crystal structure of black phosphorus. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 6, p. 351–355, 1935.
- 18 LANGE, S.; SCHMIDT, P.; NILGES, T. Au₃SnP₇@ black phosphorus: an easy access to black phosphorus. **Inorganic chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4028–4035, 2007.
- 19 CARTZ, L. et al. Effect of pressure on bonding in black phosphorus. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, n. 4 p. 1718–1721, 1979.
- 20 TAKAO, Y.; ASAHINA, H.; MORITA, A. Electronic structure of black phosphorus in tight binding approach. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 50, n. 10, p. 3362–3369, 1981.
- 21 BROWN, A.; RUNDQVIST, S. Refinement of the crystal structure of black phosphorus. **Acta Crystallographica**, v. 19, n. 4, p. 684–685, 1965.
- 22 WU, R. J. et al. Atomic and electronic structure of exfoliated black phosphorus. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 33, n. 6, p. 060604-1–060604-11, 2015.
- 23 CASTELLANOS-GOMEZ, A. et al. Isolation and characterization of few-layer black phosphorus. **2D Materials**, v. 1, n. 2, p. 025001-1–025001-19, 2014.
- 24 WOOMER, A. H. et al. Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy. **ACS nano**, v. 9, n. 9, p. 8869–8884, 2015.
- 25 LIANG, L. et al. Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials. **Nano letters**, v. 14, n. 11, p. 6400–6406, 2014.
- 26 LIU, H. et al. Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. **ACS nano**, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014.
- 27 SISAKHT, E. T. et al. Strain-induced topological phase transition in phosphorene and in phosphorene nanoribbons. **Physical Review B**, v. 94, n. 8, p. 085417-1–085417-8, 2016.
- 28 XIE, F. et al. Tuning of the electronic and transport properties of phosphorene nanoribbons by edge types and edge defects. **Organic Electronics**, v. 42, p. 21–27, 2017.
- 29 PENG, X.; WEI, Q. Chemical scissors cut phosphorene nanostructures. **Materials Research Express**, v. 1, n. 4, p. 045041-1–045041-41, 2015.
- 30 LI, P.; APPELBAUM, I. Electrons and holes in phosphorene. **Physical Review B**, v. 90, n. 11, p. 115439-1–115439-12, 2014.
- 31 JING, Y. et al. Small molecules make big differences: molecular doping effects on electronic and optical properties of phosphorene. **Nanotechnology**, v. 26, n. 9, p. 095201-1–095201-9, 2015.
- 32 TRAN, V.; YANG, L. Scaling laws for the band gap and optical response of phosphorene nanoribbons. **Physical Review B**, v. 89, n. 24, p. 245407-1–245407-5, 2014.

- 33 ZHU, Z. et al. Magnetism of zigzag edge phosphorene nanoribbons. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 11, p. 113105-1–113105-4, 2014.
- 34 BOUKHVALOV, D. et al. Chemical modifications and stability of phosphorene with impurities: a first principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 23, p. 15209–15217, 2015.
- 35 KULISH, V. V. et al. Adsorption of metal adatoms on single-layer phosphorene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 2, p. 992–1000, 2015.
- 36 WANG, G.; PANDEY, R.; KARNA, S. P. Effects of extrinsic point defects in phosphorene: B, C, N, O, and F adatoms. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 17, p. 173104-1–173104-5, 2015.
- 37 NAHAS, S. et al. First-principles cluster expansion study of functionalization of black phosphorene via fluorination and oxidation. **Physical Review B**, v. 93, n. 16, p. 165413-1–165413-13, 2016.
- 38 SUN, M. et al. The effects of heteroatom adsorption on the electronic properties of phosphorene. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, n. 7, p. 9281852-1–9281852-13, 2017.
- 39 KISTANOV, A. A. et al. A first-principles study on the adsorption of small molecules on antimonene: oxidation tendency and stability. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 15, p. 4308–4317, 2018.
- 40 van DRUENEN, M. et al. Covalent functionalization of few-layer black phosphorus using iodonium salts and comparison to diazonium modified black phosphorus. **Journal of Nanomaterials**, v. 30, n. 14, p. 4667–4674, 2018.
- 41 YANG, Q. et al. Chemically functionalized phosphorene: two-dimensional multiferroics with vertical polarization and mobile magnetism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 33, p. 11506–11512, 2017.
- 42 OSPINA, D. A. et al. Theoretical study of phosphorene multilayers: optical properties and small organic molecule physisorption. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 7, p. 5103–5113, 2018.
- 43 DU, Y. et al. Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 093718-1–093718-4, 2010.
- 44 ZHAO, Y. et al. Recent advance in black phosphorus: properties and applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 189, p. 215–229, 2017.
- 45 SOUSA, G. O. et al. Unusual quantum confined Stark effect and Aharonov-Bohm oscillations in semiconductor quantum rings with anisotropic effective masses. **Physical Review B**, v. 95, n. 20 p. 205414-1–205414-7, 2017.
- 46 WANG, G.; PANDEY, R.; KARNA, S. P. Phosphorene oxide: stability and electronic properties of a novel two-dimensional material. **Nanoscale**, v. 7, n. 2, p. 524–531, 2014.
- 47 SHOLL, D.; STECKEL, J. **Density functional theory: a practical introduction**. New Jersey, NJ: John Wiley & Sons, 2009. 238 p.

- 48 DAI, J.; ZENG, X. C. Structure and stability of two dimensional phosphorene with =O or =NH functionalization. **Rsc Advances**, v. 4, n. 84, p. 48017–48021, 2014.
- 49 KOCABAS, T. et al. Distinct correlation between the vibrational and thermal transport properties of group VA monolayer crystals. **Nanoscale**, v. 10, n. 16 p. 7803–7812, 2018.
- 50 TUTEJA, S. K.; NEETHIRAJAN, S. Exploration of two-dimensional bio-functionalized phosphorene nanosheets (black phosphorous) for label free haptoglobin electro-immunosensing applications. **Nanotechnology**, v. 29, n. 13, p. 135101-1–135101-10, 2018.
- 51 RAHMAN, M. Z. et al. 2D phosphorene as a water splitting photocatalyst: fundamentals to applications. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 3, p. 709–728, 2016.
- 52 DENG, Y. et al. Black phosphorus – monolayer MoS₂ van der Waals heterojunction p–n diode. **ACS nano**, v. 8, n. 8, p. 8292–8299, 2014.
- 53 SIBARI, A. et al. Adsorption and diffusion on a phosphorene monolayer: a DFT study. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 22, n. 1, p. 11–16, 2017.
- 54 ZHANG, R.; LI, B.; YANG, J. A first-principles study on electron donor and acceptor molecules adsorbed on phosphorene. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 5, p. 2871–2878, 2015.
- 55 PANG, J. et al. DFT coupled with NEGF study of ultra-sensitive HCN and HNC gases detection and distinct I–V response based on phosphorene. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 45, p. 30852–30860, 2017.
- 56 KUNTZ, K. L. et al. Control of surface and edge oxidation on phosphorene. **ACS applied materials & interfaces**, v. 9, n. 10, p. 9126–9135, 2017.
- 57 HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 5, p. 435–445, 1999.
- 58 SOUSA, D. J. P. de et al. Boundary conditions for phosphorene nanoribbons in the continuum approach. **Physical Review B**, v. 94, n. 23 p. 235415-1–235415-10, 2016.
- 59 M., M. et al. Tunable skewed edges in puckered structures. **Physical Review B**, v. 93, n. 24 p. 245413-1–245413-7, 2016.
- 60 BORCA, B. et al. Potential energy landscape for hot electrons in periodically nanostructured graphene. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 036804-1–036804-4, 2010.
- 61 PENG, X.; COPPLE, A.; WEI, Q. Edge effects on the electronic properties of phosphorene nanoribbons. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 14, p. 144301-1–144301-6, 2014.
- 62 GIUSTINO, F. **Materials modelling using density functional theory: properties and predictions**. Oxford University Press, 2014. 286 p.
- 63 SHOLL, D.; STECKEL, J. **Density functional theory: practical introduction**. John Wiley & Sons, 2011. 238 p.
- 64 TRAN, V. et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. **Physical Review B**, v. 89, n. 23, p. 235319-1–235319-6, 2014.

- 65 RIBEIRO, H. B. et al. Unusual angular dependence of the Raman response in black phosphorus. **ACS nano**, v. 9, n. 4, p. 4270–4276, 2015.
- 66 KRYACHKO, E. S.; LUDEÑA, E. V. Density functional theory: foundations reviewed. **Physics Reports**, v. 544, n. 2, p. 123–239, 2014.
- 67 PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- 68 THEORY OF CONDENSED MATTER. **Plane wave basis set / Finite basis set correction**. Disponível em: <www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/module/castep/thcastepplanebasis.htm>. Acesso em: 10 out 2018.
- 69 THEORY OF CONDENSED MATTER. **Pseudopotentials**. Disponível em: <www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/thcasteppseudo.htm>. Acesso em: 10 out 2018.
- 70 THEORY OF CONDENSED MATTER. **Ultrasoft pseudopotentials**. Disponível em: <www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/thcastepultrapseudo.htm>. Acesso em: 10 out 2018.
- 71 THEORY OF CONDENSED MATTER. **CASTEP background theory**. Disponível em: <www.tcm.phy.cam.ac.uk/castep/documentation/WebHelp/content/modules/castep/thcastepbackground.htm>. Acesso em: 10 out 2018.
- 72 NEUGEBAUER, J.; SCHEFFLER, M. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al (111). **Physical Review B**, v. 46, n. 24, p. 16067, 1992.
- 73 GUO, C. et al. Edge modulation of electronics and transport properties of cliff-edge phosphorene nanoribbons. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 1256–1262, 2017.