UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Fósforo Preto, Água e Fosforeno: Estudo Teórico

Eduardo Santos Carvalho
Orientador: Prof^a Dra. Marília Junqueira Caldas

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de
Física como requisito parcial para a obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Marília Junqueira Caldas (Orientadora) - IFUSP

Prof^a. Dr^a. Lucy Vitória Credidio Assali - IFUSP

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz - UFRJ

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão - Unicamp

Prof. Dr. Abner de Siervo - Unicamp

São Paulo

- 2020 -

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Carvalho, Eduardo Santos

Fósforo preto, água e fosforeno: estudo teórico. São Paulo, 2020.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física.
Depto. de Física de Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas

Área de Concentração: Física, Física da Matéria Condensada,
Física Teórica, Física Computacional

Unitermos: 1. BP; 2. Fosforeno; 3. Nanoflocos 4. Nanofitas; 5
Multicamadas, 6. Esfoliação; 7. Água.

USP/IF/SBI-059/2020

UNIVERSITY OF SÃO PAULO
PHYSICS INSTITUTE

Black Phosphorus, Water and Phosphorene: Theoretical Study

Eduardo Santos Carvalho
Supervisor: Prof^a Dra. Marília Junqueira Caldas

Thesis submitted to the Physics Institute of
the University of São Paulo in partial fulfill-
ment of the requirements for the degree of
Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Marília Junqueira Caldas (Orientadora) - IFUSP

Prof. Dr. Lucy Vitória Credidio Assali - IFUSP

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz - UFRJ

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão - Unicamp

Prof. Dr. Abner de Siervo - Unicamp

São Paulo

- 2020 -

À memória do meu avô Neriél Santos

AGRADECIMENTOS

- Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos à minha orientadora Prof. Dra Marília Junqueira Caldas, pelo excelente suporte na realização deste trabalho, pelo entusiasmo, persistência e grande conhecimento.
- Um agradecimento especial ao Dr Tales José da Silva, pelas muito proveitosas discussões, sem as quais não seria possível a realização desta pesquisa.
- Ao apoio psicológico do GRAPUSP (Grupo Reflexivo de Apoio à Permanência na USP) pelas ótimas reflexões em roda de grupo.
- À minha família, que sempre acreditou em mim e me deu todo incentivo e apoio sempre. À minha mãe Lindalva, meus irmãos Ronald e Daniel, e meu pai Rosálio.
- Às minhas tias Expedita e Magnólia, que muito bem me receberam e acolheram no início desta jornada.
- À minha companheira Luana, que acompanhou ao meu lado todo o esforço, no entusiasmo e no desânimo, pelo apoio sempre e pela compreensão e acolhimento deste sonho.
- Aos amigos maranhenses Diogo, Flávio e Heron.
- Aos colegas de grupo Vinícius, Ana Valência e Ivan.
- À Sandra Regina Rodrigues Ribeiro, secretária do grupo Nanomol, pela boa convivência e pronta eficiência sempre.
- O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

*Eu tenho 25 anos
de sonho e de sangue
e de América do Sul.
(Antonio Carlos Belchior)*

RESUMO

Ultimamente, o Fósforo Preto (Black Phosphorus, BP) tem sido muito estudado devido às suas propriedades eletrônicas anisotrópicas, assim como seu equivalente 2D, o Fosforeno, que pode ser obtido pela esfoliação do BP. Neste trabalho apresentamos um estudo teórico, através de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e na DFT híbrida (DFTh), a qual é definida pela inclusão de uma fração de troca exata α para obter conformidade com o teorema de Koopmans. Utilizamos uma metodologia para obtenção de α de maneira internamente consistente (sem ajustes baseados em dados experimentais), indo para isso além da teoria do campo médio através da abordagem G_0W_0 . Estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas do BP, mono e multicamada de Fosforeno, incluindo a esfoliação do BP pela água. Começando pelas propriedades estruturais, estudamos a seguir as propriedades eletrônicas analisando nanoflocos de Fosforeno, nanofitas, monocamada bem como multicamadas (2 e 3) de Fosforeno e o próprio BP. O foco foi determinar a fração de troca exata incluída na DFT. Para a monocamada de Fosforeno, é necessária fração de troca exata internamente consistente α de 45%, para a bicamada 40.8% e para a tricamada 37.1%. Para o BP propomos outra metodologia (baseada no ajuste pela massa efetiva de buraco mais significativa) com a qual obtivemos α de 21%. Em seguida estudamos a proposta de esfoliação por água, que é interessante e é alcançada experimentalmente por sonicação - ondas sonoras ou ondas de pressão. Quanto à interação com a água, estudamos moléculas de água sobre nanoflocos, nanofitas, plano infinito de Fosforeno e uma nanofita depositada sobre um biplano (um degrau na superfície de BP), todos com DFT simples. Vemos uma preponderância de interações de dispersão e que quando moléculas são inicialmente já inseridas entre camadas e próximo à borda de um degrau, a água tende a abrir o degrau e não é expulsa da estrutura. Quanto a esfoliação aquosa propriamente dita, simulamos a interação das moléculas de água com o degrau próximo à entrada do mesmo, mas do lado externo. A sonicação foi simulada impondo forças iniciais sobre as moléculas de água. Vemos que a esfoliação com água realmente pode ocorrer, mas a sonicação é necessária para iniciar o processo.

Palavras-chave: BP, Fosforeno, Nanoflocos, Nanofitas, Multicamadas, Esfoliação, Água.

ABSTRACT

Due to interesting anisotropic electronic properties Black Phosphorus (BP) has been very much studied lately, as well as the 2D version of BP, namely Phosphorene, which can be obtained through liquid exfoliation of BP. Here we present a theoretical study of both, based on *ab initio* Density Functional Theory (DFT) calculations and hybrid DFT (DFTh), which is defined by inclusion of a fraction α of exact exchange, that allows us to obtain Koopman's definition for ionization potentials. We use an internally-consistent scheme to obtain α , without adjustments to experimental data, adopting the G_0W_0 approach to go beyond mean-field theory. We studied the structural and electronic properties of BP, mono and multilayers of Phosphorene, including liquid-exfoliation of BP by water. We started through the structural properties, and proceeded to electronic properties from Phosphorene nanoflakes, nanoribbons, mono and multi (2 and 3) layers, and finally BP. The goal has been to obtain the exact-exchange fraction needed to describe the electronic properties. For a Phosphorene monolayer the value is 45%, decreasing to 40.8% for the bi- and 37.1% for the tri-layer. For the BP we propose other way to obtain the α value – adjustment to the effective masses – independently of experimental results, and we propose 21%. In sequence, we studied the subject of water exfoliation of BP, which is actually attained through sonication – sound or pressure waves. We simulated, with plain DFT, water molecules interacting with nanoflakes, nanoribbons and the single Phosphorene, and also simulated a Phosphorene step on top of bulk BP. We find that interactions are dominated by dispersion, and that when we insert molecules inside the step they tend to open it but remain inside the structure. Regarding exfoliation, we find also that when the molecules are outside the step they stabilize close to the surface however the structure is not opened. We then simulated sonication through initial forces acting just on the molecules: we then see the opening of the step, that is, exfoliation, which depends thus on sonication to start the process.

Keywords: BP, Phosphorene, Nanoflakes, Nanoribbon, Multilayered, Exfoliation, Water.

Sumário

1	Introdução	p. 10
2	Metodologia	p. 14
2.1	O Método Hartee-Fock	p. 14
2.2	Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory, DFT) . .	p. 17
2.2.1	Funcionais de Troca e Correlação	p. 19
2.2.2	Bases	p. 20
2.3	Teoria de Interação de Muitos Corpos: O Método GW	p. 22
2.4	Funcionais Híbridos: Determinação do $ic-\alpha$	p. 25
2.5	Interação de Dispersão: a Correção de Van der Waals	p. 27
3	Sistemas à base de Fósforo: Propriedades Estruturais	p. 29
3.1	BP, Monocamada e Multicamadas de Fosforeno	p. 31
3.2	Nanofitas	p. 39
3.3	Nanoflocos e Pequenas Moléculas	p. 41
3.4	Conclusões Parciais	p. 43

4	Sistemas à base de Fósforo: Propriedades Eletrônicas	p. 44
4.1	Pequenas Moléculas	p. 46
4.2	Nanoflocos	p. 47
4.3	Sistemas Estendidos: do Fosforeno ao BP	p. 50
4.4	Conclusões Parciais	p. 62
5	BP e Água: Extração do Fosforeno	p. 64
5.1	Interação de Flocos, Plano e Fitas de Fosforeno com H_2O	p. 67
5.2	Obtenção de Fosforeno por Esfoliação de BP	p. 73
5.3	Conclusões Parciais	p. 79
6	Conclusões	p. 81
	Referências Bibliográficas	p. 83

Lista de Tabelas

3.1	Comparação dos resultados experimentais (Exp) de * (64), ** (65) e *** (66) com os resultados teóricos obtidos neste trabalho (Teo) para o cristal BP.	p. 32
3.2	Comparação dos resultados experimentais (Exp) de * (64), ** (65) e *** (66) com os resultados teóricos obtidos neste trabalho (Teo) para o cristal BP.	p. 34
3.3	Comparação dos resultados teóricos obtidos neste trabalho para o Fosforeno (monocamada) e multicamadas comparados ao BP.	p. 37
3.4	Comparação dos ângulos e distâncias na camada central e nas mais externas da tricamada de Fosforeno.	p. 38
3.5	Energias de ligação (por átomo de Fósforo) e respectivas contribuições de van der Waals paras as multicamadas de Fosforeno e para o BP.	p. 39
3.6	Comparação dos resultados teóricos obtidos neste trabalho (Teo) para as molécula de P_4 , P_2H_4 e PH_3 com os resultados experimentais (Exp) de (67).	p. 42
4.1	As frações de troca necessárias para uma boa descrição das moléculas de P_4 , P_2H_4 e PH_3 , bem como seus correspondentes IP's obtidos neste trabalho e experimentais (73).	p. 46

4.2	Frações de troca internamente consistente α usada no funcional DFTh para os flocos P_6H_6 , $P_{16}H_{10}$ e $P_{24}H_{12}$	p. 48
4.3	Massas efetivas de buracos e elétrons em várias direções, para mono e multicamadas de Fosforeno e para o BP. Unidade de massa em termos da massa eletrônica m_0	p. 54
4.4	Valores de gap elétrico (primeira coluna) e/ou ótico (terceira coluna) para o BP, o método é apenas indicado na segunda e quarta colunas, de artigos experimentais citados; a respectiva referência é listada na última coluna .	p. 55
4.5	Valores (em eV) de gap elétrico e/ou ótico de artigos teóricos citados para o BP, baseados em DFT (primeiras colunas) ou tight-binding (sexta coluna); a respectiva referência é listada na última coluna	p. 56
4.6	Exemplos de resultados teóricos disponíveis para massas efetivas de buraco em mono e tricamada de Fosforeno, realizados com metodologias diferentes, DFT e partindo da DFT em direção ao formalismo Tight Binding. No caso TB-contínuo extraímos os valores de figura graficada. . . .	p. 58
4.7	Massas efetivas de buracos e elétrons em várias direções, para o BP. Unidade de massa em termos da massa eletrônica m_0	p. 59
5.1	Energias de Adsorção e de dispersão de van der Waals das P-estruturas com uma molécula de água adsorvida.	p. 71
5.2	Energias de adsorção e de van der Waals da monocamada de Fosforeno com aglomerados de água (dos tipos trímero e hexâmero) adsorvidos. . .	p. 72

Lista de Figuras

- 3.1 Visualização da estrutura cristalina do Fósforo Preto, BP, sendo a cor das camadas diferente apenas pictoricamente: (a) visão tridimensional, eixos indicados à esquerda, (b) visão em plano(y,z), (c) visão em plano (x,y) . . . p. 32
- 3.2 Visualização de célula unitária do cristal BP, onde, em cada plano da mesma, os dois átomos de maior coordenada z (cor amarela) são denotados como P1, e os outros dois (cor azul) como P2. . . . . p. 33
- 3.3 Simetria para o cristal BP: a) visão do plano (y,z) e b) visão do plano (x,y). p. 35
- 3.4 a) Simetria para um número par de camadas de Fosforeno: há apenas o centro de inversão i . b) Simetria para um número ímpar de camadas: além do centro de inversão $i = \sigma C_2$ há individualmente um plano de reflexão σ (plano yz) e um eixo de rotação C_2 (eixo x). . . . . p. 35
- 3.5 Visualização da célula unitária do Fosforeno: a) visão do plano (y,z) e b) visão do plano (x,y). . . . . p. 36
- 3.6 Representação de multicamadas de Fosforeno: a) bicamada e b) trica-mada. Em ambas, visão do plano (y,z). . . . . p. 37

3.7	Representação da fita de Fosforeno com borda “armchair”. Visão do plano (x,y) em (a) e no (y,z) em (b). Os comprimentos laterais da nanofita correspondem a 4×3 células unitárias.	p. 40
3.8	Representação da fita de Fosforeno com borda “zigzag”. Visão do plano (x,y) em (a) e no (y,z) em (b). Os comprimentos laterais da nanofita correspondem a 4×3 células unitárias.	p. 40
3.9	Nanoflocos de Fosforeno, alternadamente com bordas zigzag e armchair. P_6H_6 armchair (a), $P_{16}H_{10}$ zigzag (b) e $P_{24}H_{12}$ armchair (c).	p. 41
3.10	Pequenas moléculas formadas por Fósforo e Hidrogênio.	p. 42
4.1	Valores do HOMO conforme a fração α de troca usada no funcional DFTh, e o obtido com correção G_0W_0 , para as moléculas de a) PH_3 , b) P_2H_4 e c) P_4	p. 47
4.2	Densidade de estados para os nanoflocos P_6H_6 , $P_{16}H_{10}$ e $P_{24}H_{12}$, tanto com PBE como com ic-PBEh.	p. 48
4.3	Valor do HOMO conforme a fração de troca usada, e o obtido com correção GW, para a) P_6H_6 , b) $P_{16}H_{10}$ e c) $P_{24}H_{12}$	p. 49
4.4	Valores de fração de troca α dos nanoflocos em função de suas áreas projetadas sobre o plano (x,y) e extrapolação para o Fosforeno.	p. 50
4.5	VBM do Fosforeno tanto com PBEh como com as correspondentes correções GW, ambos em função das frações de troca.	p. 51
4.6	Estruturas de bandas da monocamada de Fosforeno obtidas utilizando DFTh com ic- α internamente consistente de 45.0%.	p. 51

4.7	Densidade de carga associada ao VBM na monocamada de Fosforeno, com isosuperfícies de módulo $0.15e/\text{\AA}^3$ (no interior da célula unitária, valor negativo para a função de onda em azul claro, e positivo em amarelo).	p. 52
4.8	Estruturas de bandas da bicamada de Fosforeno obtidas utilizando DFTh com ic- α internamente consistente de 40.8%.	p. 53
4.9	Estruturas de bandas da tricamada de Fosforeno obtidas utilizando DFTh com ic- α internamente consistente de 37.1%.	p. 53
4.10	Potencial médio ao longo da coordenada z para o Fosforeno e para o BP, ambos obtidos utilizando o funcional PBE.	p. 56
4.11	Ic- α das multicamadas de Fosforeno em função do número de camadas.	p. 57
4.12	Estrutura de bandas para BP com fração de troca exata de 9.72%.	p. 57
4.13	Estrutura de bandas para BP com fração de troca exata de 21%.	p. 59
4.14	Estrutura de bandas do BP ($\alpha = 21.0\%$) e do Fosforeno monocamada ($\alpha = 45\%$), descritas com a mesma escala de energia.	p. 60
4.15	Densidade de carga associada ao VBM no BP ($\alpha = 9.72\%$) (a) e na monocamada de Fosforeno ($\alpha = 45\%$) (b), com isosuperfícies de módulo $0.15e/\text{\AA}^3$ (no interior da célula unitária, valor negativo da função de onda em azul claro, e positivo em amarelo).	p. 61
4.16	Densidade de carga do BP, com isosuperfícies de $0.01 e/\text{\AA}^3$ em amarelo no interior da célula unitária. No plano de corte na parede da célula, valores entre 0.0047 (azul) e $0.1244 e/\text{\AA}^3$ (vermelho).	p. 61

4.17	Comparação das densidades de carga do BP à esquerda em (a) e (b), e da bicamada de Fosforeno à direita. Isosuperfícies de $0.01 e/\text{\AA}^3$ em amarelo no interior da célula unitária. No plano de corte na parede da célula, valores entre 0.0047 (azul) e $0.1244 e/\text{\AA}^3$ (vermelho).	p. 62
5.1	Interação de uma molécula de H_2O na superfície do floco $P_{24}H_{12}$	p. 67
5.2	Interação de uma molécula de H_2O na superfície do floco $P_{34}H_{18}$	p. 67
5.3	Visão da supercélula 4×3 do Fosforeno com uma moléculas de H_2O adsorvida.	p. 68
5.4	Estrutura de bandas, obtida com PBE, do Fosforeno com uma molécula de H_2O adsorvida.	p. 69
5.5	Visão da fita de Fosforeno com borda <i>armchair</i> com uma molécula de H_2O adsorvida próxima à borda.	p. 69
5.6	Visão da fita de Fosforeno com borda <i>zigzag</i> com uma molécula de H_2O adsorvida próxima a borda, sobre um átomo de Fósforo.	p. 70
5.7	Visão da fita de Fosforeno com borda <i>zigzag</i> com uma molécula de H_2O adsorvida próxima a borda, sobre um átomo de Hidrogênio.	p. 70
5.8	Aglomerados de H_2O do tipo trímero (a,b) e hexâmero (c,d).	p. 71
5.9	Visão do aglomerado de moléculas de H_2O -trímero- interagindo com Fosforeno.	p. 72
5.10	Visão do aglomerado de moléculas de H_2O -hexâmero- interagindo com Fosforeno.	p. 72
5.11	Visão da estrutura otimizada de nanofita <i>zigzag</i> sobre plano de Fosforeno.	p. 73
5.12	Visão da estrutura otimizada de nanofita <i>armchair</i> sobre plano de Fosforeno.	p. 74

5.13	Molécula de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda <i>armchair</i> . Configurações inicial (a) e final (b).	p. 74
5.14	Molécula de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda <i>zigzag</i> . Configurações inicial (a) e final (b).	p. 75
5.15	Trímero de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda <i>zigzag</i> . Configuração inicial (a) e final (b).	p. 75
5.16	Tetrâmero de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda <i>zigzag</i> . Configuração inicial (a) e final (b).	p. 76
5.17	Moléculas de água, simulando um líquido, entre a superfície de BP (ver texto) e uma nanofita de Fosforeno com borda <i>zigzag</i> . Configuração inicial (a) e final (b).	p. 76
5.18	Simulação de esfoliação líquida do Fosforeno, com a ajuda de sonicação, visão lateral. Configuração inicial (a), intermediárias (b, c) e final (d). . .	p. 78

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos tempos, cristais bidimensionais têm atraído enorme atenção devido às suas propriedades mecânicas, óticas e eletrônicas especiais, que têm potenciais aplicações em nanoeletrônica e optoeletrônica, para integração em larga escala e em tecnologia de baixo consumo de energia [(1) e (2)]. O Grafeno foi o primeiro material descoberto nesta categoria (1), e haviam promessas significativas dada sua elevada condutividade e mobilidade de portador de carga à temperatura ambiente (3); no entanto, logo se notaram limitações em suas aplicações devido à ausência de um “gap” de energia. Dicalcogenetos de metais de transição (4) e, mais recentemente, Fosforeno (5) são alternativas competitivas nesta categoria devido à natureza de semicondutor intrínseco e presença de gap direto, altamente promissores para aplicações óticas.

O Fosforeno foi recentemente produzido a partir do Fósforo Preto (Black Phosphorus, BP) por esfoliação (6) ou técnicas de plasma assistida (7). Um grande número de propriedades e aplicações interessantes do Fosforeno e multicamadas do material foram anunciadas e relatadas simultaneamente. Cálculos quânticos prevêem grandes figuras de mérito termoelétricas (8), possível supercondutividade (9), recursos optoeletrônicos (10), interessantes propriedades mecânicas (11), e características anisotrópicas como condutância elétrica (12), além de, como esperado, dependência de várias propriedades com o número de ca-

madras (13). Prevê-se ainda que tensão aplicada a folhas de Fosforeno pode resultar em mudança de um gap direto para indireto, ou a modulação das massas efetivas de elétrons e buracos (14). Foram também propostas aplicações como células solares de filme fino (15) e transistores de efeito de campo (16).

Em todos esses casos, para a produção do Fosforeno a qualidade do BP e a possibilidade de ajustar ou modificar o precursor têm um papel crucial. O BP pode ser preparado por vários métodos, como síntese de alta pressão (7),(17), recristalização do P usando Bi (17),(18) ou Hg (18),(19) como catalisadores, e por uma sequência complexa de fusão e recozimento a temperaturas elevadas (19),(20). É um alótropo do Fósforo com camadas atômicas de simetria hexagonal empilhadas umas sobre as outras. Ao longo da direção de empilhamento as interações de van der Waals foram identificadas como sendo a força de atração mais importante para determinar a ordem de estabilidade de todas as formas alotrópicas de Fósforo conhecidas (21).

As características estruturais do Fósforo Preto e do Fosforeno são uma forte reminiscência da Grafite e do Grafeno. Portanto é preciso entender como se extrai Fosforeno a partir de cristais de Fósforo Preto. Muitos métodos de produção dos nanomateriais 2D foram desenvolvidos, incluindo esfoliação micromecânica [(22),(23),(24) e (25)], esfoliação química (26), e esfoliação em fase líquida [(27),(28), (29),(30) e (31)]. Enquanto a esfoliação micromecânica geralmente produz nanomateriais 2D com a mais alta qualidade de cristal, este método tem escalabilidade limitada. Grandes quantidades de nanomateriais 2D também podem ser produzidos por esfoliação química mas esta abordagem tipicamente apresenta defeitos que comprometem propriedades eletrônicas. Alternativamente, esfoliação em fase líquida através de ultra-som (27) ou cisalhamento (29) são opções viáveis sem reações químicas intermediárias. Para a produção de Fosforeno a partir do Fósforo Preto, a esfoliação em fase líquida (aquosa) tem sido proposta como uma das técnicas mais promissoras, ainda em discussão.

Assim, vemos que o Fosforeno em si é um material extremamente promissor do ponto de vista opto-eletrônico, como também é bastante interessante o entendimento mais profundo das propriedades estruturais, desde o BP ao Fosforeno, e da extração deste sistema 2D a partir do sistema 3D.

Iniciando pelas propriedades eletrônicas, as características de anisotropia são importantes para aplicações, e por isso vêm sendo estudadas. Dadas as diferenças nos resultados até aqui, focalizamos inicialmente esse aspecto. Conhecido o fato de que a falta de um potencial de troca exata pode produzir resultados não confiáveis para a estrutura eletrônica obtida, e além disso de que a fração de troca exata pode ser dependente do sistema estudado, foi adotado um procedimento para determinar a fração de troca ótima do Fosforeno de uma forma auto-consistente, isto é, sem ajustes baseados em resultados experimentais (32). Passamos a seguir ao estudo de um dos processos de produção do Fosforeno, mais especificamente com o objetivo de entender o processo de esfoliação do BP em solução aquosa, que se aplica experimentalmente a fim de se obter largas quantidades de Fosforeno de boa qualidade: aparentemente esse é o método de obtenção do Fosforeno que apresenta o melhor equilíbrio escalabilidade/qualidade, e provocou nosso interesse entender como exatamente a água interage com as camadas de Fósforo no Fósforo Preto. Desta forma, investigaremos aqui este processo de esfoliação.

O capítulo 2 trata da metodologia adotada no trabalho e são brevemente apresentadas a Teoria de Hartree-Fock, a Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory, DFT) bem como os funcionais de troca e correlação PBE (33) e o híbrido PBEh [(34),(35) e (36)]. São apresentadas também as correções de interações de dispersão de van der Waals (37), e a inclusão de correção de muitos corpos do tipo G_0W_0 [(38),(39),(40) e (41)]. No capítulo 3 são estudadas as propriedades estruturais de diferentes sistemas à base de Fósforo, como o cristal de BP, o Fosforeno propriamente dito, nanofitas e nanoflocos de Fosforeno. Estas estruturas serão usadas nos capítulos posteriores. No capítulo 4 mostramos nossos resultados para estrutura eletrônica de ampla gama de materiais à base de Fósforo, desde

pequenas moléculas, nanoflocos de Fosforeno aos sistemas 2D (mono, bi e tricamada) e finalmente o BP, focalizando principalmente a estrutura eletrônica de base - estados e bandas - e os efeitos de direcionalidade. No capítulo 5 chegamos ao estudo da interação de Fosforeno com água e o processo de esfoliação líquida de BP. São analisadas várias estruturas, entre elas nanoflocos, plano infinito e nanofitas (de forma independente e também sobrepostas), interagindo com moléculas de H_2O . Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo são descritas as idéias básicas relacionadas às teorias de campo médio de Hartree-Fock (HF) e do Funcional da Densidade (DFT). Serão discutidas as correções de interação de dispersão de van der Waals e ainda a passagem ao tratamento de muitos corpos através do método de Quasi-Partícula do tipo GW, tudo conforme implementado, em particular, nos pacotes computacionais FHI-AIMS (42), Quantum Espresso (43) e Yambo (44), utilizados na realização deste trabalho.

2.1 O Método Hartree-Fock

A idéia básica da Mecânica Quântica é descrever o comportamento de um sistema físico a partir de uma função de onda complexa $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, cujo módulo quadrático representa a probabilidade de encontrar o sistema em uma determinada configuração, e onde $\mathbf{r}$ representa as coordenadas dos elétrons e $\mathbf{R}$ dos núcleos atômicos. Esta função de onda deve obedecer a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1.1)$$

onde E representa as possíveis energias do sistema e $\hat{H}$ o seu operador Hamiltoniano.

Este último pode ser escrito explicitamente como $\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$, ou

$$\hat{H} = \sum_j \frac{\hat{P}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,J} \frac{Z_j Z_J}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_J|} + \sum_j \frac{\hat{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,J} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_J|} - \sum_{j,J} \frac{Z_J}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_J|}, \quad (2.1.2)$$

onde o primeiro e o segundo termo representam a energia cinética e a interação repulsiva entre os núcleos, o terceiro e o quarto termo a energia cinética e a interação repulsiva entre os elétrons, e o quinto a interação atrativa entre elétrons e núcleos.

Sabendo que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons e que estes respondem quase que instantaneamente ao movimento daqueles, Born e Oppenheimer simplificaram a Eq. (2.1.1) considerando que os movimentos eletrônico e nuclear podem ser desacoplados. Assim, para uma dada configuração nuclear, a parte eletrônica pode ser resolvida fazendo uso do hamiltoniano eletrônico $\hat{H}_e$, sem os termos nucleares $\hat{T}_N$ e $\hat{V}_N$ da Eq. (2.1.1). Assim temos

$$\hat{H}_{el} \psi_{el}(\mathbf{r}) = E_{el} \psi_{el}(\mathbf{r}), \quad (2.1.3)$$

onde $\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$ e $\psi_{el}(\mathbf{r})$ é a função de onda eletrônica normalizada.

O que faz a Eq. (2.1) difícil de ser resolvida é o operador de dois corpos

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{j,J} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_J|}, \quad (2.1.4)$$

que acopla o conjunto de variáveis $\{\mathbf{r}_i\}$. Sem ele, a solução seria muito mais simples, como é o caso para todos os sistemas hidrogenóides, onde um único elétron está sob a influência de um campo central. Sistemas desse tipo são o único caso em que soluções analíticas são conhecidas.

Uma alternativa para contornar essa dificuldade, é tratar um elétron de cada vez e resolver a equação para esse particular elétron quando ele está sob a ação do campo médio de todos os outros e do núcleo. Essa é a base para o tratamento de sistemas maiores. Na aproximação de campo médio, para um sistema de N-elétrons, a interação coulombiana entre o i-ésimo elétron e a densidade eletrônica pelos outros N-1 elétrons é descrita pelo potencial

de Hartree $V_H^{(i)}$

$$V_H^{(i)}[r] = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}, \quad (2.1.5)$$

onde $\rho(\mathbf{r}) = \sum_j |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2$ é a densidade eletrônica do sistema.

No método de Hartree-Fock consideramos a propriedade de antissimetria da função de onda, que deve ser escrita como um determinante de Slater

$$\Psi^{HF}(\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2, \dots, \mathbf{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_1(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_2(\mathbf{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2\sigma_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.1.6)$$

onde as funções $\psi_i(\mathbf{r}_j\sigma_j)$ são funções de onda de um elétron e devem ser ortogonais entre si, e sendo $\mathbf{r}_i$ e σ_i a posição e o spin do i -ésimo elétron respectivamente, e N o número total de elétrons. Com essa aproximação, a energia do sistema pode ser escrita como

$$\begin{aligned} E^{HF} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = & \sum_{i,a} \int \psi_a^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext} \right) \psi_a(\mathbf{r}_i) d^3\mathbf{r}_i \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i,a,b} \iint \frac{|\psi_a(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_b(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i,a,b} \iint \psi_a^*(\mathbf{r}_j) \psi_b^*(\mathbf{r}_i) \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \psi_a(\mathbf{r}_i) \psi_b(\mathbf{r}_j) d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{r}_j \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

onde podemos distinguir o termo puramente coulombiano ou de Hartree, e um termo não-local proveniente da antissimetria da função de onda chamado de interação de troca. Para $i = j$ o termo de troca cancela exatamente com o termo de Hartree de modo que a auto-interação do elétron é naturalmente removida.

De acordo com o princípio variacional, a energia do estado fundamental é obtida por minimização da energia total do sistema (Equação 2.1.7) em relação às funções de um elétron $\psi_a(\mathbf{r}_i)$, que a princípio são desconhecidas. Aplicando esse procedimento chegamos à

equação integro-diferencial de Hartree-Fock

$$h(\mathbf{r}_i)\psi_a(\mathbf{r}_i) + \left[\sum_{b \neq a} \int \frac{|\psi_b(\mathbf{r}_i)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_j \right] \psi_a(\mathbf{r}_i) - \left[\sum_{b \neq a} \int \frac{\psi_b^*(\mathbf{r}_j)\psi_a(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3\mathbf{r}_j \right] \psi_b(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_a \psi_a(\mathbf{r}_i), \quad (2.1.8)$$

onde h é o operador de uma partícula que contém os termos de energia cinética e de interação elétron-núcleo. Esta equação deve ser resolvida iterativamente até atingir autoconsistência.

O significado físico das energias obtidas dessa maneira é viabilizado com o Teorema de Koopmans, que afirma que cada autovalor do orbital de Hartree-Fock ocupado é a energia necessária para remover um elétron do estado de partícula única ao qual corresponde:

$$I_s = E_s(N-1) - E(N) = -\varepsilon_s. \quad (2.1.9)$$

Se admite a aproximação de orbitais congelados, isto é, após a remoção de um elétron no orbital s de um sistema de N elétrons, os $N-1$ orbitais restantes de partícula única permanecem inalterados. No caso específico do estado mais alto ocupado, o Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO), temos que sua energia corresponde ao Potencial de Ionização.

O maior problema da Teoria Hartree-Fock é a não inclusão de efeitos de correlação eletrônica, que se refere à validade de se representar a função de onda total de muitos corpos como um único determinante de Slater constituído de orbitais de partícula única. Levando em conta os efeitos de correlação, o teorema de Koopmans pode ser obedecido.

2.2 Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory, DFT)

Na DFT há uma redefinição na maneira de se resolver o problema de muitos corpos interagentes. A função de onda deixa de ser a variável básica para dar lugar à densidade eletrônica, ou seja, a Equação de Schrödinger de N elétrons com uma função de onda de $3N$ variáveis dá lugar a uma equação da densidade eletrônica no espaço real, $\rho(\mathbf{r})$ (45),

cuja integração fornece o número total N de elétrons. Tal mudança facilita, drasticamente, a obtenção da solução do problema de muitos corpos por um cálculo computacional.

A densidade eletrônica do estado fundamental é definida pela integração em $(N - 1)$ dimensões

$$\rho(\mathbf{r}) = \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)^* \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N, \quad (2.2.1)$$

em que $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a função de onda total anti-simetrizada solução do estado fundamental do hamiltoniano interagente, ou seja, o estado de menor energia.

A energia total do sistema, através da função de onda total $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, é dada pela integração em N dimensões

$$E = \int \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)^* \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}_2 \dots d^3\mathbf{r}_N = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.2.2)$$

Com a definição da densidade $\rho(\mathbf{r})$, a energia total se escreve como

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho], \quad (2.2.3)$$

sendo o primeiro termo a energia cinética dos elétrons, o segundo o potencial de repulsão entre os mesmos e o terceiro o potencial externo produzido pelos núcleos. Até aqui todos os elétrons interagem entre si.

De acordo com Kohn e Sham (46), é possível utilizar um sistema de referência de elétrons não-interagentes para descrever o sistema interagente. Isto pode ser feito através de um Hamiltoniano que tenha um potencial local efetivo $v_{ef}(\mathbf{r})$ tal que a densidade de elétrons não interagentes seja a mesma do sistema interagente.

$$E_S[\rho] = T_S[\rho] + \int v_{ef}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.2.4)$$

Para que a densidade seja a mesma devemos ter

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}, \quad (2.2.5)$$

onde E_{xc} inclui não apenas a interação elétron-elétron não-clássica (troca e correlação), mas também a parte residual da energia cinética exata do sistema de elétrons que interagem. Como agora temos um problema de elétrons não-interagentes, a função de onda total do sistema é tomada como um produto anti-simetrizado de N funções de onda de um elétron, $\psi_a(\mathbf{r}_i)$, representado por um determinante de Slater como 2.1.6, o que torna o problema novamente factível.

Para obter as funções de onda de um elétron, os orbitais de Kohn-Sham (KS) ψ_a^{KS} , deve-se resolver a Equação de Schrödinger de um elétron

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(\mathbf{r})\right) \psi_a^{KS} = \epsilon_a \psi_a^{KS}. \quad (2.2.6)$$

Com isso a densidade será

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_a^{ocupados} 2 \left| \psi_a^{KS} \right|^2 = \rho_0. \quad (2.2.7)$$

Assim, a resolução do problema consiste em um esquema de iteração auto-consistente. Deve começar com uma densidade teste, a qual fornece um potencial efetivo e uma equação de Schrödinger de uma partícula com seus orbitais e sua função de onda total. Esta, por sua vez, fornece uma nova densidade, a qual deve ser utilizada para reiniciar o ciclo. O esquema KS, dessa forma, permite, calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Todas as outras propriedades do sistema podem, igualmente, ser calculadas, desde que os funcionais da densidade eletrônica sejam devidamente conhecidos. Por outro lado, apesar deste método apresentar uma vantagem em relação ao método HF por incluir, em princípio, a interação de correlação, agora a auto-interação eletrônica não é eliminada.

2.2.1 Funcionais de Troca e Correlação

Conforme discutido na seção anterior, a energia de troca-correlação é definida como um funcional da densidade eletrônica. Embora o teorema de Hohenberg e Kohn (45) estabeleça que existe um funcional da densidade eletrônica, este é desconhecido em sua forma exata.

No entanto, existem algumas aproximações.

A aproximação da densidade local (Local Density Approximation, LDA) baseia-se na teoria do gás de elétrons homogêneo para encontrar funcionais de troca e correlação aproximados. Um sistema não-homogêneo com uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, é tratado, na aproximação LDA, aproximando-se $E_{xc}[\rho]$ pelo valor correspondente ao gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica igual a $\rho(\mathbf{r})$ e calculado explicitamente através da aproximação de Monte Carlo. Entre os funcionais LDA mais usados estão os Perdew-Zunger (PZ) (47) e Perdew-Wang (PW) (48).

Há várias formas de melhorar a aproximação LDA. Um passo natural a ser seguido consiste em incluir correções do gradiente da densidade eletrônica no funcional E_{xc} . O conjunto desses funcionais é chamado, coletivamente, de aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA). Há vários funcionais de troca-correlação hoje disponíveis. Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (33) propuseram um funcional de troca e correlação que, juntamente com suas subseqüentes revisões, tem sido largamente utilizado e considerado dos mais precisos disponíveis atualmente.

2.2.2 Bases

Para resolver a equação de autovalores 2.2.7 é conveniente expandir a função de onda em uma base. A vantagem é ser computacionalmente mais simples, a desvantagem é que a base precisa ser muito grande para ser completa. Neste trabalho, utilizamos dois tipos: base atômica localizada e base de ondas planas.

A base localizada é utilizada no pacote computacional FHI-AIMS (42). Neste método, assumimos que na vizinhança de cada átomo do sistema estudado o Hamiltoniano total pode ser aproximado por um hamiltoniano de sítio local. Se o sistema tem N sítios e cada um possui uma função de onda associada, então a autofunção do Hamiltoniano total será uma combinação linear destas N autofunções de 1 sítio. A vantagem de uma base atômica

localizada, além da sua simples interpretação física, é ser bem menor que uma de onda planas. A desvantagem é o fato da base não ser ortogonal.

A base de ondas planas é utilizada no código Quantum Espresso (43). Para um arranjo periódico de átomos, o potencial deve exibir a mesma periodicidade, bem como a função de onda (nesta há ainda um fator de fase). Isto possibilita a expansão da função de onda em ondas planas. Quanto maior o número de ondas planas melhor será a descrição do problema. A quantidade de ondas planas utilizadas é estipulada em função de uma energia de corte em eV . Todas as ondas planas com uma energia cinética menor que E_{cut} serão incluídas na base.

A vantagem de se utilizar ondas planas está no fato de estas serem uma base matematicamente simples e de suas derivadas serem produtos no espaço $\mathbf{k}$. Uma desvantagem, entretanto, é que o número necessário de ondas planas para uma convergência pode aumentar excessivamente na descrição de estados localizados. Para os estados mais restritos aos núcleos (os estados de caroço) este problema é contornado com o uso do método dos Pseudopotenciais.

Em geral, em um átomo, apenas os elétrons da camada de valência são quimicamente ativos, participando da determinação das propriedades de sólidos e moléculas. Já os chamados elétrons de caroço, que estão fortemente ligados ao núcleo, são quimicamente inertes, dependendo pouco do ambiente químico no qual o átomo se encontra. Valendo-se disso, a aproximação de pseudopotencial consiste em substituir o potencial gerado pelos elétrons de caroço mais o núcleo por um potencial efetivo dentro da região de caroço, definida por um raio de corte r_c . O pseudopotencial, V_{PS} , é mais fraco que o original na região $r < r_c$ porque os elétrons do caroço blindam o potencial nuclear. Fora da região de caroço, $V_{PS} = V$. Dessa forma, o número de elétrons é reduzido nos cálculos, diminuindo o custo computacional. O código FHI-AIMS (42) não utiliza pseudo-potencial (por isso a base é chamada *all electron*), mas para o Quantum Espresso (43) utilizamos o pseudopotencial de norma conservada de Hartwigesen-Goedecker-Hutter (49).

2.3 Teoria de Interação de Muitos Corpos: O Método GW

Em geral os métodos LDA e GGA tem sido aplicados com sucesso na descrição das propriedades estruturais de moléculas e sólidos, tais como comprimento de ligação e ângulos, constantes elásticas, propriedades vibracionais. Entretanto, a aproximação de campo médio envolvida resulta em imprecisões mesmo nos estados eletrônicos ocupados. Essa falha da aproximação KS-DFT é usualmente atribuída ao cancelamento incompleto da auto-interação artificial existente nos funcionais (50). Além disso, os auto-valores dos orbitais virtuais, desocupados, não são formalmente providos de significado físico. Dessa forma, o valor do potencial de ionização e principalmente do gap fundamental eletrônico não são quantidades inteiramente confiáveis nos resultados DFT para o sistema neutro.

A determinação dos níveis eletrônicos bem como do IP (Ionization Potential) é uma questão que nos interessa neste trabalho, tornando-se assim imprescindível passar a métodos para tratar o problema de muitos corpos, e com isso obter informações físicas mais precisas. A teoria de funções de Green de muitos corpos proporciona a base formal para isto. Neste método, a equação de Schrodinger (para uma partícula única) é substituída por uma equação para a Função de Green

$$(E - \hat{H}_0 - \hat{V}(\mathbf{r}))G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.3.1)$$

(onde $\hat{H}_0$ é o Hamiltoniano não interagente, separado da interação $\hat{V}(\mathbf{r})$). Os autovalores do Hamiltoniano total ($\hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r})$) são obtidos através dos pólos da Função de Green (ou, no caso de operadores, nos valores de E que tornam $\det(\mathbf{G}^{-1}) = 0$). Por exemplo, para o caso não-interagente, a função de Green é dada por

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n}, \quad (2.3.2)$$

onde $\psi_n(\mathbf{r})$ denota a função de onda associada ao estado eletrônico n (sendo possível expandí-la em uma base e tratar os produtos de coeficientes assim obtidos na equação acima como

elementos de uma matriz). Para o problema de muitos corpos interagentes, a função de Green total, que guarda uma analogia ao teorema de Koopmans complementado, pode ser escrita como

$$(\mathbf{G}(E))_{ij} = \sum_m \frac{\langle \Psi_0(N) | a_i^\dagger | \Psi_m(N-1) \rangle \langle \Psi_m(N-1) | a_j | \Psi_0(N) \rangle}{E - [E_0(N) - E_m(N-1)]} + \sum_p \frac{\langle \Psi_0(N) | a_i | \Psi_p(N+1) \rangle \langle \Psi_p(N+1) | a_j^\dagger | \Psi_0(N) \rangle}{E - [E_p(N+1) - E_0(N)]}, \quad (2.3.3)$$

onde as somas são sobre todos os m e p estados do sistema de $N-1$ e $N+1$ partículas respectivamente. $\Psi_0(N)$ representa a função de onda completa exata do estado fundamental do sistema de N partículas, $\Psi_m(N-1)$ do estado de $N-1$ (em que foi retirada uma partícula no estado m) e $\Psi_p(N+1)$ do estado de $N+1$ (em que foi acrescentada uma no estado p). $E_0(N)$, $E_m(N-1)$ e $E_p(N+1)$ representam as respectivas energias dessas funções de onda, e $a_i^\dagger(a_i)$ é o operador de criação (destruição) de uma partícula no estado i . Os pólos dessa função de Green de muitos corpos correspondem às energias de excitação do teorema de Koopmans, ou seja, incluem todos os efeitos de correlação.

Mesmo em um sistema de muitos corpos a imagem de partícula única pode ser mantida. Nesse caso o sistema original de partículas interagentes é representado por quasi-partículas fracamente interagentes, uma combinação de um elétron (ou buraco) blindado por uma nuvem de polarização ou, em outras palavras, um efeito coletivo do sistema de muitos corpos. Com isso, a equação para a Função de Green pode ser reescrita como a Equação de Dyson

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) + \int d\mathbf{r}'' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', E) \Sigma(\mathbf{r}'', E) G(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', E) \quad (2.3.4)$$

ou, em formato de operadores, $\mathbf{G} = \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0 \Sigma \mathbf{G}$. O operador de auto-energia não-local Σ contém todos os efeitos de interação elétron-elétron efetivos da quasi-partícula com a nuvem de polarização, e é dependente da energia E .

Por outro lado, o valor médio de um operador, dentro deste formalismo, pode ser escrito em termos da função de Green. No caso do operador de auto-energia, que corresponde a

uma interação efetiva média do potencial coulombiano dinamicamente blindado $\mathbf{W}$, temos $\Sigma = i\mathbf{GW}$.

A blindagem associada ao potencial $\mathbf{W}$, por sua vez, pode ser traduzida na resposta dielétrica, também chamada permissividade relativa, como $\mathbf{W} = \varepsilon^{-1}\mathbf{v}$, sendo $v = \frac{1}{|r-r'|}$. Como a função ε é geralmente não local, a relação integral se torna

$$W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{r}'' \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'') \frac{1}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}'|} \quad (2.3.5)$$

Na aproximação RPA (Random Phase Approximation), que é uma aproximação de campo médio apenas sobre pares de operadores de partículas única (e não sobre operadores individuais) (51), ε pode ser escrita como

$$\varepsilon^{\text{RPA}} = \mathbf{1} - \mathbf{vP}, \quad (2.3.6)$$

onde $\mathbf{P}$, a polarizabilidade, é definida como $\mathbf{P} = -i\mathbf{GG}$.

Temos assim um conjunto de cinco equações integrais acopladas, as Equações GW (38), envolvendo os operadores Σ , $\mathbf{G}$, $\mathbf{W}$, ε e $\mathbf{P}$, que podem em princípio ser resolvidas iterativamente:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= -i\mathbf{GG} \\ \varepsilon &= \mathbf{1} - \mathbf{vP} \\ \mathbf{W} &= \varepsilon^{-1}\mathbf{v} \\ \Sigma &= i\mathbf{GW} \\ \mathbf{G} &= \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0\Sigma\mathbf{G}. \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

O primeiro passo iterativo deste ciclo é chamado de aproximação G_0W_0 . Ele parte de $\mathbf{G} = \mathbf{G}_0$ e fornece

$$\begin{aligned}
\mathbf{P}_0 &= -i\mathbf{G}_0\mathbf{G}_0 \\
\varepsilon &= \mathbf{1} - \mathbf{v}\mathbf{P}_0 \\
\mathbf{W}_0 &= \varepsilon^{-1}\mathbf{v} \\
\Sigma_0 &= i\mathbf{G}_0\mathbf{W}_0 \\
\mathbf{G} &= \mathbf{G}_0 + \mathbf{G}_0\Sigma_0\mathbf{G}_0
\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

Nessa última aproximação a energia é calculada apenas uma vez, enquanto o procedimento mais rigoroso exigiria um cálculo auto-consistente. Como as energias de quasi-partícula são calculadas perturbativamente a partir de um cálculo preliminar de partícula única (geralmente DFT ou DFTh - ver definição abaixo), a correção G_0W_0 pode depender do ponto de partida [(40), (41)]. Neste trabalho nos referimos ao G_0W_0 baseado em PBE e PBEh como $G_0W_0@PBE$ e $G_0W_0@PBEh$, e os utilizamos conforme implementado no código FHI-AIMS (42) para sistemas finitos e no Yambo (44) para sistemas periódicos (neste último deve ser usado a partir dos resultados conseguidos com o Quantum Espresso (43)).

2.4 Funcionais Híbridos: Determinação do α

Voltando à aproximação de campo médio, uma outra opção de metodologia são os Funcionais Híbridos, nos quais uma parte da energia de troca convencional da DFT é substituída pela troca exata do método Hartree-Fock. A idéia principal dos funcionais híbridos é reduzir os erros de auto-interação presentes na DFT.

Neste trabalho utilizamos o funcional híbrido derivado do PBE, o PBEh [(34), (35), (36)]

$$E_{xc}^{PBEh} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{PBE} + E_c^{PBEh}, \tag{2.4.1}$$

sendo E_x^{HF} a energia de troca exata de Hartree-Fock, α um fator de mistura ($0 \leq \alpha \leq 1$), E_x^{PBE} a energia de troca PBE e E_c^{PBE} a de correlação.

Um problema no uso de funcionais híbridos é a determinação da fração de troca ótima, que é dependente do sistema em estudo, já que o caráter da distribuição eletrônica (difusa, localizada) é um fator muito importante. Uma proposta para encontrar a fração de troca ótima de maneira *internamente consistente*, sem ajustes derivados de resultados experimentais, conforme [(32), (52)], consiste no uso combinado de DFTh e correção de muitos corpos GW (que inclui os efeitos de auto-interação e correlação). Primeiramente obtém-se os orbitais e auto-valores a partir do funcional híbrido DFT e em seguida usa-se os mesmos como entrada para a correção $G_0W_0@PBEh$. Os resultados de ambos são então comparados, com atenção especial para a energia do HOMO, verificando a adequação do teorema de Koopmans (nesse caso, complementado) para o potencial de ionização ($IP = -\epsilon_{HOMO}$). A estratégia adotada consiste na escolha do parâmetro α de fração de troca que melhor descreve o potencial de ionização do sistema, ou seja, encontrar o parâmetro α com o qual a correção de quasi-partícula para o nível HOMO seja minimizada. Dessa forma, obtém-se um potencial de troca e correlação no formalismo de Kohn-Sham generalizado que é *internamente consistente*, o qual é chamado *ic- α* .

Uma outra metodologia para a descrição do HOMO é o LDA-1/2, que se utiliza dos orbitais de transição de Slater com ocupação fracionária (53) e do teorema de Janak (54) para reescever o IP (complementando o teorema de Koopmans, considerando em princípio os efeitos de correlação) como a energia do HOMO mas com ocupação 1/2, significando um sistema semi-ionizado. Esta energia para um estado de ocupação fracionária pode ser reescrita como a energia do HOMO subtraída de uma auto-energia associada a um potencial efetivo (55), que deve ser maximizada a fim de minimizar a energia do estado. Na metodologia que utilizamos, entretanto, o objetivo principal não foi a descrição da energia HOMO mas a determinação (internamente consistente) da fração de troca exata ótima *ic- α* , que possa ser usada no funcional de troca e correlação DFT-PBEh para descrever de forma ótima o "ambiente" eletrônico do sistema na região próxima ao topo da banda de valência.

2.5 Interação de Dispersão: a Correção de Van der Waals

De maneira geral os funcionais GGA e híbridos proporcionam resultados confiáveis para todo tipo de ligação química (covalente, iônica, metálica e pontes de hidrogênio). Entretanto, esses funcionais não descrevem bem interações de Van der Waals, que são interações de longa distância, como será o caso dos nossos sistemas de camadas de átomos de Fósforo empilhadas umas sobre as outras. Um método pragmático para tratar esse problema tem sido adicionar um potencial de dispersão semi-empírico para a energia DFT de Kohn-Sham tradicional:

$$E_{DFT} = E_{KS-DFT} + E_{disp}. \quad (2.5.1)$$

No método de Tkatchenko e Scheffler (TS) (37), utilizado neste trabalho, as interações de Van der Waals são descritas através da

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{L}} \frac{C_6^{ij}}{r_{ij,\mathbf{L}}^6} f(r_{ij,\mathbf{L}}), \quad (2.5.2)$$

onde os somatórios são sobre todos os N átomos e sobre todas as translações $\mathbf{L} = (l_1, l_2, l_3)$ de uma célula unitária periódica de referência (sendo que no somatório em $\mathbf{L}$ tem-se $i \neq j$ quando $\mathbf{L} = 0$). O coeficiente C_6^{ij} denota o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij , $r_{ij,\mathbf{L}}$ a distância entre o átomo i (na célula unitária de referência) e o átomo j depois de serem realizadas $\mathbf{L}$ translações de célula unitária ao longo dos vetores da rede, e $f(r_{ij,\mathbf{L}})$ é uma função de amortecimento cujo papel é tornar as interações negligíveis a partir de uma distância de corte. Essa função é dada por

$$f = \frac{s_6}{1 + e^{-d(r_{ij}/(s_R R_{0ij}) - 1)}}, \quad (2.5.3)$$

onde s_6 , d e s_R são parâmetros otimizados para cada funcional DFT, e R_{0ij} está relacionado com a soma dos raios atômicos i e j

$$R_{0ij} = R_{0i} + R_{0j}, \quad (2.5.4)$$

que são tabelados para cada espécie atômica. Para sistemas finitos uma descrição correspondente é incluída, onde o somatório sobre as traslações $\mathbf{L}$ é descartado.

No método TS são consideradas para obtenção do coeficiente C_{6ij} as cargas de Hirshfeld, calculadas de forma ab initio, sem adição de termos parametrizados através de valores experimentais. O método de partição de Hirshfeld define o volume atômico efetivo como

$$v_i = \frac{\int r^3 w_i(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}}{\int r^3 n_i^{free}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}}, \quad (2.5.5)$$

sendo n a densidade eletrônica total, n_i^{free} a densidade eletrônica do átomo i livre e neutro, e w_i o peso de Hirshfeld, definido a partir das densidades eletrônicas dos átomos livres como

$$w_i = \frac{n_i^{free}(\mathbf{r})}{\sum_j^N n_j^{free}(\mathbf{r})}. \quad (2.5.6)$$

Com esse método, os os raios atômicos R_{0i} , os coeficientes de dispersão C_{6ii} e polarizabilidades α_i são calculados a partir dos valores (tabelados) para átomos livres, segundo as expressões:

$$R_{0i} = v_i^{\frac{1}{3}} R_{0i}^{free}. \quad (2.5.7)$$

$$C_{6ii} = v_i^2 C_{6ii}^{free} \quad (2.5.8)$$

$$\alpha_i = v_i \alpha_i^{free} \quad (2.5.9)$$

Os coeficientes de dispersão C_{6ij} por fim são determinados como

$$C_{6ij} = \frac{2C_{6ii}C_{6jj}}{\left[\frac{\alpha_j}{\alpha_i} C_{6ii} + \frac{\alpha_i}{\alpha_j} C_{6jj} \right]} \quad (2.5.10)$$

Este método fornece bons resultados para sistemas em que as interações de longa distância de dispersão van der Waals são importantes.

Capítulo 3

Sistemas à base de Fósforo: Propriedades Estruturais

O Fósforo no estado sólido pode ser encontrado em várias formas alotrópicas, sendo as mais comuns o Fósforo Branco e o Fósforo Vermelho, ambas muito reativas. Por último foi produzido, a partir destes, o alótropo Fósforo Preto, que é mais estável que as formas anteriores e a partir do qual pôde ser extraído o material bidimensional Fosforeno.

Dentre estes vários alótropos o primeiro a ser produzido foi o Fósforo Branco, descoberto pelo alquimista alemão Henning Brand em 1669, na cidade de Hamburgo, que na procura da pedra filosofal (56) obteve um material branco que brilhava no escuro, por isso o nome Fósforo, do latim Phosphorus - portador de luz.

O Fósforo Branco existe como arranjo amorfo de uma molécula, P_4 , feita de quatro átomos em uma estrutura tetraédrica, onde cada átomo de Fósforo está ligado aos outros três. Este arranjo resulta em grande tensão e instabilidade. É um sólido translúcido que rapidamente se torna amarelo quando exposto à luz, sendo também conhecido como Fósforo Amarelo. Ele brilha esverdeado no escuro (quando exposto ao oxigênio) e é altamente inflamável em contato com o ar.

O Fósforo Vermelho não reage espontaneamente com o ar, e pode ser formado por

aquecimento de Fósforo Branco a 300 ° C na ausência de ar ou expondo o Fósforo Branco à luz solar. O Fósforo Vermelho existe como uma rede amorfa. Em condições padrão é mais estável que o Fósforo Branco, mas menos estável que o Fósforo Preto (BP).

De todas as formas alotrópicas conhecidas, a mais estável a temperatura e pressão ambiente é o BP, que pode ser preparado por vários métodos a partir do Fósforo Branco, como a síntese de alta pressão (7),(17), a recristalização usando Bi (17),(18) ou Hg (18),(19) como catalisadores, e por uma sequência complexa de fusão e recozimento a temperaturas elevadas (19),(20).

O BP tem algumas semelhanças com a Grafite, com suas camadas de átomos empilhadas umas sobre as outras, unidas (em parte) por interações de dispersão de van der Waals (21). As semelhanças também incluem a possibilidade de esfoliação dessas camadas, resultando em Fosforeno, um material 2D com promissoras propriedades de transporte de carga.

O Fosforeno foi primeiramente sintetizado a partir do Fósforo Preto por esfoliação (6) e técnicas de plasma assistida (7). Um grande número de propriedades e aplicações interessantes já foram anunciadas e relatadas. Cálculos quânticos prevêm grandes figuras de mérito termoelétricas (8), supercondutividade (9), recursos optoeletrônicos (10), estabilidade mecânica (11), e características anisotrópicas como condutância elétrica (12) além de dependência do gap com o número de camadas (13).

Nanoestruturas desse material, como nanofitas (1D) (57), podem oferecer um controle preciso sobre suas propriedades de carga e de transporte de spin. A obtenção de nanoestruturas de BP como pontos quânticos foi alcançada em 2015 por Zhang et al. (58), seguido de vários outros grupos [(59)-(60)]. Essas nanoestruturas 0D têm propriedades eletrônicas e óticas peculiares, e foram exploradas como possíveis dispositivos de memória (58), óptica não linear (61), tratamento fototérmico (62), bem como detecção de gás e umidade [(59),(60)]. A dependência do tamanho dos pontos quânticos de BP na sua emissão de luz e o mecanismo subjacente também foram investigados (63).

Neste trabalho utilizamos a DFT (com PBE) para realizar um estudo de sistemas à base de Fósforo, a fim de determinar suas propriedades estruturais. Desse modo, iniciamos pelo tridimensional BP, e depois passamos para a bidimensional monocamada de átomos de Fósforo extraída do mesmo, o Fosforeno propriamente dito, bem como a bi e tricamada. Depois, a partir do Fosforeno, recortamos nanofitas (1D), tanto com borda zigzag quanto armchair, e também pequenos nanoflocos (0D), com os dois tipos diferentes de bordas, sendo esses últimos em tamanhos crescentes; tanto as nanofitas quanto os nanoflocos tiveram suas bordas saturadas com H. Finalmente analisamos pequenas moléculas feitas de P e H.

Todas essas estruturas obtidas neste capítulo serão utilizadas nos capítulos posteriores, para cálculos de estrutura eletrônica e para a simulação da esfoliação. As simulações foram executadas utilizando os pacotes computacionais FHI-AIMS (42) e Quantum Espresso (43), sendo o primeiro de um código de bases localizadas *all-electron* e o segundo de bases de ondas planas e com pseudo-potencial. Para ambos em todos os cálculos foram usados como critério de convergência para a energia o valor $10^{-6} eV$ e para as forças $10^{-3} eV/\text{\AA}$. Para o Quantum Espresso foi usado o pseudo-potencial Hartwigesen-Goedecker-Hutter (49). Demais parâmetros utilizados serão informados adiante para cada estrutura.

3.1 BP, Monocamada e Multicamadas de Fosforeno

Foram feitos primeiramente cálculos para o cristal de BP, e determinados os seus parâmetros de rede. Esse material é composto por camadas empilhadas umas sobre as outras com um deslocamento lateral entre as mesmas, em um padrão que se repete a cada duas camadas, conhecido como empilhamento AB. A estrutura do material é ortorrômbica com uma célula unitária de dimensões experimentais $(a, b, c) = (3.31, 4.38, 10.50) \text{\AA}$ (64), contendo 8 átomos, sendo 4 em cada camada. Cada uma destas camadas, por sua vez, possui dois átomos em uma coordenada z e mais dois em outra, conforme ilustrado na Figura 3.1.

Partindo dos valores experimentais mencionados acima foi feita uma otimização dos

Figura 3.1: Visualização da estrutura cristalina do Fósforo Preto, BP, sendo a cor das camadas diferente apenas pictoricamente: (a) visão tridimensional, eixos indicados à esquerda, (b) visão em plano(y,z), (c) visão em plano (x,y)

parâmetros de rede, utilizando o funcional PBE com o pacote computacional FHI-AIMS (42) (e depois com o Quantum Espresso (43) encontrando os mesmo valores), com o van der Waals Tkatchenko-Scheffler (TS) (37), utilizando uma malha de pontos k de $15 \times 15 \times 15$. Os valores teóricos que minimizam a energia mostram uma variação de apenas 3% em relação aos parâmetros experimentais, apresentando portanto uma boa concordância, conforme Tabela 3.1.

Cristal BP				
Parâmetro de Rede	Exp * (Å)	Exp ** (Å)	Exp *** (Å)	Teo (Å)
a	3.31	3.32	3.27	3.31
b	4.38	4.38	4.34	4.41
c	10.50	10.48	10.70	10.63

Tabela 3.1: Comparação dos resultados experimentais (Exp) de * (64), ** (65) e *** (66) com os resultados teóricos obtidos neste trabalho (Teo) para o cristal BP.

Em cada camada de planos de Fósforo dentro da célula unitária, foram denotados como P1 os dois átomos de maior coordenada z, e P2 os restantes, conforme a Figura 3.2. Entre os três vizinhos mais próximos de cada átomo de Fósforo, dois possuem a mesma coordenada z e um uma diferente. Designamos por P1P1 e P2P2 as distâncias entre vizinhos mais próximos de mesma coordenada z e P1P2 entre vizinhos com coordenadas diferentes. Também designamos como P1P1P1 e P2P2P2 o ângulo formado entre Fósforos com mesmo z

Figura 3.2: Visualização de célula unitária do cristal BP, onde, em cada plano da mesma, os dois átomos de maior coordenada z (cor amarela) são denotados como P1, e os outros dois (cor azul) como P2.

e P1P2P2 (que é igual a P2P1P1) com z diferente. Observamos que os átomos do tipo P1 apresentam as mesmas distâncias e ângulos entre si que os átomos do tipo P2, porém os valores são diferentes quando analisamos distâncias e ângulos que envolvem átomos de tipos diferentes (distancia P1P2 e ângulo P1P2P2). Os valores experimentais obtidos por espectroscopia de difração de nêutrons (NPD - Neutron Powder Diffraction) (64), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (Nuclear Magnetic Resonance - NMR) (65), espectroscopia de difração de fotoelétrons excitados com radiação síncrotron (X-ray Photoelectron Diffraction - XPD) (66) e os valores teóricos obtidos neste trabalho estão comparados na Tabela 3.2. Podemos ver que a DFT na aproximação PBE nos traz resultados confiáveis.

Cristal BP				
Distância	Exp * (Å)	Exp ** (Å)	Exp *** (Å)	Teo (Å)
P1P1	2.22	2.22	2.20	2.23
P2P2	2.22	2.22	2.20	2.23
P1P2	2.23	2.24	2.18/2.23	2.25
Ângulo	Exp * (°)	Exp ** (°)	Exp *** (°)	Teo (°)
P1P1P1	96.5	96.4	96.1	96.2
P2P2P2	96.5	96.4	96.1	96.2
P1P2P2	101.9	102.1	103.6/100.9	102.3
P2P1P1	101.9	102.1	103.6/100.9	102.3

Tabela 3.2: Comparação dos resultados experimentais (Exp) de * (64), ** (65) e *** (66) com os resultados teóricos obtidos neste trabalho (Teo) para o cristal BP.

Os mesmos resultados estruturais podem ser reobtidos através de uma simetria para a célula unitária diferente, ilustrada na Figura 3.3. A simetria anterior será usada na construção de multicamadas de Fosforeno com números pares de camadas, e esta com números ímpares, como a monocamada (na qual apenas os átomos centrais da célula são incluídos).

A diferença entre as duas simetrias, quanto às suas operações, está ilustrada na Figura 3.4. Na simetria para número ímpar de camadas, há um plano de reflexão σ no centro da célula unitária coincidindo com o plano yz, e há também um eixo de rotação C_2 passando pelo meio da camada central da estrutura, esse eixo coincidindo com o eixo de coordenadas x . Além dessas operações há o centro de inversão i , que corresponde a essas duas operações aplicadas conjuntamente ($i = \sigma C_2$). Já na simetria para número par de camadas há apenas o centro de inversão.

Um vez obtida a geometria do cristal de BP passou-se ao estudo da monocamada de átomos de Fósforo, o Fosforeno propriamente. Dessa forma, a partir do cristal de BP, foi construída uma monocamada, que trata-se portanto de um material bidimensional (2D). Esse modelo no método computacional que usamos, ou seja, espaço tridimensional com células

Figura 3.3: Simetria para o cristal BP: a) visão do plano (y,z) e b) visão do plano (x,y).

Figura 3.4: a) Simetria para um número par de camadas de Fosforeno: há apenas o centro de inversão i . b) Simetria para um número ímpar de camadas: além do centro de inversão $i = \sigma C_2$ há individualmente um plano de reflexão σ (plano yz) e um eixo de rotação C_2 (eixo x).

periódicas, é chamado de modelo da fatia, uma vez que, quando a supercélula é repetida em todas as três dimensões, ele define uma série de fatias “empilhadas”, separadas por espaço vazio.

A simulação do material 2D (x,y) se faz assim através de cálculo para periodicidade 3D (x,y,z), porém com espaçamento em z suficiente para que não haja interação entre as imagens das fatias vizinhas, no nosso caso a distância entre fatias é 15 Å.

Quanto à escolha do número adequado de pontos $\mathbf{k}$ para reproduzir a zona de Brillouin de uma superfície, deve ser destacada uma observação bastante útil. Uma das dimensões da supercélula é bem grande, pois inclui o vácuo, e isto significa que sua dimensão correspondente no espaço recíproco é bem pequena. Usualmente há apenas uma dispersão muito

pequena na estrutura de bandas nessa coordenada e um único ponto $\mathbf{k}$ já fornece bons resultados. Sendo assim, foi usada uma malha de pontos $\mathbf{k}$ de $15 \times 15 \times 1$. A célula unitária da estrutura está mostrada na Figura 3.5.

Figura 3.5: Visualização da célula unitária do Fosforeno: a) visão do plano (y,z) e b) visão do plano (x,y).

A partir deste recorte do BP, foram reotimizadas as posições dos átomos de Fósforo em x e y bem como os parâmetros laterais a e b da célula primitiva original. Como resultado as mudanças foram muito pequenas, em relação a uma camada de BP.

Finalmente foram estudadas multicamadas de Fosforeno, bi e tricamada, mantendo a camada de vácuo já utilizada para a monocamada. Novamente, os parâmetros de rede laterais bem como as posições dos átomos foram reotimizados mas houve apenas pequenas alterações. As estruturas estão mostradas na Figura 3.6.

Os valores obtidos dos parâmetros de rede das mono e multicamdas e do BP estão mostrados na Tabela 3.3.

Figura 3.6: Representação de multicamadas de Fosforeno: a) bicamada e b) tricamada. Em ambas, visão do plano (y,z).

Célula unitária	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Monocamada	3.31	4.41	
Bicamada	3.31	4.43	
Tricamada	3.31	4.42	
BP	3.31	4.41	10.63

Tabela 3.3: Comparação dos resultados teóricos obtidos neste trabalho para o Fosforeno (monocamada) e multicamadas comparados ao BP.

Nota-se que o parâmetro “a” (que corresponde a direção x, *zigzag*) não sofre alteração desde o BP até a monocamada. O parâmetro “b” (y, *armchair*) entretanto aumenta, ligeiramente em relação ao BP, nas outras estruturas, com tendência decrescente já entre bi e tricamada. As multicamadas portanto são alongadas ao longo da direção *armchair* porém não fortemente.

Foi observado ainda que as superfícies das multicamadas podem mostrar diferentes ângulos e distâncias de primeiros vizinhos em relação às camadas mais internas. Na tricamada por exemplo, a camada central apresenta os mesmos ângulos e distâncias em relação ao BP (tabela 3.2), porém as camadas mais externas estabilizam com valores diferentes, conforme mostrado na Tabela 3.4.

Tricamada					
Distância	Centro (Å)	Superfície (Å)	Ângulo	Centro (°)	Superfície (°)
P1P1	2.23	2.22	P1P1P1	96.2	96.6
P2P2	2.23	2.23	P2P2P2	96.2	96.2
P1P2	2.25	2.25	P1P2P2	102.4	102.5
			P2P1P1	102.4	102.5

Tabela 3.4: Comparação dos ângulos e distâncias na camada central e nas mais externas da tricamada de Fosforeno.

Podemos ver que na camada mais externa a distância entre os átomos com coordenada z diferente (P1P2) diminui, ou seja, a camada é comprimida nessa direção. Isto está de acordo com o obtido por espectroscopia de difração de fotoelétrons excitados com radiação síncrotron (X-ray Photoelectron Diffraction - XPD) em (66) para a superfície de amostra de BP.

Por fim foi analisada a energia de ligação das multicamadas, bem como a respectiva contribuição da interação de van der Waals. Definimos primeiramente E_n e E_{BP} como a energia total das n -camadas e do BP, respectivamente, por átomo de Fósforo. A partir destas, a energia de ligação de cada um (por átomo de Fósforo) fica definida como:

$$\Delta E_n = E_n - E_1 \quad (3.1.1)$$

$$\Delta E_{BP} = E_{BP} - E_1, \quad (3.1.2)$$

sendo E_1 a energia por átomo de Fósforo na monocamada de Fosforeno. Usando as mesmas expressões porém substituindo todas as energias totais pelas respectivas energias de van der Waals temos a contribuição desta interação nas energias de ligação. Os valores para as várias multicamadas e BP estão mostrados na tabela 3.5.

	Energia de Ligação (eV)	Contribuição de van der Waals (eV)
Bicamada	-0.030	-0.015
Tricamada	-0.038	-0.020
BP	-0.049	-0.026

Tabela 3.5: Energias de ligação (por átomo de Fósforo) e respectivas contribuições de van der Waals para as multicamadas de Fosforeno e para o BP.

Podemos observar que em todas as multicamadas até o BP a contribuição de van der Waals para a energia de ligação é de cerca de 50%. Assim as camadas de Fosforeno que compõem o sólido Fósforo Preto, assim como o Grafeno em relação ao Grafite, são ligadas em parte por interação de van der Waals (21). O restante da interação, como veremos adiante, é devido aos *lone pairs* de diferentes camadas ao longo do BP.

3.2 Nanofitas

A seguir estudamos nanofitas de Fosforeno. As bordas das fitas podem ser *armchair* ou *zigzag* e as estruturas otimizadas são mostradas nas figuras 3.7 e 3.8. A fita *armchair* foi construída a partir de uma largura de 4 parâmetros de rede da célula unitária na direção x - *zigzag*, e foram inseridos mais 15 Å de vácuo para evitar interação com a fita consecutiva. Na direção y - *armchair* a fita é periódica então bastaria apenas uma célula de comprimento nesta direção, porém a fita será usada em capítulo posterior para analisar a interação da mesma com moléculas de água, por isso foi construída com um comprimento maior também nessa direção (3 parâmetros de rede da célula unitária). Para a fita *zigzag* foram usadas as mesmas dimensões: 4 células unitárias na direção x - *zigzag* periódica e na direção y *armchair* 3 células adicionados a 15 Å de vácuo. A distância entre fitas consecutivas (tanto lateral quanto verticalmente no arranjo periódico) para ambos os tipos foi mantida em cerca de 15 Å. Todas as nanofitas foram saturadas com átomos de Hidrogênio nas bordas. As distâncias P-P bem como as posições dos átomos de Fósforo comparativamente à monocamada

de Fosforeno permaneceram as mesmas, exceto nas proximidades das bordas saturadas, havendo pequena distorção na posição dos átomos de Fósforo ligados diretamente aos átomos de Hidrogênio.

Figura 3.7: Representação da fita de Fosforeno com borda “armchair”. Visão do plano (x,y) em (a) e no (y,z) em (b). Os comprimentos laterais da nanofita correspondem a 4×3 células unitárias.

Figura 3.8: Representação da fita de Fosforeno com borda “zigzag”. Visão do plano (x,y) em (a) e no (y,z) em (b). Os comprimentos laterais da nanofita correspondem a 4×3 células unitárias.

Conforme já dito, estas estruturas serão usadas posteriormente para análise da interação das mesmas com moléculas de água.

3.3 Nanoflocos e Pequenas Moléculas

Passou-se em seguida para o estudo de nanoflocos de Fosforeno, iniciando pelo menor possível, constituído por um anel de átomos de Fósforo saturados com H formando P_6H_6 . A seguir foi-se aumentando gradativamente o tamanho desses nanoflocos, tanto com bordas do tipo *zigzag* como do tipo *armchair*, sendo todos saturados nas bordas com H e sempre otimizando-os com uso do PBE. Estas estruturas estão ilustradas na Figura 3.9.

Figura 3.9: Nanoflocos de Fosforeno, alternadamente com bordas *zigzag* e *armchair*. P_6H_6 *armchair* (a), $P_{16}H_{10}$ *zigzag* (b) e $P_{24}H_{12}$ *armchair* (c).

Estes nanoflocos serão usados no próximo capítulo para cálculos de estrutura eletrônica, em particular para o estudo e definição da fração de troca exata ótima $ic - \alpha$ (conforme descrito no capítulo anterior).

A seguir passamos ao estudo de pequenas moléculas feitas de P e H. Todas elas também serão usadas no capítulo seguinte para o procedimento de obtenção do $ic - \alpha$. Dentre as pequenas moléculas estudadas o P_4 , ou Fósforo Branco, foi escolhido como ponto de partida

por ser a menor molécula feita exclusivamente de Fósforo. A seguir foram feitos cálculos semelhantes com outras pequenas moléculas envolvendo Fósforo e Hidrogênio, como PH_3 (Figura 3.10(b)) e P_2H_4 (Figura 3.10(c)), pois todos os flocos de Fósforo serão saturados e conterão hidrogênio nas bordas. A molécula P_2H_4 é um composto inorgânico conhecido como Difosfano e o composto PH_3 como Fosfano na nomenclatura IUPAC. Essas moléculas estão ilustradas na Figura 3.10.

Figura 3.10: Pequenas moléculas formadas por Fósforo e Hidrogênio.

Aqui tratamos as propriedades estruturais, obtidas através do funcional PBE, puramente DFT. Os parâmetros geométricos calculados estão em boa concordância com os dados experimentais, conforme ilustrado na Tabela 3.6.

Molécula	Distância	Exp (Å)	Teo (Å)	Ângulo	Exp (°)	Teo (°)
P_4	PP	2.21	2.20	PPP	60	60
P_2H_4	PP	2.22	2.25	HPH	92	91.2
	PH	1.414	1.43	HPP	94.3	93.2
PH_3	PH (A)	1.42	1.43	HPH	93.3	92.4

Tabela 3.6: Comparação dos resultados teóricos obtidos neste trabalho (Teo) para as molécula de P_4 , P_2H_4 e PH_3 com os resultados experimentais (Exp) de (67).

Podemos observar que as distâncias e os ângulos envolvendo os átomos de Fósforo são similares àqueles do BP, mono e multicamadas de Fosforeno.

Conforme já dito, tanto os nanoflocos quanto as pequenas moléculas serão usadas no capítulo seguinte em cálculos de estrutura eletrônica.

3.4 Conclusões Parciais

Foram obtidos os parâmetros estruturais da célula unitária do BP. O mesmo resultado foi encontrado usando duas simetrias diferentes, uma apresentando apenas um centro de inversão i , e outra apresentando além deste também um plano de reflexão σ e um eixo de rotação C_2 . A primeira simetria foi usada para construir multicamadas em número par, e a segunda em número ímpar. As multicamadas foram construídas sempre a partir do BP e seus parâmetros laterais de rede foram reotimizados. Em todas, notou-se um ligeiro alongamento ao longo da direção y - *armchair*. Além disso, no plano mais externo da tricamada foi observada uma contração do mesmo na direção z (em relação aos valores do cristal BP), o que está relacionado a alterações nos ângulos e distâncias entre primeiros vizinhos. Finalmente foram obtidas as estruturas de nanofitas com borda tanto *armchair* quanto *zigzag*, ambas para serem usadas em capítulo posterior para análise da interação das mesmas com moléculas de água. Também foram obtidas as estruturas de alguns nanoflocos (P_6H_6 , $P_{16}H_{10}$ e $P_{24}H_{12}$) e pequenas moléculas (P_4 , P_2H_4 e PH_3), todos para serem usados no capítulo seguinte em cálculos de estrutura eletrônica. É importante observar que, no tocante à estabilidade estrutural de multicamadas, foi observada também uma preponderância de interações de van der Waals na energia de ligação entre os planos de Fósforo. Cerca de 50% da energia de ligação se deve a interação desse tipo.

Capítulo 4

Sistemas à base de Fósforo: Propriedades Eletrônicas

Após as camadas ultrafinas de BP se tornarem disponíveis experimentalmente, um número considerável de estudos teóricos sobre as propriedades elétricas e óticas desses materiais foram relatados. Como se poderia prever, a DFT, seja através de aproximações de troca-correlação local (LDA) ou semi-local (GGA), apresenta problemas para descrever corretamente as propriedades semicondutoras do cristal BP, com previsões de diferentes valores para o gap, bastante pequenos ou mesmo nulos, dependendo do particular esquema computacional ou dos parâmetros adotados [(68)-(69)]. A utilização de funcionais híbridos, incorporando uma contribuição não local exata pela interação de troca, mostrou, como se esperava, resultados diferentes [(23),(70)-(71),(69),(72)], uma vez que dependem fortemente de uma série parâmetros como, por exemplo, a fração da contribuição da troca exata. Esse problema resulta em uma ampla variação de gaps relatados.

Resultados mais consistentes em relação às propriedades eletrônicas podem ser obtidos por metodologia além do campo médio, através da aproximação GW, que demandam mais recursos computacionais, mas foram já aplicados a esses sistemas como discutiremos adiante.

Investigamos aqui a aplicação de funcional DFT híbrido para o estudo do Fosforeno e

muticamadas, com determinação internamente consistente (conforme descrito na seção 2.4) da fração ótima de troca exata (ic- α), isto é, sem ajustes baseados em resultados experimentais. Tais resultados podem ser interessantes para cálculos de sistemas mais complexos como defeitos nessas estruturas.

No nosso caso, por tratar-se de um sistema infinito bidimensional, partimos de nanoflocos de Fosforeno de tamanho crescente, obtendo o ic- α de cada um deles. Os nanoflocos são passivados nas bordas com a presença de átomos de Hidrogênio. Assim, para acompanhar a evolução das propriedades eletrônicas, começamos com pequenas moléculas feitas de Fósforo e Hidrogênio.

Neste trabalho, tanto essas moléculas quanto os nanoflocos, estruturas finitas, foram estudadas através do pacote computacional FHI-AIMS (42). Esta metodologia GW/DFT está implementada já de forma bem estabelecida no AIMS para sistemas finitos, não para sistemas periódicos. Para a convergência da energia total no cálculo DFT foi usado o critério $10^{-6} eV$, e para o cálculo de correções de muitos corpos utilizamos o método G_0W_0 , descrito no capítulo 2. No caso dos sistemas estendidos (mono e multicamadas de Fosforeno), utilizamos os pacotes Quantum Espresso (43) para DFT e Yambo (44) para GW, o qual está implementado neste último para sistemas infinitos periódicos. Nessa parte o critério de convergência de energia para DFT foi o mesmo, além de uma base de ondas planas com um *cut-off* de energia de $70Ry$ e um grid de pontos k de $10 \times 10 \times 1$. para mono e multicamadas e $10 \times 10 \times 10$ para o BP. As funções de onda assim convergidas foram usadas no cálculo G_0W_0 .

Foi calculado o ic- α para cada uma dessas estruturas, o que nos permite uma análise da evolução do parâmetro em termos da localização eletrônica. O caso do cristal de BP é complexo, e será discutido ao longo deste capítulo.

4.1 Pequenas Moléculas

Uma vez obtidos os parâmetros geométricos das pequenas moléculas feitas de P e H (no capítulo anterior), passou-se à análise de suas propriedades eletrônicas, através do funcional híbrido PBEh com várias frações de troca diferentes, sendo os orbitais e auto-valores resultantes usados como entrada para a correção de quase partícula $G_0W_0@PBEh$.

Foi observado que, conforme a fração de troca aumenta no funcional híbrido, a energia do HOMO diminui, mostrando assim que a mesma é bastante sensível aos efeitos não locais da troca exata. Uma vez corrigido o cálculo por interações de muitos corpos G_0W_0 a energia do HOMO mantém-se praticamente constante.

As variações do HOMO com as frações de troca tanto para o $PBEh$ quanto para o $G_0W_0@PBEh$, nas diferentes moléculas P_4 , P_2H_4 e PH_3 , são mostradas na Figura 4.1, e resultados para as frações de troca exata ic- α estão resumidos na Tabela 4.1, bem como os valores dos IP's assim obtidos e os experimentais.

Moléculas	Fração de Troca Exata	IP teo (eV)	IP exp (eV)
PH_3	0.820	10.50	10.59
P_2H_4	0.778	9.22	9.69
P_4	0.715	9.52	9.34

Tabela 4.1: As frações de troca necessárias para uma boa descrição das moléculas de P_4 , P_2H_4 e PH_3 , bem como seus correspondentes IP's obtidos neste trabalho e experimentais (73).

Os IP's teóricos calculados com o ic- α estão em boa concordância com os IP's experimentais, com alguma pequena porcentagem de desvio, o que mostra a eficácia do procedimento internamente consistente para essas moléculas. Além disso nota-se que a fração ic- α necessária diminui conforme aumenta o número de átomos de Fósforo.

Essa mesma tendência será vista quando estudarmos os nanoflocos de tamanho crescente. Estes últimos são saturados com Hidrogênio apenas nas bordas, e quanto maior for o tamanho do nanofloco (ou quanto maior sua área) menor será a fração de troca exata neces-

Figura 4.1: Valores do HOMO conforme a fração α de troca usada no funcional DFTh, e o obtido com correção G_0W_0 , para as moléculas de a) PH_3 , b) P_2H_4 e c) P_4 .

sária. Isto se deve ao fato da troca exata Hartree-Fock ser necessária para descrever sistemas localizados, e como a delocalização eletrônica aumenta com o tamanho do nanofloco, diminui a fração de troca exata necessária para descrevê-lo.

4.2 Nanoflocos

Foi utilizado o mesmo procedimento de obtenção do $ic - \alpha$ para os nanoflocos de Fosforeno P_6H_6 , $P_{16}H_{10}$ e $P_{24}H_{12}$. Os resultados para as densidade de estados (para PBE e ic-PBEh) estão ilustrados na Figura 4.2. Vê-se que além do HOMO (potencial de ionização) também existem diferenças relevantes para o LUMO (afinidade eletrônica) e com isso uma abertura significativa da janela de excitação, ou gap HOMO-LUMO.

Figura 4.2: Densidade de estados para os nanoflocos P_6H_6 , $P_{16}H_{10}$ e $P_{24}H_{12}$, tanto com PBE como com ic-PBEh.

Os resultados para a evolução da energia do HOMO estão ilustrados na Figura 4.3, Nota-se que as frações de troca necessárias vão diminuindo a medida que os nanoflocos aumentam de tamanho, o que é proveniente do aumento de área das estruturas, ou seja, delocalização da nuvem eletrônica. Estas frações de troca, porém, diminuem cada vez menos, o que sugere uma convergência. Na Tabela 4.2 são mostrados os ic- α s para os vários nanoflocos. Para o último da tabela, que apresenta uma fração de troca ótima de 0.545, houve uma diferença de apenas 0.03 em relação ao valor do floco anterior.

Nanoflocos	Fração de Troca Exata
P_6H_6	0.630
$P_{16}H_{10}$	0.575
$P_{24}H_{12}$	0.545

Tabela 4.2: Frações de troca internamente consistente α usada no funcional DFTh para os flocos P_6H_6 , $P_{16}H_{10}$ e $P_{24}H_{12}$.

Figura 4.3: Valor do HOMO conforme a fração de troca usada, e o obtido com correção GW, para a) P_6H_6 , b) $P_{16}H_{10}$ e c) $P_{24}H_{12}$.

Dado esse comportamento de aparente convergência da fração de troca ótima α com o crescimento do floco, estimamos o valor esperado para um plano infinito, ou seja o Fosforeno. Assim, para cada floco tomamos sua "área" pela projeção das coordenadas dos átomos de Fósforo sobre o plano (x,y) , e pelo ajuste de uma função exponencial a esses dados, ao extrapolar para uma área infinita (que seria o plano de Fosforeno) encontramos o valor de fração de troca α de 50.9%, conforme ilustrado na Figura 4.4.

Esta é uma estimativa baseada em poucos pontos, e resultado mais preciso poderia ser obtido após cálculos (DFT/GW no FHI-AIMS) com flocos maiores, porém o custo computacional é bastante elevado. Por isso passamos em seguida diretamente ao plano infinito (periódico) já usando o pacote computacional Quantum Espresso, a partir do qual é possível realizar cálculos GW em estruturas periódicas usando o pacote YAMBO.

Figura 4.4: Valores de fração de troca α dos nanoflocos em função de suas áreas projetadas sobre o plano (x, y) e extrapolação para o Fosforeno.

4.3 Sistemas Estendidos: do Fosforeno ao BP

Uma vez obtidos os parâmetros estruturais dos sistemas periódicos (no capítulo anterior), passamos a estudar as propriedades eletrônicas de sistemas estendidos (usando Quantum Espresso e YAMBO), primeiramente a monocamada de Fosforeno.

Os valores do topo da banda de valência (VBM - Valence Band Maximum) para o Fosforeno obtidos com PBEh com várias frações de troca exata e o resultado após correções GW estão mostrados na figura 4.5. Podemos ver que o ic- α obtido é de 45%, valor próximo ao estimado a partir dos resultados para os nanoflocos.

Foram analisadas as estruturas de bandas do Fosforeno para essas diferentes frações de troca. É bem nítido que a ausência de troca exata subestima o gap de energia do sistema, que aumenta conforme o aumento da fração de troca.

A estrutura de bandas do Fosforeno para α internamente consistente está ilustrada na Figura 4.6. O sistema apresenta um gap de banda direto de 1.99eV e localizado no ponto Γ . Também apresenta elevada anisotropia na sua estrutura de banda. Em particular, em torno do ponto Γ , a curvatura é maior na direção Y (*armchair*) do que na X (*zigzag*), o que está

Figura 4.5: VBM do Fosforeno tanto com PBEh como com as correspondentes correções GW, ambos em função das frações de troca.

Figura 4.6: Estruturas de bandas da monocamada de Fosforeno obtidas utilizando DFTh com ic- α internamente consistente de 45.0%.

relacionado a maior delocalização (e menor massa efetiva) ao longo da direção Y .

O átomo de Fósforo tem cinco elétrons de valência. Nesta estrutura (vista também para as pequenas moléculas acima) três destes participam de ligações com seus três primeiros vizinhos, e os outros dois elétrons se concentram em um único orbital, ou, como se batiza, *lone pair*. Na Figura 4.7 está ilustrada a densidade de carga associada ao VBM para uma isosuperfície de módulo $0.15e/\text{\AA}^3$. Vemos que as maiores contribuições são devidas às liga-

ções diretas, covalentes, entre átomos de Fósforo com coordenadas z diferentes, e também aos *lone pairs*. Vemos ainda que a sobreposição de orbitais é menor ao longo da direção X (*zigzag*), onde os átomos têm a mesma coordenada z e há maior contribuição dos *lone pairs*, que neste caso, devido inclusive à direcionalidade diferente entre orbitais consecutivos, têm menor inter-sobreposição. Isto explica a menor delocalização e maior massa efetiva ao longo desta direção. Já ao longo da direção Y (*armchair*) há uma sobreposição covalente, resultando na ligação P-P. Isto explica a maior delocalização e menor massa efetiva ao longo desta direção.

Figura 4.7: Densidade de carga associada ao VBM na monocamada de Fosforeno, com isosuperfícies de módulo $0.15e/\text{\AA}^3$ (no interior da célula unitária, valor negativo para a função de onda em azul claro, e positivo em amarelo).

A seguir passamos ao estudo das multicamadas e do BP. À medida que passamos da monocamada de Fosforeno para as multicamadas até chegar ao BP, o gap estimado por trabalhos experimentais vai mudando dramaticamente de acordo com o número destas camadas, diminuindo de 2 eV no Fosforeno até chegar a 0.3 eV no BP [(18),(74)-(75)]. Essa variação com o grau de empilhamento abre grandes possibilidades para a engenharia de dispositivos baseados em multicamadas desse material (76). Mas apesar dessa dependência, tanto o cristal de BP quanto as multicamadas de Fosforeno continuam a comportar-se como semicondutores de gap direto, conforme mostrado por estudos experimentais (71).

Usando o mesmo procedimento adotado na monocamada, encontramos o $ic-\alpha$ de 40.8% e o gap de 1.38eV para bicamada, e 37.1% e 1.08eV para a tri. As estruturas de bandas estão ilustradas nas Figuras 4.8 e 4.9.

Figura 4.8: Estruturas de bandas da bicamada de Fosforeno obtidas utilizando DFTh com $\text{ic-}\alpha$ internamente consistente de 40.8%.

Figura 4.9: Estruturas de bandas da tricamada de Fosforeno obtidas utilizando DFTh com $\text{ic-}\alpha$ internamente consistente de 37.1%.

Na tabela 4.3 estão mostradas as massas efetivas (para buracos e elétrons) em várias direções (X , Y e Z), para mono, bi e tricamada de Fosforeno. As massas foram calculadas pela aproximação de banda parabólica em torno do máximo da banda de valência (buracos) e do mínimo da banda de condução (elétrons), ambos no ponto Γ , e estão em unidades de

Massas Efetivas	$m_h^{x(zz)}$	$m_h^{y(ac)}$	$m_e^{x(zz)}$	$m_e^{y(ac)}$
Monocamada	6.11	0.16	1.10	0.18
Bicamada	1.67	0.16	1.17	0.18
Tricamada	1.17	0.16	1.15	0.18

Tabela 4.3: Massas efetivas de buracos e elétrons em várias direções, para mono e multicamadas de Fosforeno e para o BP. Unidade de massa em termos da massa eletrônica m_0 .

m_0 (massa do elétron livre). Podemos ver que em todas as estruturas as massas de buraco ao longo da direção Y (*armchair*) são cerca de dez vezes menores do que na X (*zigzag*), enquanto na monocamada esse efeito é ainda muito mais evidente, sendo a massa em Y 40 vezes menor. Isto significa maior mobilidade na direção *armchair* e maior delocalização. De fato, a massa de buraco *armchair* se mantém praticamente constante nas primeiras multicamadas, porém a *zigzag* da bi para a monocamada há um salto, um aumento de 4 vezes na massa efetiva de buraco - essa variação brusca não acontece para elétrons. Estes resultados estão de acordo com os estudos teóricos (71) e (77).

A seguir passamos ao estudo do cristal de BP. Com relação especificamente ao gap do BP, existem várias dificuldades em interpretar os resultados experimentais. Os resultados mais citados são de 1950 a 1980, e vemos que dada a estrutura mista das interações entre os átomos do cristal, ligações covalentes e van der Waals, e ainda a configuração não planar (ou enrugada como é mencionada em vários textos) de cada monocamada, a probabilidade de deslocamentos e distorções é muito maior que em sistemas cristalinos totalmente covalentes (ou com camadas planas como Grafite/Grafeno); além disso, a forte susceptibilidade a reações como oxidação e outras pode tornar ainda mais difícil a medida do gap, já que defeitos interferem sabidamente na medida experimental. Como exemplo, no artigo (74) de Keyes de 1953 é mencionado que “não parece possível preparar amostras cristalinas”, enquanto no artigo (18) de Maruyama et al. de 1981 sobre cristais de BP dizem que o “comportamento geral parece com um semicondutor com impurezas e é praticamente o mesmo que o de amostras policristalinas relatadas por Keyes ou Warschauer”. Nesse artigo é sugerido o valor do gap elétrico em torno de 0.3 eV (porém bandas são vistas em energias maiores, em

torno de 0.78 eV). Já no artigo de Warschauer de 1963 (75) é mostrado um gap elétrico de 0.35 eV e um gap ótico de 0.46 eV, ou seja, maior que o elétrico. Por outro lado, resultado bastante mais recente de 2015 para o gap ótico do BP de Schuster et al. (78) indica um valor de 0.6 eV porém se menciona também um valor ajustado a cálculos teóricos, e nesse caso se chega a 0.44 eV. Devemos notar que o gap ótico deve ser abaixo do elétrico para um material de gap direto, devido ao (normal) efeito excitônico, enfatizando o problema ainda ativo de definição desse gap.

Do ponto de vista de resultados teóricos, é conhecido o fato de que o valor obtido para o gap de qualquer material depende fortemente do método adotado, e que devemos ir além do formalismo de campo médio para obter maior confiabilidade. É provável e constatado que o gap decresce do Fosforeno ao BP, mas mesmo para o Fosforeno esse valor não é independente do método utilizado. Em resumo, existe ainda grande discussão sobre o valor do gap elétrico do BP, como exemplificado nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4: Valores de gap elétrico (primeira coluna) e/ou ótico (terceira coluna) para o BP, o método é apenas indicado na segunda e quarta colunas, de artigos experimentais citados; a respectiva referência é listada na última coluna

Elétrico	Método	Ótico	Método	Ref.
0.33	Termo-eletricidade	-	-	(74)
0.35	Termo-eletricidade	0.46	Transmissão	(75)
0.31	Termo-eletricidade	-	-	(18)
		0.6; 0.44	EELS Transmissão	(78)

A escolha de metodologia teórica DFT ou híbrida vemos ter efeito relevante nos resultados. A metodologia que utilizamos aqui para a escolher a fração de troca exata internamente consistente, entretanto, não pode ser utilizada para o BP, uma vez que este não apresenta uma região de potencial constante (potencial de vácuo) que possa ser usado como nível de referência para a definição do IP. Este problema está ilustrado na figura 4.10, onde é mostrada a variação da média do potencial ao longo da direção Z para a monocamada de Fosforeno e para o BP, ambos obtidos com PBE. Na monocamada temos uma região de vácuo com potencial constante, que nos permite o uso do procedimento de escolha da fração de troca

Tabela 4.5: Valores (em eV) de gap elétrico e/ou ótico de artigos teóricos citados para o BP, baseados em DFT (primeiras colunas) ou tight-binding (sexta coluna); a respectiva referência é listada na última coluna

PBE	PBE0	HSE06	GW	BSE	TB	Ref.
-	-	-	-	-	0.33	(79)
0.06	0.52	0.18	-	-	-	(70)
0.0	-	-	0.1	-	-	(68)
0.04	-	-	0.30	0.28	-	(13)
-	-	0.31	-	-	-	(23)
-	-	0.41	-	-	-	(69)
0.15	-	0.27; 0.36	-	-	-	(71)
-	-	-	0.43	-	-	(80)
0.10	-	0.28	0.58; 0.65	-	-	(72)

exata, no BP não.

Figura 4.10: Potencial médio ao longo da coordenada z para o Fosforeno e para o BP, ambos obtidos utilizando o funcional PBE.

Nesse ponto, apresentamos nosso roteiro para a estimativa desse gap. Utilizamos duas metodologias. Primeiramente, de uma maneira mais básica e grosseira, analisamos os dados para as frações de troca exata $ic-\alpha$ das multicamadas de Fosforeno em função do número de camadas. Ajustando esses dados a uma curva exponencial e extrapolando para um número infinito de camadas (que seria o BP) encontramos o valor de $ic-\alpha$ de 9.72%, conforme ilustrado na Figura 4.11. A estrutura de bandas com essa fração de troca está ilustrada na Figura 4.12. O gap obtido é de 0.49eV .

Figura 4.11: Ic- α das multicamadas de Fosforeno em função do número de camadas.

Figura 4.12: Estrutura de bandas para BP com fração de troca exata de 9.72%.

Passamos agora a uma outra metodologia, com um apelo físico maior. Observando as massas efetivas das multicamadas na Tabela 4.3, vemos que a massa de buraco na direção *armchair* varia muito pouco. Isto pode sugerir que mesmo no BP a massa efetiva de buraco nessa direção será semelhante. Ora, a massa efetiva depende exclusivamente da curvatura

de banda na região de interesse. De fato, esse tópico já foi discutido em trabalhos anteriores e vemos em (71) que a massa efetiva de buraco na direção *zigzag* também é praticamente 10 vezes maior que na direção *armchair*, porém sofre uma queda substancial ao aumentar-se o número de camadas. Esse decaimento é visto de forma sistemática em estudos realizados com DFT ou partindo da DFT para metodologia Tight-Binding, como mostramos na Tabela 4.6. Na direção *armchair* a massa efetiva de buraco para o Fosforeno é da mesma ordem de grandeza que o nosso resultado, porém dependendo do método empregado pode diminuir com o número de camadas de forma ainda significativa, principalmente em cálculos DFT quando não se inclui nenhuma correção de troca exata ao funcional(69).

Tabela 4.6: Exemplos de resultados teóricos disponíveis para massas efetivas de buraco em mono e tricamada de Fosforeno, realizados com metodologias diferentes, DFT e partindo da DFT em direção ao formalismo Tight Binding. No caso TB-contínuo extraímos os valores de figura graficada.

$m_h^{x(zz)}$		$m_h^{y(ac)}$		Método	Ref.
Mono	Tri	Mono	Tri		
13.09	1.35	0.13	0.061	PBE	(69)
6.35	1.12	0.15	0.15	HSE06	(71)
3.12	1.0	0.16	0.15	TB-contínuo	(81)
2.68	-	0.16	-	TB	(77)

Dessa forma, determinamos a fração de troca exata necessária para que se obtenha, para o BP, o mesmo valor de massa efetiva de buraco que obtivemos para as multicamadas na direção *armchair*. O valor de α encontrado foi de 21%. A estrutura de bandas está ilustrada na Figura 4.13. O gap correspondente é de $1.03eV$.

Na Tabela 4.7 estão ilustradas as massas efetivas para o BP obtidas com as duas metodologias que adotamos. Iniciando pela primeira alternativa, ao passarmos a um valor de $ic-\alpha$ de 9.72%, o valor da massa efetiva é reduzido a $0.12m_e$, ou seja, um valor intermediário entre o obtido em outros trabalhos com o funcional PBE e com o híbrido HSE06 como vemos da Tabela 4.6, e não muito menor que os nossos valores para as multicamadas. Passando à outra alternativa, foram feitos cálculos para diferentes frações de troca, até conseguirmos as

Figura 4.13: Estrutura de bandas para BP com fração de troca exata de 21%.

Massas Efetivas	$m_h^{x(zz)}$	$m_h^{y(ac)}$	m_h^z	$m_e^{x(zz)}$	$m_e^{y(ac)}$	m_e^z
BP 9.72	0.79	0.12	0.35	1.17	0.13	0.15
BP 21	0.70	0.16	0.33	1.06	0.19	0.15

Tabela 4.7: Massas efetivas de buracos e elétrons em várias direções, para o BP. Unidade de massa em termos da massa eletrônica m_0 .

inclinações compatíveis no topo da banda de valência do BP, e nesse caso o valor da fração de troca $ic-\alpha$ é 21%, como esperaríamos menor que para a tricamada mas muito próximo do valor padrão PBE0. Nesse caso, o valor do gap elétrico encontrado é de 1.03 eV no caso DFTh, e $E_G = 0.89$ eV ao incluirmos as correções de muitos corpos. Notamos que esse valor é maior que o gap ótico relatado em (78), ou seja, prevemos que após o esperado efeito excitônico o gap ótico será reduzido, tanto com essa escolha quanto com a prévia.

Uma comparação da estrutura de bandas do BP com a do Fosforeno está ilustrada na Figura 4.14. Em ambas, vemos as direções $\Gamma - X$ (*zigzag*) e $\Gamma - Y$ (*armchair*). Vemos também a maior delocalização ao longo da direção $\Gamma - Y$. É muito interessante notar que na direção $\Gamma - Z$, como mostrado na Tabela 4.7, a inclinação é maior que na direção *zigzag*, ou seja, teremos maior mobilidade intercamadas que intracamada, e essa interação deve tornar o material mais condutor na fase cristalina volumétrica.

Figura 4.14: Estrutura de bandas do BP ($\alpha = 21.0\%$) e do Fosforeno monocamada ($\alpha = 45\%$), descritas com a mesma escala de energia.

Na Figura 4.15 está ilustrada a densidade de carga associada ao VBM para uma iso-superfície de módulo $0.15e/\text{\AA}^3$. Anteriormente (na monocamada de Fosforeno) já foram discutidas as sobreposições de orbitais ao longo da direção X (*zigzag*), onde contribuem os *lone pairs*, e ao longo da Y (*armchair*), onde contribuem *lone pairs* e ligação P-P. O BP apresenta ainda sobreposições ao longo da direção Z (inter-camada), e também envolve contribuições de *lone pairs* e ligação P-P, sendo que nessa direção os *lone pair* de camadas diferentes (embora mais distantes) apontam um para o outro. Isto explica a delocalização e massa efetiva do BP nessa direção ser mais próxima à *armchair* do que *zigzag*.

A densidade total de cargas para o BP está ilustrada na Figura 4.16, para uma isosuperfície de valor $0.01 e/\text{\AA}^3$. Nos planos de corte nas paredes da célula unitária podemos ver uma delocalização eletrônica muito maior na direção *armchair* do que na *zigzag*, em acordo com o discutido sobre a estrutura de bandas e as massas efetivas.

Na figura 4.17 é mostrada a densidade de carga (novamente com isosuperfícies de $0.01 e/\text{\AA}^3$) para o BP e a bicamada nos mesmos planos de corte, envolvendo as direções *zigzag* (plano xz) e *armchair* (plano yz). Vemos que no plano a densidade de cargas (e consequentemente a dispersão na estrutura de bandas) do BP é praticamente igual à do Fosforeno mono ou multicamadas, nesse nível de visualização. A massa efetiva do buraco na direção y é da mesma ordem de grandeza em todos esses casos.

Figura 4.15: Densidade de carga associada ao VBM no BP ($\alpha = 9.72\%$) (a) e na monocamada de Fosforeno ($\alpha = 45\%$) (b), com isosuperfícies de módulo $0.15e/\text{\AA}^3$ (no interior da célula unitária, valor negativo da função de onda em azul claro, e positivo em amarelo).

Figura 4.16: Densidade de carga do BP, com isosuperfícies de $0.01 e/\text{\AA}^3$ em amarelo no interior da célula unitária. No plano de corte na parede da célula, valores entre 0.0047 (azul) e $0.1244 e/\text{\AA}^3$ (vermelho).

O BP, entretanto, é uma estrutura 3D, e na sua banda (Figura 4.14) está plotada também a direção $\Gamma - Z$, ausente nos materiais bidimensionais. Vemos ainda que a delocalização e massa efetiva ao longo dessa direção (conforme a Tabela 4.7) é muito mais próxima à da direção *armchair* do que *zigzag*, sendo também cerca de uma ordem de grandeza menor do

Figura 4.17: Comparação das densidades de carga do BP à esquerda em (a) e (b), e da bicamada de Fosforeno à direita. Isosuperfícies de $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ em amarelo no interior da célula unitária. No plano de corte na parede da célula, valores entre 0.0047 (azul) e $0.1244 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (vermelho).

que esta última.

4.4 Conclusões Parciais

Aqui aplicamos o procedimento de obtenção da fração de troca exata internamente consistente aos sistemas à base de Fósforo, para obter estrutura eletrônica com bom grau de confiabilidade. Para o Fosforeno monocamada encontramos um $ic - \alpha$ de 45%. Com esse valor determinamos a estrutura de bandas do material e encontramos uma delocalização maior ao longo da direção Y (*armchair*) do que na X (*zigzag*). A seguir plotamos a densidade de carga associada ao VBM do Fosforeno e vimos que as maiores contribuições são devidas aos *lone pair* (os dois elétrons, dos cinco de valência do átomo de Fósforo, que não participam de ligação com os vizinhos) e também da ligação entre átomos com coordenadas z diferentes. A menor delocalização ao longo da direção *zigzag* é devida aos *lone pairs*, e a maior da *armchair* é devida aos elétrons da ligação P-P. A mesma anisotropia foi encontrada, a seguir, nas multicamadas de Fosforeno. As massas efetivas para todas as estruturas foram calculadas (usando a aproximação de banda parabólica) tanto para buracos quanto para elétrons em várias direções, e foi verificado em todas que a massa efetiva de buraco ao

longo da direção *armchair* é uma ordem de grandeza menor do que na direção *zigzag*, o que significa maior mobilidade e delocalização na *armchair*. Em concordância com resultados teóricos anteriores, vemos que na direção *armchair* a massa efetiva praticamente não varia com o número de camadas. Para o cristal de BP adotamos dois critérios para a busca da fração de troca, manter o valor dessa massa efetiva, $m_h^{y(ac)} = 0.16m_e$ ou ajustar uma curva aos $\text{ic-}\alpha$ s das multicamadas em função do número de camadas e extrapolar para o infinito (BP). No primeiro caso, resultam $\alpha = 21\%$ e $E_G = 0.89\text{eV}$, no segundo resulta $\alpha = 9.72\%$ e $E_G = 0.49\text{eV}$, e o valor da massa efetiva cai à $0.12m_e$. Depois foi plotada a densidade de carga associada ao VBM do BP (para $\alpha = 9.72\%$) e verificamos que na direção Z (que envolve também a interação inter-camadas) há contribuição tanto dos *lone pairs* quanto da ligação P-P, o que explica a delocalização e massa efetiva nessa direção ser mais próxima da *armchair* do que *zigzag*. A seguir, plotamos a densidade total de cargas do BP (com isosuperfícies de $0.01\text{ e}/\text{\AA}^3$) e observamos também anisotropia. Por fim comparamos a densidade de cargas do BP e da bicamada e concluímos que as mesmas são essencialmente iguais no plano (x,y) . O BP entretanto possui uma dispersão adicional ao longo da direção Z (que inexistente nos materiais 2D) e que fornece uma massa efetiva similar à da direção *armchair* intra-camada (uma ordem de grandeza menor do que na *zigzag*), vindo essa interação da configuração estrutural e eletrônica especial, que coloca em interação os orbitais lone-pair do átomos de Fósforo inter-camadas.

Capítulo 5

BP e Água: Extração do Fosforeno

Como outros sólidos de van der Waals, o BP exhibe alta coesão intra-camada e significativamente mais fraca coesão entre camadas, o que permite a produção de Fosforeno através da separação das mesmas. Embora esta anisotropia seja explorada pelo método de clivagem micromecânica (6), a técnica de esfoliação em fase líquida (Liquid Phase Exfoliation, LPE) fornece um método fácil e escalável de fabricação (82). LPE foi utilizado para produzir grafeno (83), nitreto de boro hexagonal (h-BN) (84), dicalcogenetos de metais de transição (28), e vários grupos empregaram esse método para sintetizar suspensões concentradas de Fosforeno [(30),(31),(85)].

O método envolve o uso de grandes cristais de BP e geralmente um solvente polar pois pode conter íons (86): a ideia é usar os íons da solução para intercalação entre as camadas do BP e, assim, esfoliá-las em grande quantidade. A mistura é sonicada (sofre aplicação de ondas sonoras, geralmente de frequência próxima a 40kHz) para quebrar a ligação de van der Waals entre as camadas e acelerar o processo. O tempo de sonicação é um parâmetro crítico que determina a qualidade das folhas de Fosforeno, já que uma sonicação prolongada pode introduzir muitos defeitos estruturais e também reduzir o tamanho dos flocos (87). Após a conclusão do processo de esfoliação, a dispersão é centrifugada durante algum tempo, sendo essa uma outra forma de controle de tamanho dos flocos. Nesse método, como as nanofolhas

são produzidas diretamente em fase líquida, elas são processáveis de forma intrínseca e podem ser facilmente usadas em compósitos, revestimentos ou filmes (82), facilitando seu uso em uma variedade de aplicações e também estudos fundamentais.

A principal dificuldade, entretanto, está na seleção do solvente utilizado para a esfoliação. Apesar da diversidade de meios de esfoliação empregados por vários grupos, ainda se estuda como projetar os melhores ambientes solventes para esfoliação e estabilização. Até agora, a LPE de nanomateriais foi estudada em solventes orgânicos puros (88) e misturados (89), líquidos iônicos (90) e soluções de polímero (91). Em meios aquosos, dispersantes como surfactantes (92), anfifílicos orgânicos (93) ou outras nanopartículas (94) foram testadas com diferentes graus de sucesso. O ambiente ideal de esfoliação ou estabilização depende fortemente da natureza do próprio nanomaterial: A ciclohexilpirrolidinona (CHP) é excelente para a exfoliação de h-BN (28), mas ineficaz para o Fosforeno (31); o álcool isopropílico (IPA) é fraco na dispersão de monocamadas de MoS₂ (95) mas é selecionado para dispersar Fosforeno (31).

Além da intercalação direta de íons, algumas outras dificuldades, relacionadas a oxidação e à passivação superficial, também existem (82). No caso do Fosforeno, a LPE é geralmente realizada em solventes de amida como N-ciclo-hexil-2-pirrolidona (CHP) ou N-metil-2-pirrolidona (NMP) (30), mas, como dito acima, em alguns casos o IPA também forneceu folhas estáveis de Fosforeno mono e multicamadas (87). Outras alternativas ainda foram o dimetilformamida (DMF) e sulfóxido de dimetilo (DMSO) (31). Em todos esses casos, o Fosforeno é oxidado assim que entra em contato com o ar e a umidade, resultando em Fósforo degradado sem aplicações práticas. Estudos baseados em DFT e dinâmica molecular mostram que O_2 dissocia espontaneamente o Fosforeno à temperatura ambiente, porém H_2O , por outro lado, não interage fortemente (quimicamente) com o mesmo, uma reação exotérmica só ocorrendo se Fosforeno for anteriormente oxidado (96). O caminho da degradação, portanto, seria a oxidação da monocamada seguida de reação exotérmica com a água. Desse modo, se o Fosforeno estiver em um ambiente aquoso porém desoxigenado,

não haverá esta degradação. Em (97) foi analisada a influência da quantidade de H_2O (sem a presença de Oxigênio) na esfoliação líquida do Fosforeno com o solvente DMSO, que é altamente higroscópico e sempre contém traços de água mesmo após tratamento de secagem. A água mostrou ter um papel importante no processo, a estabilidade da suspensão resultante e a qualidade de flocos de Fosforeno sendo melhores quanto maior a quantidade de água na solução.

Por outro lado, em (98) sugerem que a capacidade de um solvente tanto para esfoliar quanto para dispersar um dado nanomaterial está ligada a uma estreita combinação entre as energias coesivas do nanomaterial e do solvente, sendo os melhores solventes para um dado nanomaterial aqueles com parâmetros de solubilidade semelhantes aos do nanomaterial. Em essência, a regra do “semelhante dissolve semelhante”. Sendo assim, a qualidade da esfoliação está ligada a múltiplos detalhes energéticos e estruturais resultantes das interações entre flocos estreitamente separados e moléculas de solventes confinadas e intercaladas. Tendo em mente este critério, e sabendo que o BP é hidrofílico (99), a água pode ser, em princípio, desde que sem a presença de oxigênio, um ótimo candidato a solvente para esfoliação do Fosforeno.

A fim de estudar a esfoliação líquida do Fosforeno usando água pura, analisamos, neste capítulo, a interação de estruturas baseadas no BP com moléculas de H_2O . Todos os cálculos foram realizados com o funcional DFT-PBE e a correção de van der Waals segundo Tkatchenko-Scheffler (37), a partir das estruturas obtidas no Capítulo 3. Para a interação da água com os nanoflocos (estruturas finitas) foi utilizado o pacote computacional FHI-AIMS (42). Para a convergência da energia total foi usado o critério $10^{-6}eV$ e para as forças $10^{-3}eV/\text{\AA}$. Para as outras estruturas (estendidas) foi usado o pacote Quantum Espresso (43), com os mesmos critérios de convergência, além de uma base de ondas planas com um *cut-off* de energia de 70Ry.

5.1 Interação de Flocos, Plano e Fitas de Fosforeno com H_2O

Primeiramente verificamos a interação de uma única molécula com pequenos flocos de Fósforo, calculando a posição preferencial bem como sua energia de ligação.

Iniciamos o estudo pelo floco $P_{24}H_{12}$, em que uma molécula de água foi inicialmente colocada com suas ligações $O-H$ paralelas ao plano (x,y) . Vemos que na configuração final, ilustrada na Figura 5.1, os átomos de H (positivos) são atraídos à superfície do floco.

Figura 5.1: Interação de uma molécula de H_2O na superfície do floco $P_{24}H_{12}$.

A energia de adsorção resulta $-0.224eV$, sendo que, desta, $-0.115eV$ é devido à interação de dispersão de van der Waals molécula-floco.

A seguir estudamos um floco maior, $P_{54}H_{18}$. A estrutura final está ilustrada na figura 5.2, onde vemos a orientação da molécula semelhante à obtida para o floco $P_{24}H_{12}$. A energia

Figura 5.2: Interação de uma molécula de H_2O na superfície do floco $P_{54}H_{18}$.

de adsorção é muito semelhante, $-0.228eV$, sendo $-0.126eV$ da interação de dispersão de van der Waals.

Passamos agora diretamente à interação de uma molécula de H_2O com um plano infinito de Fosforeno. Utilizamos para tal uma supercélula 4×3 , o que fornece as dimensões

13.3Å e 13.2Å nas direções *zigzag* e *armchair* do plano respectivamente, que é a distância entre moléculas de H_2O vizinhas (repetidas no arranjo periódico), distância suficiente para eliminar a interação entre as mesmas. As distâncias ao longo da direção z foram mantidas em 15Å. A geometria final deste arranjo está ilustrada na figura 5.3.

Figura 5.3: Visão da supercélula 4x3 do Fosforeno com uma moléculas de H_2O adsorvida.

A geometria da molécula de água relativamente ao plano infinito é similar à da água relativamente aos nanoflocos. A menor distância entre a molécula de água e um átomo de Fósforo do plano é de 2.69Å (a distância apenas ao longo da direção z é de 2.48Å). A energia de ligação da molécula com o plano é de -0.201eV , sendo que, dessa energia, -0.128eV é devido a correção de dispersão de van der Waals, ou seja, a relação vdW/total é agora maior dada a ausência das bordas do floco.

A estrutura de bandas e a densidade de estados, aqui obtidas com PBE, estão ilustrados na figura 5.4. O gap elétrico, devido a utilização do PBE, é menor em relação àquele obtido anteriormente com PBEh para o Fosforeno, mas o objetivo aqui foi apenas observar a influência do H_2O na estrutura eletrônica. Conforme se pode ver, os estados relacionados á água estão em torno de -4eV e -5eV , bastante distantes do topo da banda de valência. Tudo isso está em boa concordância com (100).

A seguir estudamos a interação de água com fitas de Fosforeno, principalmente em torno das bordas, que é por onde a esfoliação se inicia efetivamente. As estruturas otimizadas das nanofitas foram obtidas anteriormente na seção 3.2.

Na figura 5.5 é mostrada a estrutura final da molécula de água adsorvida na fita *arm-*

Figura 5.4: Estrutura de bandas, obtida com PBE, do Fosforeno com uma molécula de H_2O adsorvida.

chair. A energia de adsorção resulta -0.200eV , sendo -0.092eV devido a interação de

Figura 5.5: Visão da fita de Fosforeno com borda *armchair* com uma molécula de H_2O adsorvida próxima à borda.

dispersão de van der Waals, ou seja, a proporção E_{vdW}/E_{ads} é 46%, comparada a 64% no caso do plano infinito, já que aqui temos novamente as bordas hydrogenadas, flexíveis, na vizinhança.

Nas figuras 5.6 e 5.7, por outra lado, é mostrada a estrutura final da água adsorvida em fitas *zigzag*, sendo que no primeiro caso a água está próxima à borda da fita mas ligeiramente mais interna (sobre um átomo de Fósforo) e no segundo caso mais externa (sobre um átomo de Hidrogênio). A energias de adsorção dessas estruturas, bem como a contri-

Figura 5.6: Visão da fita de Fosforeno com borda *zigzag* com uma molécula de H_2O adsorvida próxima a borda, sobre um átomo de Fósforo.

Figura 5.7: Visão da fita de Fosforeno com borda *zigzag* com uma molécula de H_2O adsorvida próxima a borda, sobre um átomo de Hidrogênio.

buição correspondente de van der Waals, resultam $-0.144eV$ e $-0.088eV$ (61% vdW) no primeiro caso e $-0.202eV$ e $-0.098eV$ (49% vdW) no segundo. Comparando os resultados das proporções E_{vdW}/E_{ads} vemos que quanto mais interna a posição da molécula menor a influência da flexibilidade das bordas e maior a proporção da interação de dispersão de van der Waals.

Na tabela 5.1 são resumidos os valores das energias de ligação das várias estruturas calculadas, bem como as contribuições de dispersão de van der Waals correspondentes.

Continuando o estudo da interação de água na superfície, passamos a pequenos aglomerados de moléculas de água (agora sobre o plano infinito de Fosforeno) como trímeros e hexâmeros, ilustrados na Figura 5.8 na estrutura final otimizada para cada aglomerado "no vácuo".

Foi feita uma análise similar àquela com uma única molécula. Mostramos nas Figuras 5.9 e 5.10 as estruturas finais, e na Tabela 5.2 as energias de adsorção e de dispersão de van

1 molécula de água	Energia de Adsorção (eV)	Energia de vdW (eV)
Fosforeno	-0.201	-0.128
Floco $P_{24}H_{12}$	-0.224	-0.115
Floco $P_{54}H_{18}$	-0.228	-0.126
Fita <i>armchair</i>	-0.200	-0.092
Fita <i>zigzag</i> 1	-0.144	-0.088
Fita <i>zigzag</i> 2	-0.202	-0.098

Tabela 5.1: Energias de Adsorção e de dispersão de van der Waals das P-estruturas com uma molécula de água adsorvida.

Figura 5.8: Aglomerados de H_2O do tipo trímero (a,b) e hexâmero (c,d).

der Waals. Podemos ver que tanto o trímero quanto o hexâmero se tornam aproximadamente planos ao acomodar-se sobre a monocamada. A energia de adsorção, por molécula de água, é de -0.135 eV para o primeiro e -0.122 eV para o segundo, valores menores que a energia de adsorção de uma única molécula no plano infinito (-0.201). Isto indica uma competição entre as interações água-plano e água-água. Por outro lado, a fração de energia de dispersão de vdW em relação à de adsorção é de 73% para o caso do trímero e 84% para o hexâmero, tanto a interação água-plano quanto água-água contribuem para o aumento da energia de vdW, devido ao aumento do número de moléculas de água.

Assim, como já esperado, vemos que a interação de água pura com nanoflocos ou nanofitas de Fosforeno, bordas hidrogenadas, não provoca nenhuma reação há apenas adsorção

Figura 5.9: Visão do aglomerado de moléculas de H_2O -trímero- interagindo com Fosforeno.

Figura 5.10: Visão do aglomerado de moléculas de H_2O -hexâmero- interagindo com Fosforeno.

Fosforeno	Energia de Adsorção (eV)	Energia de VdW (eV)
Trímero	-0.405	-0.294
Hexâmero	-0.732	-0.613

Tabela 5.2: Energias de adsorção e de van der Waals da monocamada de Fosforeno com aglomerados de água (dos tipos trímero e hexâmero) adsorvidos.

molécula- superfície, e vemos ainda que no caso de grupos de moléculas a interação com o plano de Fosforeno é forte, sem reação.

5.2 Obtenção de Fosforeno por Esfoliação de BP

Passamos agora ao estudo da esfoliação propriamente dita, de Fosforeno a partir de BP. Para tal, devemos lembrar que o processo inicia a partir de um degrau no material empilhado, ou seja, um plano de Fósforo termina de alguma forma sobre outra camada inferior, mais extensa, um material que pode ser considerado BP de volume. No nosso caso, simulamos esse degrau por sistemas simplificados, uma nanofita depositada sobre um plano de Fosforeno infinito (e na sequência sobre uma bicamada de Fosforeno - de modo especial, que descreveremos mais abaixo). Iniciamos pela estrutura de nanofitas de Fosforeno, com bordas tanto *zigzag* quanto *armchair*, depositadas sobre o plano infinito de Fosforeno, conforme ilustrado nas Figuras 5.11 e 5.12. A estrutura com a fita *zigzag* é construída com comprimento de 1 célula unitária de Fosforeno ($3.3\text{\AA}$) na direção X , e na Y com 7 células (de $4.4\text{\AA}$ cada), sendo que, destas, 3 correspondem à largura da fita ($13.2\text{\AA}$) e outras 4 à distância que incluímos entre fitas vizinhas ($17.6\text{\AA}$). Já a estrutura com fita *armchair* foi construída com 1 célula na direção Y e 9 na X , sendo, destas, 4 para a largura da fita ($13.2\text{\AA}$) e 5 para a distancia entre fitas vizinhas ($16.5\text{\AA}$). Na direção Z o vácuo entre fita e plano da célula seguinte foi mantida em $15\text{\AA}$.

Figura 5.11: Visão da estrutura otimizada de nanofita *zigzag* sobre plano de Fosforeno.

Nos dois casos, as fitas tem completa saturação por H, uma vez que essa seria a estrutura

Figura 5.12: Visão da estrutura otimizada de nanofita *armchair* sobre plano de Fosforeno.

mais estável, sem provocar reação química com moléculas de água. Vemos que já neste caso há uma pequena deformação da folha de Fosforeno pela inclusão da fita.

Foi analisada primeiramente a interação de uma única molécula de água próxima à extremidade de uma nanofita com borda *armchair*, depositada sobre o plano de Fosforeno. Para simular uma molécula isolada a supercélula tem 4 células unitárias também na direção *X* ($13.2\text{\AA}$), e está ilustrada na Figura 5.13. Como pode ser observado, após a otimização existe leve abertura da extremidade da nanofita em relação ao plano, e a molécula permanece próxima à borda do degrau, apesar de ser levemente afastada do interior da bicamada.

Figura 5.13: Molécula de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda *armchair*. Configurações inicial (a) e final (b).

Análise similar foi feita com uma nanofita de borda *zigzag*, também depositada sobre plano de Fosforeno. Conforme ilustrado na Figura 5.14, nesse caso a molécula foi inicialmente colocada em posição mais interna, e continua estável no interior da bicamada, apenas abriu mais a estrutura. Lembramos que é isso o esperado de uma esfoliação, abertura, porém esse resultado não é decisivo.

Figura 5.14: Molécula de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda *zigzag*. Configurações inicial (a) e final (b).

Assim, foi investigada a seguir a mesma estrutura de empilhamento com a nanofita de borda *zig-zag*, porém interagindo com mais moléculas de água, primeiramente três (trímero) e depois quatro (tetramero) conforme ilustrado respectivamente nas Figuras 5.15 e 5.16, agora mais próximos à borda. Em ambos os casos não se observa uma tendência das

Figura 5.15: Trímero de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda *zigzag*. Configuração inicial (a) e final (b).

moléculas sendo expelidas do interior, mas sim as estruturas sendo abertas, como em uma esfoliação.

A partir desta última estrutura foi construída outra, mais compatível com o modelo de

Figura 5.16: Tetrâmero de água entre um plano infinito de Fosforeno e uma nanofita do mesmo, com borda zigzag. Configuração inicial (a) e final (b).

"degrau sobre o BP", com o plano infinito em seu estado não deformado porém deslocado mais para baixo, com a coordenada z do seu centro coincidindo com a coordenada z média do plano deformado. Abaixo destes foi acrescida uma segunda monocamada infinita, mantida fixa, para simular o bulk BP. Além disso, dessa vez as moléculas de água não estão isoladas, interagem com as moléculas da célula vizinha simulando um líquido, nas proximidades da borda da nanofita (degrau). Dessa forma, a supercélula na direção X possui duas células unitárias de comprimento, ao longo da qual estão distribuídas seis moléculas de água. Conforme ilustrado na figura 5.17, as moléculas nesta situação também não são expulsas, abrem ainda mais a estrutura e lá permanecem.

Figura 5.17: Moléculas de água, simulando um líquido, entre a superfície de BP (ver texto) e uma nanofita de Fosforeno com borda zigzag. Configuração inicial (a) e final (b).

É muito interessante citar aqui a diferença muito grande entre este comportamento e aquele visto no caso de inserção de moléculas de água entre folhas de grafeno. No trabalho

de doutoramento de A. M. Valencia (101) foi demonstrado que quando inserido uma só molécula ou mesmo grupos de moléculas de água no interior de vários tipos de biflocos as moléculas são expulsas, e a estrutura final é com o bifloco ligado, estável, e as moléculas ainda atraídas ao bifloco mas no exterior do mesmo.

Até aqui nossos resultados indicam a permanência de moléculas de água entre as camadas de Fósforo. Passamos assim ao estudo da esfoliação propriamente dita, moléculas inicialmente no lado externo do degrau.

Como mencionado na introdução deste capítulo, para a esfoliação ocorrer é necessária a sonicação, que são ondas sonoras emitidas no líquido para causar ondas de pressão. A água em tal situação exibe o fenômeno da cavitação: nas regiões de baixa pressão o líquido se torna vapor e há criação de bolhas, que se propagam adiante com a onda; quando passam novamente por uma região de alta pressão há colapso das bolhas, o que gera momentaneamente pressões ainda mais altas. Tipicamente a pressão durante o fenômeno de cavitação é da ordem de $40kPa$, o que para a água no estado líquido equivale a uma força (por área transversal de uma única molécula) no valor de $2,05 \times 10^{-2} eV/\text{\AA}$. Aqui podemos simular esse efeito de pressão, de interação com a vizinhança dentro do líquido, através do pacote Quantum Espresso, que permite a imposição de forças sobre átomos específicos na configuração inicial da estrutura, mesmo para a otimização da estrutura (sem dinâmica dependente do tempo). Utilizamos esse recurso de forma a simular a sonicação, levando em conta que na situação real para o processo a pressão é aplicada sobre moléculas de água em estado já de equilíbrio na superfície do BP na vizinhança do degrau. Essa situação está ilustrada na Figura 5.18(a), que foi otimizada como nos sistemas anteriores. A partir desse ponto impusemos força efetiva inicial sobre as moléculas de água nas proximidades do degrau entre os planos. A força usada foi $2.05 \times 10^2 eV/\text{\AA}$, que corresponde à pressão usualmente escolhida para a sonicação (97). Na Figura 5.18 estão ilustradas a conformação inicial, e alguns passos até a otimização final.

Figura 5.18: Simulação de esfoliação líquida do Fosforeno, com a ajuda de sonicação, visão lateral. Configuração inicial (a), intermediárias (b, c) e final (d).

Vemos que à medida que as moléculas de água vão entrando no espaço entre plano infinito e nanofita, os vão separando um do outro, como esperado de uma esfoliação. Este processo entretanto só é obtido com a inserção das forças iniciais sobre as moléculas de água, ou seja, nossos resultados indicam que a esfoliação não acontece de forma espontânea, é necessária a sonicação para ter início.

5.3 Conclusões Parciais

Apresentamos neste capítulo nosso estudo de interação de moléculas de água com estruturas do tipo Fosforeno. Estudamos uma única molécula de água com pequenos nanoflocos ($P_{24}H_{12}$ e $P_{54}H_{18}$), com o plano infinito de Fosforeno e com nanofitas, depois estudamos pequenos aglomerados de moléculas de água (trímeros e hexâmeros) com o plano infinito. Para as estruturas com bordas hidrogenadas (nanoflocos e nanofitas) a energia de van der Waals corresponde a 50% da energia de adsorção, e para o plano infinito 61%, 73% e 84% para uma única molécula de água, para o trímero e para o hexâmero respectivamente. Passamos então à interação de moléculas de água com o sistema mais importante para a esfoliação, um degrau de Fosforeno/BP. Inicialmente simulamos um degrau por uma nanofita (tanto a armchair quanto a zigzag) depositada sobre um plano infinito de Fosforeno. Inserimos uma molécula de água entre a nanofita e o plano, muito próxima à borda da fita, e a molécula se estabiliza praticamente no limite do degrau. Na sequência, uma molécula foi colocada mais interna à estrutura e se estabilizou, apenas aumentando a separação entre plano e fita, por necessária acomodação espacial. A partir deste segundo caso, foi analisada a interação com pequenos grupos de moléculas de água (trímeros e tetrâmeros), com resultados similares ao caso de uma única molécula. A seguir foi estudada a possibilidade de esfoliação propriamente dita, produção de Fosforeno a partir do BP. Passamos então à simulação a partir de outro tipo de estrutura, com seis moléculas de água por célula unitária mas agora com dimensão lateral menor, propiciando a interação entre moléculas nas células vizinhas; ainda, para simular o BP utilizamos uma bicamada de Fosforeno, com o plano inferior mantido fixo. Nesta configuração, inicialmente com as moléculas no interior da bicamada, a estrutura é aberta o suficiente para acomodá-las porém o sistema continua estável, não é vista esfoliação mesmo tendo sido as moléculas artificialmente já inseridas no interior. Por fim, para simular a sonicação, foi feita a imposição de forças iniciais sobre as moléculas de água, dessa vez colocadas próximas à borda da nanofita mas externamente ao degrau, sobre o BP, e estabilizadas anteriormente à aplicação de forças. A magnitude da força é equivalente à

pressão usualmente atingida durante a sonicação. Nesse caso obtivemos inserção das moléculas no interior da bicamada externa e além disso vemos a separação completa da nanofita, como esperado em uma esfoliação. Em suma, vemos que o processo de esfoliação ocorre, mas não espontaneamente, sendo necessária a sonicação.

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho focalizamos o novo material 2D Fosforeno, em camada única e também em camadas empilhadas - até a tricamada - e ainda o material precursor do Fosforeno, o já conhecido e amplamente estudado Fósforo Preto ou Black Phosphorus BP. O objetivo do trabalho foi duplo, de um lado entender mais profundamente as propriedades eletrônicas desses materiais, e de outro analisar a técnica de esfoliação por água, utilizada para produção do Fosforeno a partir do BP. Iniciamos obtendo os parâmetros estruturais da célula unitária do BP, e da mono, bi e tricamada de Fosforeno. No plano mais externo da tricamada foi observada uma contração dos átomos de Fósforo na direção z (em relação aos valores do cristal BP), o que provoca alterações nos ângulos e distâncias entre primeiros vizinhos. Em todas essas estruturas foi observada também uma preponderância de interações de van der Waals na energia de ligação entre os planos de Fósforo. Cerca de 50% da energia de ligação se deve a interação desse tipo.

A seguir aplicamos o procedimento de obtenção da fração de troca exata internamente consistente às multicamadas de Fosforeno, e encontramos um $ic-\alpha$ de 45% para monocamada, 40.8% para a bi e 37.1% para a tri. Analisando a densidade de cargas associada ao VBM da monocamada de Fosforeno vimos que as maiores contribuições são devidas aos *lone pair* e à ligação entre átomos com coordenadas z diferentes. A menor delocalização

ao longo da direção *zigzag* é devida à configuração dos *lone pairs*, e a maior da *armchair* é devida aos elétrons da ligação P-P. Isto tem consequências nas massas efetivas de buraco, que para a direção *armchair* é uma ordem de grandeza menor do que na direção *zigzag*. Ao longo da *armchair* é interessante que a massa efetiva de buraco praticamente não varia com o número de camadas. Depois, para encontrar o $\text{ic-}\alpha$ do cristal de BP adotamos dois outros critérios, ainda sem ajuste a dados experimentais: ajustar uma curva aos $\text{ic-}\alpha$ s das multicamadas em função do número de camadas e extrapolar para o infinito (BP), e ajustar o α para obter a massa efetiva de buraco (*armchair*) constante obtida para as multicamadas. No primeiro caso, resultam $\alpha = 9.72\%$ e $E_G = 0.49\text{eV}$, e o valor da massa efetiva cai (de $0.16m_e$ à $0.12m_e$), no segundo resulta $\alpha = 21\%$ e $E_G = 0.89\text{eV}$. Analisando a densidade de carga associada ao VBM do BP (para $\alpha = 9.72\%$) verificamos que na direção Z (que envolve também a interação inter-camadas) há contribuição tanto dos *lone pairs* quanto da ligação P-P, o que explica a delocalização e massa efetiva nessa direção (que inexiste nos materiais 2D) ser mais próxima da *armchair* do que *zigzag*.

Apresentamos por fim nosso estudo de interação de moléculas de água com estruturas do tipo Fosforeno. Estudamos a interação da água com várias nanoestruturas (nanoflocos, nafitas, plano infinito de Fosforeno e nanofita depositada sobre plano (primeiramente) e depois biplano (um degrau sobre a superfície de BP). Em todas essas estruturas foi observada uma preponderância de interações de van der Waals, as moléculas de água não interagem quimicamente com as superfícies. Quanto a esfoliação propriamente, estudamos as moléculas de água entre um plano e uma nanofita. Vemos que a água tende a abrir a estrutura e não é expelida. Depois estudamos as moléculas de água nas proximidades do degrau mas do lado externo, onde se acomodam e não exibem tendência de entrar na estrutura. Para simular a sonicação impusemos forças iniciais sobre as moléculas de água. Vimos que a esfoliação aquosa realmente acontece, mas é necessária a sonicação para dar início ao processo.

Referências Bibliográficas

- 1 A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Mat.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007. [1](#)
- 2 A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009. [1](#)
- 3 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004. [1](#)
- 4 B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, i. V. Giacometti, and A. Kis, “Single-layer MoS2 transistors,” *Nature Nanotech.*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011. [1](#)
- 5 L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X. H. Chen, and Y. Zhang, “Black phosphorus field-effect transistors,” *Nature Nanotech.*, vol. 9, no. 5, pp. 372–377, 2014. [1](#)
- 6 A. Castellanos-Gomez, L. Vicarelli, E. Prada, J. O. Island, K. Narasimha-Acharya, S. I. Blanter, D. J. Groenendijk, M. Buscema, G. A. Steele, J. Alvarez, *et al.*, “Isolation and characterization of few-layer black phosphorus,” *2D Mat.*, vol. 1, no. 2, p. 025001, 2014. [1](#), [3](#), [5](#)
- 7 W. Lu, H. Nan, J. Hong, Y. Chen, C. Zhu, Z. Liang, X. Ma, Z. Ni, C. Jin, and Z. Zhang, “Plasma-assisted fabrication of monolayer phosphorene and its raman characterization,” *Nano Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 853–859, 2014. [1](#), [3](#)
- 8 H. Lv, W. Lu, D. Shao, and Y. Sun, “Large thermoelectric power factors in black phosphorus and phosphorene,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 085433. [1](#), [3](#)
- 9 D. Shao, W. Lu, H. Lv, and Y. Sun, “Electron-doped phosphorene: A potential monolayer superconductor,” *EPL (EuroPhys. Lett.)*, vol. 108, no. 6, p. 67004, 2014. [1](#), [3](#)
- 10 T. Low, A. Rodin, A. Carvalho, Y. Jiang, H. Wang, F. Xia, and A. C. Neto, “Tunable optical properties of multilayer black phosphorus thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 7, p. 075434, 2014. [1](#), [3](#)
- 11 Q. Wei and X. Peng, “Superior mechanical flexibility of phosphorene and few-layer black phosphorus,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 25, p. 251915, 2014. [1](#), [3](#)

- 12 R. Fei and L. Yang, “Strain-engineering the anisotropic electrical conductance of few-layer black phosphorus,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 5, pp. 2884–2889, 2014. [1](#), [3](#)
- 13 V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, and L. Yang, “Layer-Controlled Band Gap and Anisotropic Excitons in Phosphorene,” *Transp.*, vol. 2, no. 9, p. 30, 2014. [1](#), [3](#), [4.5](#)
- 14 X. Peng, Q. Wei, and A. Copple, “Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, no. 8, p. 085402, 2014. [1](#)
- 15 J. Dai and X. C. Zeng, “Bilayer phosphorene: effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1289–1293, 2014. [1](#)
- 16 M. Buscema, D. J. Groenendijk, S. I. Blanter, G. A. Steele, H. S. van der Zant, and A. Castellanos-Gomez, “Fast and broadband photoresponse of few-layer black phosphorus field-effect transistors,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 6, pp. 3347–3352, 2014. [1](#)
- 17 P. Bridgman, “Two new modifications of Phosphorous,” *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 36, no. 7, pp. 1344–1363, 1914. [1](#), [3](#)
- 18 Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi, and S. Tanuma, “Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals,” *Phys. B+ C*, vol. 105, no. 1, pp. 99–102, 1981. [1](#), [3](#), [4.3](#), [4.3](#), [4.4](#)
- 19 T. Nilges, M. Kersting, and T. Pfeifer, “A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals,” *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 8, pp. 1707–1711, 2008. [1](#), [3](#)
- 20 J. N. Baillargeon, K.-Y. Cheng, A. Y. Cho, S.-N. G. Chu, and W.-Y. Hwang, “Method of making black phosphorus from red phosphorus,” Aug. 29 2000. US Patent 6,110,438. [1](#), [3](#)
- 21 F. Bachhuber, J. von Appen, R. Dronskowski, P. Schmidt, T. Nilges, A. Pfitzner, and R. Wehrich, “The extended stability range of phosphorus allotropes,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, no. 43, pp. 11629–11633, 2014. [1](#), [3](#), [3.1](#)
- 22 K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, and A. Geim, “Two-dimensional atomic crystals,” *Proceed. Nat. Acad. Sci. USA*, vol. 102, no. 30, pp. 10451–10453, 2005. [1](#)
- 23 H. Liu, A. T. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tománek, and P. D. Ye, “Phosphorene: an unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility,” *ACS Nano*, vol. 8, no. 4, pp. 4033–4041, 2014. [1](#), [4](#), [4.5](#)
- 24 J. D. Wood, S. A. Wells, D. Jariwala, K.-S. Chen, E. Cho, V. K. Sangwan, X. Liu, L. J. Lauhon, T. J. Marks, and M. C. Hersam, “Effective passivation of exfoliated black phosphorus transistors against ambient degradation,” *Nano Lett.*, vol. 14, no. 12, pp. 6964–6970, 2014. [1](#)

- 25 X. Liu, J. D. Wood, K.-S. Chen, E. Cho, and M. C. Hersam, “In situ thermal decomposition of exfoliated two-dimensional black phosphorus,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, no. 5, pp. 773–778, 2015. [1](#)
- 26 G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, and M. Chhowalla, “Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 12, pp. 5111–5116, 2011. [1](#)
- 27 J. Kang, J.-W. T. Seo, D. Alducin, A. Ponce, M. J. Yacaman, and M. C. Hersam, “Thickness sorting of two-dimensional transition metal dichalcogenides via copolymer-assisted density gradient ultracentrifugation,” *Nature Commun.*, vol. 5, 2014. [1](#)
- 28 J. N. Coleman, M. Lotya, A. O’Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, *et al.*, “Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials,” *Science*, vol. 331, no. 6017, pp. 568–571, 2011. [1](#), [5](#)
- 29 K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O’Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, *et al.*, “Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids,” *Nature Mater.*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014. [1](#)
- 30 J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, and P. O’Brien, “Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 87, pp. 13338–13341, 2014. [1](#), [5](#)
- 31 P. Yasaei, B. Kumar, T. Foroozan, C. Wang, M. Asadi, D. Tuschel, J. E. Indacochea, R. F. Klie, and A. Salehi-Khojin, “High-Quality Black Phosphorus Atomic Layers by Liquid-Phase Exfoliation,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 1887–1892, 2015. [1](#), [5](#)
- 32 V. Atalla, M. Yoon, F. Caruso, P. Rinke, and M. Scheffler, “Hybrid density functional theory meets quasiparticle calculations: A consistent electronic structure approach,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 16, p. 165122, 2013. [1](#), [2.4](#)
- 33 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996. [1](#), [2.2.1](#)
- 34 M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, “Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 11, pp. 5029–5036, 1999. [1](#), [2.4](#)
- 35 C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 13, pp. 6158–6170, 1999. [1](#), [2.4](#)
- 36 J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, “Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 22, pp. 9982–9985, 1996. [1](#), [2.4](#)
- 37 A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 7, p. 073005, 2009. [1](#), [2.5](#), [3.1](#), [5](#)

- 38 L. Hedin, “New method for calculating the one-particle Green’s function with application to the electron-gas problem,” *Phys. Rev.*, vol. 139, no. 3A, p. A796, 1965. [1](#), [2.3](#)
- 39 P. Rinke, A. Qteish, J. Neugebauer, C. Freysoldt, and M. Scheffler, “Combining GW calculations with exact-exchange density-functional theory: an analysis of valence-band photoemission for compound semiconductors,” *New J. Phys.*, vol. 7, no. 1, p. 126, 2005. [1](#)
- 40 F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, M. Shishkin, and G. Kresse, “Quasiparticle band structure based on a generalized Kohn-Sham scheme,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 11, p. 115109, 2007. [1](#), [2.3](#)
- 41 F. Bruneval and M. A. Marques, “Benchmarking the starting points of the GW approximation for molecules,” *J. Chem. Theory and Comp.*, vol. 9, no. 1, pp. 324–329, 2012. [1](#), [2.3](#)
- 42 V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, “Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals,” *Comp. Phys. Commun.*, vol. 180, no. 11, pp. 2175–2196, 2009. [2](#), [2.2.2](#), [2.3](#), [3](#), [3.1](#), [4](#), [5](#)
- 43 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, “Quantum Espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009. [2](#), [2.2.2](#), [2.3](#), [3](#), [3.1](#), [4](#), [5](#)
- 44 A. Marini, C. Hogan, M. Grüning, and D. Varsano, “Yambo: an ab initio tool for excited state calculations,” *Comp. Phys. Commun.*, vol. 180, no. 8, pp. 1392–1403, 2009. [2](#), [2.3](#), [4](#)
- 45 P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964. [2.2](#), [2.2.1](#)
- 46 W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. [2.2](#)
- 47 J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981. [2.2.1](#)
- 48 J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 23, p. 13244, 1992. [2.2.1](#)
- 49 Hartwigsen, Christian and Goedecker, Sephen and Hutter, Jürg, “Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 7, p. 3641, 1998. [2.2.2](#), [3](#)
- 50 P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, “Localization and delocalization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 14, p. 146401, 2008. [2.3](#)
- 51 H. Bruus and K. Flensberg, *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. Oxford university press, 2004. [2.3](#)

- 52 M. Pinheiro Jr, M. J. Caldas, P. Rinke, V. Blum, and M. Scheffler, "Length dependence of ionization potentials of transacetylenes: Internally consistent DFT/GW approach," *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 19, p. 195134, 2015. [2.4](#)
- 53 J. C. Slater and K. H. Johnson, "Self-consistent-field $X \alpha$ cluster method for polyatomic molecules and solids," *Phys. Rev. B*, vol. 5, no. 3, p. 844, 1972. [2.4](#)
- 54 J. Janak, "Proof that $E_n = \epsilon$ in density-functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 12, p. 7165, 1978. [2.4](#)
- 55 L. G. Ferreira, M. Marques, and L. K. Teles, "Approximation to density functional theory for the calculation of band gaps of semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 12, p. 125116, 2008. [2.4](#)
- 56 M. E. Weeks, "The discovery of the elements. II. Elements known to the alchemists," *J. Chem. Educ.*, vol. 9, no. 1, p. 11, 1932. [3](#)
- 57 M. C. Watts, L. Picco, F. S. Russell-Pavier, P. L. Cullen, T. S. Miller, S. P. Bartus, O. D. Payton, N. T. Skipper, V. Tileli, and C. A. Howard, "Production of phosphorene nanoribbons," *Nature*, vol. 568, no. 7751, pp. 216–220, 2019. [3](#)
- 58 X. Zhang, H. Xie, Z. Liu, C. Tan, Z. Luo, H. Li, J. Lin, L. Sun, W. Chen, Z. Xu, *et al.*, "Black phosphorus quantum dots," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, no. 12, pp. 3653–3657, 2015. [3](#)
- 59 C. Zhu, F. Xu, L. Zhang, M. Li, J. Chen, S. Xu, G. Huang, W. Chen, and L. Sun, "Ultrafast preparation of black phosphorus quantum dots for efficient humidity sensing," *Chem.-A Eur. J.*, vol. 22, no. 22, pp. 7357–7362, 2016. [3](#)
- 60 S. Ge, L. Zhang, P. Wang, and Y. Fang, "Intense, stable and excitation wavelength-independent photoluminescence emission in the blue-violet region from phosphorene quantum dots," *Scientific Rep.*, vol. 6, p. 27307, 2016. [3](#)
- 61 L.-F. Gao, J.-Y. Xu, Z.-Y. Zhu, C.-X. Hu, L. Zhang, Q. Wang, and H.-L. Zhang, "Small molecule-assisted fabrication of black phosphorus quantum dots with a broadband nonlinear optical response," *Nanoscale*, vol. 8, no. 33, pp. 15132–15136, 2016. [3](#)
- 62 Z. Sun, H. Xie, S. Tang, X.-F. Yu, Z. Guo, J. Shao, H. Zhang, H. Huang, H. Wang, and P. K. Chu, "Ultrasmall black phosphorus quantum dots: synthesis and use as photothermal agents," *Angew. Chem.*, vol. 127, no. 39, pp. 11688–11692, 2015. [3](#)
- 63 X. Niu, Y. Li, H. Shu, and J. Wang, "Anomalous size dependence of optical properties in black phosphorus quantum dots," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 3, pp. 370–375, 2016. [3](#)
- 64 L. Cartz, S. Srinivasa, R. Riedner, J. Jorgensen, and T. Worlton, "Effect of pressure on bonding in black phosphorus," *J. Chem. Phys.*, vol. 71, no. 4, pp. 1718–1721, 1979. [\(document\)](#), [3.1](#), [3.1](#), [3.1](#), [3.2](#)
- 65 S. Lange, P. Schmidt, and T. Nilges, "Au₃SnP₇@ black phosphorus: an easy access to black phosphorus," *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 4028–4035, 2007. [\(document\)](#), [3.1](#), [3.1](#), [3.2](#)

- 66 L. H. de Lima, L. Barreto, R. Landers, and A. de Siervo, "Surface structure determination of black phosphorus using photoelectron diffraction," *Phys. Rev. B*, vol. 93, no. 3, p. 035448, 2016. [\(document\)](#), [3.1](#), [3.1](#), [3.2](#), [3.1](#)
- 67 G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure. Vol. 3: Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules," *New York: Van Nostrand, Reinhold*, 1966, 1966. [\(document\)](#), [3.6](#)
- 68 A. N. Rudenko and M. I. Katsnelson, "Quasiparticle band structure and tight-binding model for single-and bilayer black phosphorus," *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 20, p. 201408, 2014. [4](#), [4.5](#)
- 69 Y. Cai, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, "Layer-dependent band alignment and work function of few-layer phosphorene," *Scientific Rep.*, vol. 4, p. 6677, 2014. [4](#), [4.5](#), [4.3](#), [4.6](#)
- 70 Ø. Prytz and E. Flage-Larsen, "The influence of exact exchange corrections in van der waals layered narrow bandgap black phosphorus," *J. Phys.: Cond. Mat.*, vol. 22, no. 1, p. 015502, 2009. [4](#), [4.5](#)
- 71 J. Qiao, X. Kong, Z.-X. Hu, F. Yang, and W. Ji, "High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus," *Nature Commun.*, vol. 5, no. 1, pp. 1–7, 2014. [4](#), [4.3](#), [4.3](#), [4.5](#), [4.3](#), [4.6](#)
- 72 V. Wang, Y. Kawazoe, and W. Geng, "Native point defects in few-layer phosphorene," *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 4, p. 045433, 2015. [4](#), [4.5](#)
- 73 P. J. Linstrom and W. G. Mallard, "The NIST Chemistry WebBook: A chemical data resource on the internet," *J. Chem. & Eng. Data*, vol. 46, no. 5, pp. 1059–1063, 2001. [\(document\)](#), [4.1](#)
- 74 R. W. Keyes, "The electrical properties of black phosphorus," *Phys. Rev.*, vol. 92, no. 3, p. 580, 1953. [4.3](#), [4.3](#), [4.4](#)
- 75 D. Warschauer, "Electrical and optical properties of crystalline black phosphorus," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7, pp. 1853–1860, 1963. [4.3](#), [4.3](#), [4.4](#)
- 76 A. K. Geim and I. V. Grigorieva, "Van der Waals heterostructures," *Nature*, vol. 499, no. 7459, pp. 419–425, 2013. [4.3](#)
- 77 M. G. Menezes and R. B. Capaz, "Tight binding parametrization of few-layer black phosphorus from first-principles calculations," *Comp. Mater. Sci.*, vol. 143, pp. 411–417, 2018. [4.3](#), [4.6](#)
- 78 R. Schuster, J. Trinckauf, C. Habenicht, M. Knupfer, and B. Büchner, "Anisotropic particle-hole excitations in black phosphorus," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, no. 2, p. 026404, 2015. [4.3](#), [4.4](#), [4.3](#)
- 79 Y. Takao and A. Morita, "Electronic structure of black phosphorus: Tight binding approach," *Phys. B+C*, vol. 105, no. 1, pp. 93 – 98, 1981. [4.5](#)

- 80 L. Liang, J. Wang, W. Lin, B. G. Sumpter, V. Meunier, and M. Pan, "Electronic bandgap and edge reconstruction in phosphorene materials," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 6400–6406, 2014. [4.5](#)
- 81 D. J. P. de Sousa, L. V. de Castro, D. R. da Costa, J. M. Pereira, and T. Low, "Multilayered black phosphorus: From a tight-binding to a continuum description," *Phys. Rev. B*, vol. 96, p. 155427, Oct 2017. [4.6](#)
- 82 V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, and J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of layered materials," *Science*, vol. 340, no. 6139, p. 1226419, 2013. [5](#)
- 83 Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, *et al.*, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature Nanotech.*, vol. 3, no. 9, pp. 563–568, 2008. [5](#)
- 84 C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara, and D. Golberg, "Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 28, pp. 2889–2893, 2009. [5](#)
- 85 J. Kang, J. D. Wood, S. A. Wells, J.-H. Lee, X. Liu, K.-S. Chen, and M. C. Hersam, "Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus," *ACS Nano*, vol. 9, no. 4, pp. 3596–3604, 2015. [5](#)
- 86 A. H. Woomer, T. W. Farnsworth, J. Hu, R. A. Wells, C. L. Donley, and S. C. Warren, "Phosphorene: synthesis, scale-up, and quantitative optical spectroscopy," *ACS Nano*, vol. 9, no. 9, pp. 8869–8884, 2015. [5](#)
- 87 D. Hanlon, C. Backes, E. Doherty, C. S. Cucinotta, N. C. Berner, C. Boland, K. Lee, A. Harvey, P. Lynch, Z. Gholamvand, *et al.*, "Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics," *Nature Commun.*, vol. 6, 2015. [5](#)
- 88 A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, and J. N. Coleman, "Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 13, pp. 5422–5428, 2011. [5](#)
- 89 M. Yi, Z. Shen, S. Ma, and X. Zhang, "A mixed-solvent strategy for facile and green preparation of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *J. Nanopart. Res.*, vol. 14, no. 8, p. 1003, 2012. [5](#)
- 90 N. Liu, F. Luo, H. Wu, Y. Liu, C. Zhang, and J. Chen, "One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite," *Adv. Func. Mater.*, vol. 18, no. 10, pp. 1518–1525, 2008. [5](#)
- 91 R. Bari, D. Parviz, F. Khabaz, C. D. Klaassen, S. D. Metzler, M. J. Hansen, R. Khare, and M. J. Green, "Liquid phase exfoliation and crumpling of inorganic nanosheets," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 14, pp. 9383–9393, 2015. [5](#)
- 92 R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, *et al.*, "Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 34, pp. 3944–3948, 2011. [5](#)

- 93 J. S. Park, L. Yu, C. S. Lee, K. Shin, and J. H. Han, "Liquid-phase exfoliation of expanded graphites into graphene nanoplatelets using amphiphilic organic molecules," *J. Colloid and Interf. Sci.*, vol. 417, pp. 379–384, 2014. [5](#)
- 94 D. Gopalakrishnan, D. Damien, and M. M. Shaijumon, "MoS₂ quantum dot-interspersed exfoliated MoS₂ nanosheets," *ACS Nano*, vol. 8, no. 5, pp. 5297–5303, 2014. [5](#)
- 95 G. Cunningham, M. Lotya, C. S. Cucinotta, S. Sanvito, S. D. Bergin, R. Menzel, M. S. Shaffer, and J. N. Coleman, "Solvent exfoliation of transition metal dichalcogenides: dispersibility of exfoliated nanosheets varies only weakly between compounds," *ACS Nano*, vol. 6, no. 4, pp. 3468–3480, 2012. [5](#)
- 96 G. Wang, W. J. Slough, R. Pandey, and S. P. Karna, "Degradation of phosphorene in air: understanding at atomic level," *2D Mater.*, vol. 3, no. 2, p. 025011, 2016. [5](#)
- 97 M. Serrano-Ruiz, M. Caporali, A. Ienco, V. Piazza, S. Heun, and M. Peruzzini, "The Role of Water in the Preparation and Stabilization of High-Quality Phosphorene Flakes," *Adv. Mater. Interf.*, vol. 3, no. 3, 2016. [5](#), [5.2](#)
- 98 Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, "Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery," *Langmuir*, vol. 26, no. 5, pp. 3208–3213, 2009. [5](#)
- 99 Y. Du, C. Ouyang, S. Shi, and M. Lei, "Ab initio studies on atomic and electronic structures of black phosphorus," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 9, p. 093718, 2010. [5](#)
- 100 Y. Cai, Q. Ke, G. Zhang, and Y.-W. Zhang, "Energetics, charge transfer, and magnetism of small molecules physisorbed on phosphorene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 6, pp. 3102–3110, 2015. [5.1](#)
- 101 A. M. Valencia García, "Estudo ab initio de nanoestrutura de grafeno: defeitos intrínsecos e interação com água," Tese defendida em 2017 sob orientação de M. J. Caldas. [5.2](#)