

**ESTUDO, VIA DFT, DE NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO
BIDIMENSIONAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM BATERIAS
DE ÍONS DE LÍTIO**

EMANUEL JOSÉ ALEXANDRINO DOS SANTOS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDO, VIA DFT, DE NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO
BIDIMENSIONAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM BATERIAS
DE ÍONS DE LÍTIO**

**STUDY, VIA DFT, OF NEW TWO-DIMENSIONAL CARBON
ALLOTROPES WITH POTENTIAL APPLICATION IN LITHIUM-ION
BATTERIES**

EMANUEL JOSÉ ALEXANDRINO DOS SANTOS

**ORIENTADOR: LUIZ ANTONIO RIBEIRO JUNIOR, DR.
COORIENTADOR: KLEUTON ANTUNES LOPES LIMA, DR.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA

PUBLICAÇÃO: PPGFIS.TD-xxx/xx

BRASÍLIA/DF: JUNHO - 2025

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA
INSTITUTO DE FÍSICA**

**ESTUDO, VIA DFT, DE NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO
BIDIMENSIONAIS COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM BATERIAS
DE ÍONS DE LÍTIO**

EMANUEL JOSÉ ALEXANDRINO DOS SANTOS

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
FÍSICA DO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.**

APROVADA POR:

**Prof. Dr. Luiz Antonio Ribeiro Junior – IF/Universidade de Brasília
Orientador**

**Dr. Carlos Maciel O. Bastos – LCCMat/Universidade de Brasília
Membro Interno**

**Dra. Andréia Luisa da Rosa – Dep. de Física /Universidade Federal do Goiás
Membro Externo**

BRASÍLIA, 17 DE JUNHO DE 2025.

FICHA CATALOGRÁFICA

JOSÉ, EMANUEL A. S.

Estudo, via DFT, de novos alótropos de carbono bidimensionais com potencial aplicação em baterias de íons de lítio [Distrito Federal] 2025.

xi, 59p., 210 x 297 mm (IF/UnB, Mestre, Física, 2025).

Dissertação de mestrado – Universidade de Brasília, Programa de Pós Graduação em Física.

Instituto de Física

1. DFT

2. Carbono

3. 2D

4. Li

I. IF/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

EMANUEL J. A. S. (2025). Estudo, via DFT, de novos alótropos de carbono bidimensionais com potencial aplicação em baterias de íons de lítio . Dissertação de mestrado em Física, Publicação PPGFIS.TD-xxx/xx, Departamento de Instituto de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 59p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Emanuel José Alexandrino dos Santos

TÍTULO: Estudo, via DFT, de novos alótropos de carbono bidimensionais com potencial aplicação em baterias de íons de lítio .

GRAU: Mestre

ANO: 2025

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Emanuel José Alexandrino dos Santos

Instituto de Física (IF) - IF

Universidade de Brasília (UnB)

Campus Darcy Ribeiro

CEP 70919-970 - Brasília - DF - Brasil

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus; e, em segundo lugar, aos meus pais, que sob muito sol me fizeram chegar até aqui — na sombra.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por me conceder força e sabedoria nos momentos de dificuldade. À minha mãe Ivoneide, ao meu pai Manoel e à minha irmã Evanessa, minha eterna gratidão por todo o apoio e incentivo incondicional, dentro e fora do percurso acadêmico.

A uma parte querida da minha família que reside em Brasília — Delça, José Lito, Maria Francisca, Paulo, João e Pedro — deixo meus sinceros agradecimentos por estarem presentes e por todo o carinho e apoio durante essa etapa tão importante da minha vida.

Sou profundamente grato ao meu orientador, professor Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior, por ter me acolhido como orientando e guiado com dedicação e compromisso ao longo desta etapa. Desde o início demonstrou genuína preocupação com minha formação acadêmica e futuro profissional. Tê-lo como referência me proporcionou um modelo inspirador do que é ser um físico comprometido com a ciência e a busca constante pelo conhecimento.

Aos amigos que fiz ao longo dessa jornada no Instituto de Física da Universidade de Brasília, tanto os de perto quanto os de longe, deixo meu sincero agradecimento. Em especial, ao irmão que a UnB me deu, Rodrigo, e aos grandes parceiros Hugo, André, Marcos, Bill, Israel, Rau, Lucca e Willian, pelos momentos de descontração ‘zoeira’, pelas conversas no café da tarde no laboratório e pelo companheirismo nos desafios do dia a dia.

Agradeço também ao Dr. Kleuton Antunes Lopes Lima, por aceitar o convite para coorientar este trabalho. Sua paciência, dedicação e amizade ao longo deste período foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

A todos os professores do corpo docente e aos técnicos e funcionários das secretarias do Instituto de Física da Universidade de Brasília, meu muito obrigado pelo suporte e contribuição ao longo da minha formação.

Agradeço ainda aos membros da Banca Examinadora pela leitura atenta e pelas contribuições valiosas que enriqueceram este trabalho. A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização desta pesquisa, com apoio, confiança e palavras de incentivo, o meu reconhecimento e gratidão.

Por fim, agradeço às agências de fomento — CAPES, CNPq e FAPDF — pelo apoio financeiro, e ao Laboratório de Computação em Ciência de Materiais (LCCMat-UnB) por oferecer infraestrutura e condições essenciais para o desenvolvimento desta pesquisa.

RESUMO

Título: Estudo, via DFT, de novos alótropos de carbono bidimensionais com potencial aplicação em baterias de íons de lítio

Autor: Emanuel José Alexandrino dos Santos

Orientador: Luiz Antonio Ribeiro Junior, Dr.

Coorientador: Kleuton Antunes Lopes Lima, Dr.

Programa de Pós-Graduação em Física

Brasília, 17 de junho de 2025

O desenvolvimento de novos alótropos de carbono bidimensionais (2D) tem se mostrado uma estratégia promissora para aplicações em eletrônica, fotônica e armazenamento de energia. Nesta dissertação, propõem-se e caracterizam-se teoricamente dois novos materiais 2D de carbono: TODD-Graphene (TODD-G) e PHOTH-Graphene (PHOTH-G). Utilizando cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), investigam-se suas propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e mecânicas. O alótropo TODD-G, composto por anéis de 3, 8, 10 e 12 membros, apresenta uma estrutura porosa, comportamento metálico anisotrópico e elevada estabilidade térmica, permanecendo estável até 1800 K. Suas propriedades ópticas indicam forte absorção no visível e ultravioleta, e sua condutividade eletrônica supera a do grafeno. Na aplicação como material de ânodo em baterias de íons de lítio, o TODD-G se destaca pela boa energia de adsorção (-0.64 eV) e por apresentar uma barreira média de difusão de 0.85 eV, com múltiplos sítios de adsorção favoráveis. Já o PHOTH-G, constituído por anéis de 4 a 8 átomos de carbono, exibe caráter semicondutor de *gap* estreito, estabilidade dinâmica confirmada por dispersões fonônicas livres de modos imaginários e atividade óptica confinada à região visível. Sua estrutura levemente anisotrópica contribui para propriedades mecânicas diferenciadas, com módulo de Young de até 167 GPa. Os resultados obtidos para TODD-G e PHOTH-G fornecem subsídios importantes para o design de novos materiais 2D porosos com funcionalidades específicas, destacando o potencial do TODD-G para armazenamento eletroquímico e do PHOTH-G para aplicações optoeletrônicas.

Palavras-chave: DFT, Carbono, 2D, Li.

ABSTRACT

Title: Study, via DFT, of new two-dimensional carbon allotropes with potential application in lithium-ion batteries

Author: Emanuel José Alexandrino dos Santos

Supervisor: Luiz Antonio Ribeiro Junior, Dr.

Co-Supervisor: Kleuton Antunes Lopes Lima, Dr.

Graduate Program in UnB

Brasília, June 28th, 2025

The discovery of novel two-dimensional (2D) carbon allotropes offers promising pathways for advancing electronic, photonic, and energy storage technologies. In this dissertation, we propose and characterize two new porous 2D carbon materials: TODD-Graphene (TODD-G) and PHOTH-Graphene (PHOTH-G). Their structural, electronic, optical, and mechanical properties were investigated using density functional theory (DFT) and ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations. TODD-G features a planar lattice composed of 3-, 8-, 10-, and 12-membered carbon rings, resulting in an anisotropic metallic behavior and robust thermal stability up to 1800 K. It shows strong absorption in the visible and ultraviolet ranges and electronic conductance superior to that of graphene. Importantly, TODD-G demonstrates favorable characteristics as an anode material for lithium-ion batteries, with a low adsorption energy (-0.64 eV) and an average Li-ion diffusion barrier of 0.85 eV across multiple adsorption sites. PHOTH-G, formed by 4- to 8-membered rings, exhibits a narrow bandgap semiconducting character, dynamic stability confirmed by phonon dispersion, and optical activity confined to the visible spectrum. Its slightly anisotropic structure contributes to unique mechanical properties, with a Young's modulus reaching 167 GPa. Together, these results highlight the potential of TODD-G for energy storage applications and PHOTH-G for optoelectronic devices, reinforcing the versatility of porous 2D carbon allotropes.

Keywords: DFT, Carbon, 2D, Li.

SUMÁRIO

1	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1	INTRODUÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	4
2	FUNDAMENTAÇÃO.....	6
2.1	PROBLEMA DE MUITOS CORPOS.....	6
2.2	APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER.....	7
2.3	MÉTODO DE HARTREE	9
2.4	MÉTODO DE HARTREE-FOCK	11
2.5	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	13
2.5.1	TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	13
2.5.2	EQUAÇÕES DE KOHN-SHAM.....	16
2.6	FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO	18
2.6.1	APROXIMAÇÃO DE DENSIDADE LOCAL (LDA).....	19
2.6.2	APROXIMAÇÃO DO GRADIENTE GENERALIZADO (GGA)	20
2.7	FUNCIONAIS HÍBRIDOS.....	22
2.8	CORREÇÃO DE VAN DER WAALS	24
2.9	TEORIA DE PERTURBAÇÃO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFPT)	26
2.10	DINÂMICA MOLECULAR <i>Ab Initio</i> (AIMD)	27
2.11	BIOVIA MATERIALS STUDIO	29
2.11.1	ICASTE	29
3	CARACTERIZAÇÃO COMPUTACIONAL DE NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO 2D PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍ-TIO.....	30
3.1	INTRODUÇÃO	30
3.2	ESTRUTURA E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA	31
3.3	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS.....	33
3.3.1	ESTRUTURA DE BANDAS E DENSIDADE DOS ESTADOS	33
3.3.2	PROPRIEDADES ÓPTICAS	36
3.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	39
3.5	ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍCIO	40
3.5.1	TODD-G PARA BATERIAS	41
4	CONCLUSÃO.....	45

REFERENCES	46
A PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES.....	55
A.1 METODOLOGIA	55
A.2 ESTRUTURA CRISTALINA DOS MATERIAIS NO FORMATO POSCAR	57
A.2.1 TODD-G	57
A.2.2 PHOTH-G	58

LISTA DE FIGURAS

3.1	Representação esquemática das estruturas 2D de carbono propostas, TODD-G em (a) e PHOTH-G em (b). Os quadrados tracejados representam as células unitárias para ambas as estruturas.....	31
3.2	(a) e (b) Perfis de evolução da energia total por rede de átomos a 1000 K. Os painéis ao lado ilustram instantâneos AIMD de TODD-G e PHOTH-G a 5 ps..	32
3.3	(a) e (b) Estrutura da banda fónica destes materiais, que foi calculada utilizando o nível PBE.....	33
3.4	(a) e (b) Apresenta-se a estrutura eletrónica de bandas para ambos os materiais. A estrutura de bandas foi calculada utilizando os métodos PBE (representado a vermelho) e HSE06 (representado a preto).....	34
3.5	Ilustração da densidade projetada de estados (PDOS) para o TODD-G e PHOTH-G. O cálculos da densidade projetada de estados (PDOS) foram efectuados ao nível HSE06.....	35
3.6	Interação entre as propriedades ópticas e a energia dos fótons para PHOTH-G e PHOTH-G.....	37
3.7	(a) Módulo de Young's e (b) razão de Poisson's para o plano basal do TODD-G e PHOTH-G.....	39
3.8	snapshot de AIMD para a difusão de adátomos de Li em TODD-G a 500K. Esta simulação AIMD inclui correcções vdW. Esta figura foi preparada utilizando o Visualizador do Materials Studio [1].....	41
3.9	Quatro potenciais rotas de migração (a) e os perfis de energia associados (b) para a difusão de Li numa folha TODD-G. Estas simulações incorporam correcções de van der Waals (vdW).	42
3.10	Snapshots de AIMD para a difusão de três adátomos de Li em TODD-G a 500K. Esta simulação AIMD inclui correcções vdW. O átomo de Li que passa através da superfície TODD-G está destacado com um círculo vermelho. Esta figura foi preparada utilizando o Visualizador do Materials Studio [1].	43
3.11	(a) Vista lateral para a adsorção de múltiplos átomos de Li no TODD-G. O painel (b) ilustra a vista superior para a primeira camada de átomos de Li adsorvida a 2,05 Å do plano do material. Esta figura foi preparada utilizando o Visualizador do Materials Studio [1].	44

LISTA DE TABELAS

3.1	Distâncias de ligações para as duas estruturas propostas. As ligações aqui apresentadas são referentes aos átomos numerados em vermelho conforme ilustrada na figura 3.1.....	32
3.2	Um resumo dos valores C_{ij} (GPa), valor máximo do módulo de Young (GPa) (Y_{MAX}) e rácios de Poisson máximos (ν_{MAX}) e (ν_{MIN}).	39

1 MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por fontes de energias limpas e sustentáveis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento eficientes, fundamentais para lidar com a intermitência das fontes renováveis. O armazenamento de energia surge como uma solução para tratarmos diversos desafios, nos permitindo armazenar as quantidades de energia excedentes geradas em momentos de alta produção e fazer a utilização dessa energia armazenada em outra ocasião de maior necessidade. Um ponto chave para o armazenamento de energia em uma empresa, pode ser a instalação de baterias para o armazenamento em um parque eólico ou solar. Quando a produção de energia dessas fontes renováveis excede a demanda, o excesso de energia é armazenado nas baterias. Assim, em momentos de baixa produção ou alta demanda as baterias entram em ação, fornecendo energia armazenada para a rede elétrica. Além disso, o armazenamento de energia também ajuda a melhorar a estabilidade da rede elétrica, evitando picos de demanda e garantindo um fornecimento mais constante de energia. Isso reduz o risco de apagões e melhora a eficiência do sistema como um todo [2].

Dentre as diferentes tecnologias de armazenamento eletroquímico, as baterias de íons de lítio destacam-se por sua alta densidade de energia, longa vida útil e desempenho confiável. Mas, enfrentam desafios significativos em termos de sustentabilidade e desempenho. Um dos principais problemas está relacionado ao impacto ambiental de sua cadeia de produção, que envolve a extração intensiva de recursos naturais como lítio, cobalto e níquel [3], muitas vezes concentrados em regiões geopolíticas instáveis. Além disso, a fabricação das LIBs (lithium ion batteries) consome grande quantidade de energia, contribuindo para emissões substanciais de gases de efeito estufa, mesmo quando a bateria é promovida como uma alternativa “verde” aos combustíveis fósseis. A operação das baterias, quando alimentadas por redes elétricas baseadas em fontes não renováveis, também acarreta emissões indiretas, frequentemente ignoradas nas análises de ciclo de vida. Esses aspectos mostram que o uso de LIBs não está isento de impactos ambientais e exigem estratégias de mitigação, como a adoção de fontes renováveis para carregamento e o desenvolvimento de materiais menos dependentes de metais críticos.

Outro desafio importante diz respeito à durabilidade e ao fim de vida útil das baterias. A maioria das LIBs utilizadas em veículos elétricos é descartada quando sua capacidade cai abaixo de 80% do valor original [4], mesmo que ainda possam ser utilizadas em aplicações

estacionárias. No entanto, a implementação de estratégias de reaproveitamento e reciclagem enfrenta barreiras técnicas e econômicas, como a complexidade dos sistemas modulares, a baixa padronização dos componentes e os altos custos dos processos de separação e purificação. Apesar da existência de métodos promissores, como a reciclagem direta de cátodos, sua adoção em larga escala ainda é limitada. Além disso, o monitoramento eficaz do estado de saúde (SoH) das baterias é essencial para prolongar sua vida útil, mas depende de sensores avançados e algoritmos preditivos ainda em fase de desenvolvimento. Esses obstáculos demonstram que, para tornar as LIBs verdadeiramente sustentáveis, é necessário investir em soluções integradas que envolvam inovação tecnológica, políticas públicas eficazes e conscientização dos consumidores [5].

O desempenho das baterias secundárias de lítio está intrinsecamente ligado às propriedades dos materiais empregados em seus eletrodos e eletrólitos. No ânodo, materiais como o grafite são amplamente utilizados devido à sua estabilidade estrutural e capacidade de reversibilidade na intercalação de íons lítio, mas sua capacidade específica limitada tem motivado a busca por alternativas como o silício, que oferece maior densidade energética, embora enfrente desafios relacionados à expansão volumétrica durante os ciclos de carga e descarga. No cátodo, compostos como óxidos de metais de transição — incluindo LiCoO_2 , LiFePO_4 e materiais NMC — determinam parâmetros cruciais como a tensão operacional, a capacidade específica e a vida útil do dispositivo. A escolha e a engenharia dos materiais afetam diretamente a eficiência energética, a estabilidade eletroquímica, a segurança e a durabilidade das baterias. Dessa forma, avanços no desenvolvimento de novos materiais e na modificação de superfícies, estruturas cristalinas e condutividade iônica são fundamentais para superar os limites das tecnologias atuais e viabilizar baterias mais seguras, duráveis e com maior densidade energética [6].

Desde a descoberta do grafeno em 2004 por Novoselov e Geim [7, 8], materiais bidimensionais (2D) têm despertado um interesse sem precedentes na comunidade científica. O grafeno, um alótropo de carbono com estrutura em favo de mel composta por átomos sp^2 dispostos em uma única camada atômica, revelou propriedades extraordinárias, como alta condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica superior ao aço e notável mobilidade eletrônica. Tais características abriram caminho para uma nova área na física e na ciência de materiais, incentivando a busca por estruturas 2D com composições e topologias alternativas. Desde então, uma ampla gama de novos alótropos de carbono 2D tem sido proposta teoricamente [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17], alguns dos quais foram recentemente sintetizados, como a rede de bifenileno 2D [18], o γ -grafino multilamelar [19] e a monocamada de fulereno [20]. A capacidade de sintetizar experimentalmente essas novas redes fortalece o campo emergente de design racional de materiais 2D, alicerçado em previsões computacionais robustas.

Uma das direções mais promissoras neste campo é o desenvolvimento de alótropos po-

rosos, contendo anéis de carbono de diferentes tamanhos além dos hexagonais típicos do grafeno. Estruturas contendo anéis de cinco, oito, dez ou até doze lados têm se mostrado especialmente eficazes na adsorção e difusão de íons de lítio, tornando-se candidatas naturais a eletrodos em baterias [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38]. Por exemplo, o pop-graphene [15], o Irida-graphene [17], o 8-16-4-Graphyne [16] e a própria rede de bifenileno 2D apresentam topologias altamente porosas com canais ou sítios preferenciais para inserção e transporte de íons. Além da porosidade, outro aspecto crítico dos materiais 2D para aplicações eletroquímicas é a estabilidade eletrônica e mecânica sob deformações. Materiais 2D com *band gaps* ajustáveis por deformações mecânicas vêm sendo explorados para aplicações em eletrônica flexível [39, 40, 41, 42, 43]. Porém, para uso como eletrodos, há interesse crescente em materiais cuja estrutura de bandas permaneça estável mesmo sob regimes moderados de estresse, garantindo robustez funcional durante os ciclos de carga e descarga em dispositivos eletroquímicos. Isso abre espaço para a busca de novos alótropos que conciliem porosidade, estabilidade estrutural e propriedades eletrônicas favoráveis.

Dentro do panorama atual da ciência de materiais, a busca por alótropos de carbono bidimensionais que combinem estrutura porosa, estabilidade mecânica e propriedades eletrônicas favoráveis tem ganhado destaque, especialmente no contexto do desenvolvimento de eletrodos para baterias de íons de lítio. A porosidade e a presença de anéis não-hexagonais em redes de carbono têm se mostrado fatores cruciais para melhorar a capacidade de adsorção e difusão de íons, além de oferecer caminhos eficientes para o transporte eletrônico. No entanto, muitos dos alótropos 2D propostos na literatura apresentam desafios em termos de estabilidade térmica ou complexidade estrutural que limitam sua aplicabilidade prática. Além disso, poucos estudos realizam uma caracterização sistemática e multifacetada dessas redes, abordando simultaneamente aspectos estruturais, eletrônicos, ópticos e dinâmicos sob condições realistas de operação.

Neste contexto, este trabalho propõe a caracterização de dois novos alótropos de carbono bidimensionais, desenvolvidos por meio de abordagens computacionais baseadas em primeiros princípios. O primeiro, denominado TODD-Graphene (TODD-G) (ver Figura 3.1), é composto por anéis de 3, 8, 10 e 12 lados, formando uma rede altamente porosa e estruturalmente incomum. A avaliação computacional indica que esse material apresenta comportamento metálico, ausência de modos imaginários em sua dispersão de fônons (indicando estabilidade dinâmica) e atividade óptica nas faixas visível e ultravioleta. Além disso, o TODD-G apresenta uma barreira média de difusão para íons Li de aproximadamente 0,85 eV, valor competitivo quando comparado a outros alótropos 2D candidatos a eletrodos.

Complementando essa investigação, também propomos um segundo alótropo, o PHOTH-Graphene (PHOTH-G), obtido por meio de uma abordagem *bottom-up* e composto por anéis de 4, 5, 6, 7 e 8 lados (ver Figura 3.1). Sua caracterização foi realizada por meio de cálculos de

estrutura eletrônica com DFT e simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD). Os resultados indicam que o PHOTH-G é estruturalmente estável sob temperaturas de até 1000 K e apresenta comportamento metálico, com significativa atividade óptica na região do visível. A caracterização conjunta dessas duas estruturas inéditas — TODD-G e PHOTH-G — visa ampliar o portfólio de alótropos de carbono viáveis para aplicações eletroquímicas, especialmente no contexto de baterias de íons de lítio, com ênfase no TODD-G. Ao reunir análises estruturais, eletrônicas, ópticas e dinâmicas em um único estudo, esta dissertação contribui de forma inédita para o design racional de alótropos de carbono 2D, com vistas ao desenvolvimento de eletrodos avançados para baterias de íons de lítio.

1.2 OBJETIVOS E ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo principal propor e caracterizar novos alótropos bidimensionais de carbono com potencial aplicação como materiais de eletrodo, especificamente ânodos, em baterias de íons de lítio (LIBs). A motivação decorre da crescente demanda por sistemas de armazenamento de energia mais eficientes, duráveis e seguros, bem como da necessidade de desenvolvimento de materiais alternativos ao grafeno, que apresentem propriedades estruturais e eletrônicas otimizadas para aplicação eletroquímica.

Para isso, dois novos materiais foram propostos computacionalmente: TODD-Graphene (TODD-G), uma rede composta por anéis de 3, 8, 10 e 12 lados, e PHOTH-Graphene (PHOTH-G), formado por anéis de 4, 5, 6, 7 e 8 lados. Ambos os alótropos foram investigados por meio de cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), complementados por simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), com vistas à avaliação da estabilidade estrutural, propriedades ópticas e eletrônicas, além da adsorção e difusão de íons de lítio em suas superfícies.

A dissertação está estruturada da seguinte forma:

Capítulo 2 – Fundamentação: apresenta os conceitos teóricos essenciais para a compreensão dos métodos utilizados, incluindo a formulação da teoria do funcional da densidade (DFT), as aproximações empregadas nos funcionais de troca e correlação, e os fundamentos da dinâmica molecular de primeiros princípios.

Capítulo 3 – Caracterização Computacional de Novos Alótropos de Carbono 2D com ênfase do material TODD-G em Baterias de Íons de Lítio: descreve a metodologia computacional adotada e apresenta os resultados obtidos para os materiais TODD-G e PHOTH-G, discutindo aspectos estruturais, termodinâmicos, eletrônicos, ópticos e a interação com íons lítio.

Capítulo 4 – Conclusão: sintetiza os principais achados da dissertação, destacando as

contribuições científicas e sugerindo perspectivas para trabalhos futuros.

Acredita-se que os resultados apresentados nesta dissertação contribuam de forma significativa para o avanço no design racional de novos materiais bidimensionais porosos de carbono, com aplicações promissoras em dispositivos de armazenamento de energia, em especial baterias de íons de lítio.

2 FUNDAMENTAÇÃO

A teoria do funcional da densidade (Density Functional Theory - DFT) é amplamente utilizada para investigar a estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Ela oferece uma abordagem eficaz para resolver muitos problemas que anteriormente eram tratados com métodos ab-initio pós-Hartree-Fock. Na verdade, a DFT permite o estudo de sistemas com centenas de átomos, onde as propriedades podem ser previstas e comparadas com dados experimentais. Além disso, o custo computacional necessário para realizar simulações DFT é significativamente menor em comparação com métodos tradicionais que levam em consideração a energia de correlação eletrônica, como a teoria de perturbação moller-plesset (MP2, MP3...) e couple cluster. Isso se deve, em parte, ao desenvolvimento de funcionais de troca e correlação mais precisos, juntamente com algoritmos eficientes de integração numérica. Esses avanços impulsionaram amplamente a adoção de simulações baseadas na DFT em física da matéria condensada e química quântica.

2.1 PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Quando analisamos "materiais = elétrons + núcleos", as propriedades dos materiais são determinadas pelas complicadas interações entre elétrons e núcleos [44]. Os mesmos se mantêm unidos nos materiais por meio de um equilíbrio detalhado entre as interações de Coulomb repulsivas e atrativas entre eles. Para que possamos resolver esses problemas na mecânica quântica, façamos a utilização da equação de Schrödinger (ES) independente do tempo e não relativística, que é dada da por:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.1)$$

onde podemos tratar sistemas com $\{N\}$ elétrons e $\{M\}$ núcleos com suas respectivas coordenadas dadas por $\{\mathbf{r}_i\}=(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ e $\{\mathbf{R}_j\}=(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_n)$, respectivamente. Com isso, podemos dividir o operador Hamiltoniano, $\hat{H}$, nas contribuições dos elétrons e dos núcleos,

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.2)$$

de tal forma que $\hat{T}_n$ e $\hat{T}_e$ representam as energias cinéticas dos núcleos e elétrons, e para os potenciais de interação núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, representadas por $\hat{V}_{nn}$, $\hat{V}_{ne}$ e $\hat{V}_{ee}$.

Tendo $\hat{T}_n$ juntamente com $\hat{T}_e$, as representações das energias cinéticas do núcleo e do

elétron dadas por:

$$\hat{T}_n = \sum_j^M -\frac{\hbar^2}{2M_j} \nabla_{R_j}^2, \quad \hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_{r_i}^2, \quad (2.3)$$

com os termos M_j e m_e representando respectivamente as massas dos j -ésimo núcleo e do i -ésimo elétron. Para os operadores laplacianos, $\nabla_{R_j}^2$ e $\nabla_{r_i}^2$, temos as representações das diferenciações em relação às coordenadas dos núcleos em relação aos elétrons. Para a interação repulsiva dos núcleos, que é dada por $\hat{V}_{nn}$, temos que:

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.4)$$

com ϵ_0 sendo a permissividade do vácuo e para os números atômicos dos núcleos, temos, Z_α e Z_β , e tendo e para a carga do elétron. Para representar a distância entre os núcleos α e β , temos, $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$. Para os termos que representam as interações entre os elétrons os núcleos $\hat{V}_{ne}$ e elétrons com elétrons $\hat{V}_{ee}$, temos:

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad \hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.5)$$

onde $|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|$ representa a distância entre o núcleo α e o elétron i , já $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ nos representa as distâncias entre os elétrons.

Uma vez conhecendo todos os termos da ES, podemos resolvê-la para fins de obter as funções de onda $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$, em que k , nos representa as diferentes soluções de ES do sistema. Porém, a solução da equação 2.1 para um sistema de muitos corpos é deveras complicada, tendo em vista que temos um quantidade graus de liberdade elevada a se considerar quando queremos resolver o problema, $3N + 3M$ [44]. Logo, para uma única exceção que é o átomo de hidrogênio, a solução para um problema desse porte que envolva muitos corpos, acaba sendo inviável, nos restando somente aplicarmos algumas aproximações para que possamos resolver esses problemas.

2.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Uma das primeiras e mais importantes aproximações adotadas para reduzir a complexidade associada à resolução da equação de Schrödinger (ES) para sistemas de muitos corpos é a aproximação de Born–Oppenheimer [45]. Essa aproximação fundamenta-se na grande diferença de massas entre núcleos e elétrons, permitindo desacoplar o movimento eletrônico e nuclear sem negligenciar explicitamente a interação entre eles. Impor essa aproximação

torna-se essencial porque, sem ela, a resolução direta da ES completa do sistema, incluindo todas as coordenadas nucleares e eletrônicas de forma acoplada, seria impraticável, mesmo para sistemas com poucos átomos, devido ao número enorme de graus de liberdade e ao caráter fortemente correlacionado do problema quântico.

O ponto central dessa abordagem reside no fato de que, devido à sua maior massa, os núcleos movem-se muito mais lentamente do que os elétrons. Consequentemente, a energia cinética nuclear é consideravelmente menor e pode ser desprezada em um primeiro momento. Assim, a aproximação nos permite tratar os elétrons como ajustando-se instantaneamente ao movimento dos núcleos, que são considerados fixos durante a resolução do problema eletrônico. Para cada configuração fixa dos núcleos, o problema eletrônico pode ser resolvido separadamente, com o Hamiltoniano eletrônico parametrizado pelas posições nucleares. Esse procedimento possibilita definir superfícies de energia potencial associadas a diferentes estados eletrônicos, sobre as quais os núcleos se movimentam. Dessa forma, a aproximação de Born–Oppenheimer viabiliza o desacoplamento eficaz entre as dinâmicas eletrônica e nuclear e transforma um problema intratável em algo acessível a métodos analíticos e numéricos, servindo de base para a maior parte dos cálculos em química e física do estado sólido [44].

Dessa forma, podemos escrever a função de onda de muitos corpos como sendo um produto das funções nucleares e eletrônicas:

$$\Psi_K(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \Phi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_j\})\chi(\{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.6)$$

onde $\{\mathbf{R}'_j\}$ representa a dependência paramétrica em relação às coordenadas dos núcleos, nos dando configurações eletrônicas diferentes para cada configuração do núcleo com diferentes autovalores. Manipulando a função de onda dada em (2.6) juntamente com a ES de (2.1), teremos:

$$\hat{H}\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_j\})\chi(\{\mathbf{R}_j\}) = E_k\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_j\})\chi(\{\mathbf{R}_j\}), \quad (2.7)$$

logo, o Hamiltoniano torna-se separável com duas contribuições, $\hat{H}_n$ nucleares e $\hat{H}_e$ eletrônicas, tornado-se:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n. \quad (2.8)$$

Portanto, podemos utilizar (2.8) na expressão (2.7), para chegarmos em

$$\hat{H}_e\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_j\}) = E_e\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_j\}), \quad (2.9)$$

$$\hat{H}_n\chi(\{\mathbf{R}_j\}) = E_n\chi(\{\mathbf{R}_j\}). \quad (2.10)$$

Como imposto pela aproximação de Born–Oppenheimer, os termos restantes do Hamiltoniano, são essencialmente eletrônicos, possibilitando a descrição de N elétrons em um campo

elétrico constante gerado pelos M núcleos fixos:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.11)$$

Como sabemos que os núcleos são tratados como fixos, o termo $\hat{V}_{nn}$ poder ser tratado como uma constante e por sua vez, omitido. logo, o Hamiltoniano eletrônico fica:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (2.12)$$

A solução analítica da equação de Schrödinger para a função de onda eletrônica permanece inviável para sistemas com mais de um elétron, principalmente devido à complexidade introduzida pelo termo de interação elétron-elétron. Para contornar essa dificuldade, diversas metodologias foram desenvolvidas para a solução da equação (2.9). De modo geral, essas metodologias podem ser classificadas em duas categorias principais: (i) aproximações baseadas na função de onda multieletrônica, como os métodos de Hartree e Hartree–Fock (HF); e(ii) aproximações que utilizam a densidade eletrônica como variável fundamental, sendo o Modelo de Thomas–Fermi (TF) o precursor dessa abordagem.

2.3 MÉTODO DE HARTREE

Uma das maneiras de tratar o problema eletrônico em sistemas com muitos elétrons é por meio do método de Hartree [46], que propõe uma das aproximações mais simples para esse tipo de problema. A ideia central do método consiste em assumir que cada elétron se move em um potencial médio gerado pelos demais elétrons do sistema. Com isso, a função de onda do sistema é aproximada como um produto de orbitais espaciais individuais, como se os elétrons não interagissem diretamente entre si:

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_n(\mathbf{r}_n). \quad (2.13)$$

Nessa equação, as funções de onda $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ representam orbitais monoelétrônicos, tratados como estados independentes. Em outras palavras, o movimento de n elétrons é reduzido a n problemas de um único elétron.

Com a função de onda bem definida, é possível calcular a energia total do sistema por meio do valor esperado do Hamiltoniano. Considerando que o Hamiltoniano é composto pela energia cinética e por um potencial efetivo, esse potencial inclui o termo externo $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ e uma aproximação para a interação elétron-elétron representada pelo potencial de Hartree,

$\hat{V}_H(\mathbf{r})$. Assim, manipulando a equação 2.13 na equação 2.9, obtemos:

$$E_H = \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle = \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i,j} \int \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.14)$$

Para determinar os orbitais $\phi_i \mathbf{r}$, aplicamos o princípio variacional com o uso de multiplicadores de Lagrange, a fim de garantir a normalização de cada orbital. O resultado dessa variação leva às chamadas equações de Hartree para cada elétron:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

tendo ϵ_i como constantes multiplicadoras de Lagrange, que são introduzidas para levarem em conta a normalização dos estados de uma partícula $\phi_i(\mathbf{r})$, e $\hat{V}_{ef}(\mathbf{r})$ é dado por

$$\hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) = - \sum \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} + \sum_i \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.16)$$

onde Z_k é o número atômico do núcleo k , e $\mathbf{R}_k$ é sua posição. Percebe-se que o potencial efetivo depende da densidade eletrônica gerada pelos outros orbitais, o que exige que a solução seja encontrada de forma auto-consistente.

O método de Hartree foi o primeiro a propor uma abordagem auto-consistente para o cálculo da estrutura eletrônica de sistemas com muitos elétrons. Além disso, foi também um dos primeiros métodos a descrever a função de onda eletrônica como uma combinação de orbitais monoelétrônicos — ou seja, orbitais que representam o comportamento de um único elétron em um determinado potencial.

Apesar de seu pioneirismo, o método de Hartree apresenta algumas limitações importantes, que derivam da forma como ele trata a função de onda de sistemas com múltiplos elétrons. No método de Hartree, a função de onda total do sistema é construída como o produto simples de orbitais espaciais independentes para cada elétron. Isso significa que cada elétron é tratado como se se movesse em um potencial médio, gerado pela presença dos demais elétrons, mas sem levar em conta as correlações mais sutis entre seus movimentos. Especificamente, o Hamiltoniano usado nessa abordagem considera apenas a repulsão Coulombiana clássica entre os elétrons, ou seja, trata a interação entre eles como se cada um sentisse apenas uma distribuição de carga média dos demais. A interação eletrônica é, portanto, incluída de forma simplificada — apenas como uma densidade eletrônica difusa no espaço — e não como uma interação dependente do estado quântico individual de cada elétron. Isso é refletido no potencial efetivo, que não inclui diretamente o termo de interação

$\hat{V}_H$ explícito entre pares de elétrons (como citado na equação 2.16, considerando unidades atômicas).

Essa simplificação leva a duas consequências principais: (i) Ignora-se o efeito de troca, que é uma exigência da estatística quântica de Fermi–Dirac. Por essa estatística, a função de onda de dois elétrons idênticos deve mudar de sinal ao trocarmos suas posições (princípio de antissimetria). Isso significa que dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar exatamente o mesmo estado quântico, o que gera um efeito de exclusão que altera significativamente a distribuição eletrônica algo que o método de Hartree não captura. (ii) Desconsidera-se o efeito de correlação eletrônica, que está relacionado ao fato de que o movimento de cada elétron depende, em tempo real, da posição dos outros elétrons. Essa dependência dinâmica não está presente na aproximação de campo médio usada pelo método.

2.4 MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Com o objetivo de superar as limitações do método de Hartree, especialmente no que diz respeito à ausência do efeito de troca, foi desenvolvido o método de Hartree–Fock (HF) [47]. Essa abordagem mantém a ideia de que cada elétron se move em um potencial médio gerado pelos demais, mas incorpora, de forma explícita, a antissimetria da função de onda eletrônica, exigida pela estatística de Fermi–Dirac, dada por:

$$\Psi(\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \dots, \mathbf{X}_N) = -\Psi(\mathbf{X}_2, \mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_N). \quad (2.17)$$

Diferente do método de Hartree, a função de onda no método HF é construída como um determinante de Slater, uma forma matemática que garante que a troca de dois elétrons com o mesmo spin inverta o sinal da função de onda. Esse determinante é definido como:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{r}_N) & \Psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.18)$$

tendo $\Psi_i(\mathbf{r}_j)$ como as funções de onda de um elétron dependentes de spin, que se denominam de spin-orbitais.

Esse determinante assegura automaticamente que a função de onda seja antissimétrica e, portanto, respeite o princípio de exclusão de Pauli. Como resultado, o método HF consegue capturar corretamente os efeitos de troca entre elétrons com o mesmo spin, o que melhora significativamente a descrição da distribuição eletrônica em comparação ao método de Hartree.

A energia total do sistema, nesse caso, pode ser expressa pelo valor esperado do Hamiltoniano como:

$$E_{HF} = \sum_{i,\sigma} \int \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{i,j} \sum_{\sigma_i,\sigma_j} \int \int \frac{|\phi_{i\sigma_i}(\mathbf{r})|^2 |\phi_{j\sigma_j}(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \sum_{i,j,\sigma} \int \int \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (2.19)$$

com σ representando o spin. Portanto, o primeiro termo representa os valores esperados dos operadores de uma partícula. Para o segundo termo, temos a representação do valor esperado do termo de Hartree (Coulombiana) entre as densidades eletrônicas dos orbitais, e o terceiro termo é o termo de troca, que não possui equivalente clássico, e é proveniente da antissimetização.

As equações de Hartree–Fock são obtidas, assim como no caso de Hartree, por meio do princípio variacional com imposição de ortonormalidade entre os orbitais, levando ao seguinte sistema de equações integro-diferenciais:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \left[-\sum_j \int \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.20)$$

onde é dado como $\hat{V}_{ef}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r})$. A equação 2.20 apresenta um termo que se trata do termo de troca (termo de Fock). A presença desse termo torna o problema mais complexo, pois as equações resultantes não podem ser resolvidas de forma puramente algébrica. É necessário, portanto, utilizar um procedimento iterativo, conhecido como ciclo auto-consistente de Hartree–Fock (self-consistent field – SCF), para encontrar uma solução convergente para os orbitais e suas respectivas energias.

Apesar de ser mais preciso que o método de Hartree, o método de Hartree–Fock ainda não leva em conta a correlação eletrônica dinâmica — ou seja, ele não considera adequadamente o fato de que os elétrons evitam uns aos outros devido à repulsão mútua além do efeito de troca. Isso faz com que, embora o método forneça boas aproximações para sistemas pequenos ou onde os efeitos de correlação são fracos, ele ainda superestima a energia total do sistema.

Por esse motivo, a partir do método HF surgiram várias metodologias pós-Hartree–Fock (como MP2, CI e CC), que buscam incorporar esses efeitos de correlação de forma mais precisa. Ainda assim, por seu equilíbrio entre custo computacional e qualidade dos resultados, o método de Hartree–Fock segue sendo uma base importante tanto conceitualmente quanto na prática computacional.

2.5 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês Density Functional Theory) surgiu como uma alternativa promissora às abordagens baseadas na função de onda para o estudo de sistemas eletrônicos. Enquanto métodos como Hartree e Hartree–Fock trabalham diretamente com a função de onda multieletrônica que depende de $3N$ variáveis espaciais para um sistema com N elétrons, a DFT propõe uma reformulação radical: todas as propriedades fundamentais do sistema podem ser descritas a partir da densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, que depende apenas de três variáveis espaciais, independentemente do número de elétrons.

As primeiras ideias nesse sentido remontam à década de 1920, com o método de Thomas–Fermi, que introduziu uma descrição estatística da distribuição eletrônica. No entanto, foi apenas em 1964, com os teoremas fundamentais propostos por Hohenberg e Kohn [48], seguidos pela formulação prática de Kohn e Sham em 1965 [49], que a DFT ganhou rigor formal e se tornou uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada em física da matéria condensada, química computacional e ciência dos materiais. Essa formulação permitiu, pela primeira vez, tratar de forma eficiente e relativamente precisa sistemas com dezenas a milhares de átomos, mantendo um custo computacional significativamente menor do que métodos pós-Hartree–Fock.

2.5.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 2.1 *Teorema Hohenberg-Kohn, 1964*

A densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental determina de forma única o potencial externo $v(\mathbf{r})$ (a menos de uma constante aditiva), e, portanto, todas as propriedades do sistema.

Do ponto de vista prático, isso significa que, em princípio, todas as propriedades observáveis do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons são funcionais da densidade eletrônica. Isso inclui, por exemplo, a energia total, a estrutura eletrônica e as propriedades magnéticas.

Demonstração:

Seja Ψ um estado fundamental de um sistema, dado pelo Hamiltoniano $\hat{H}$ com um potencial externo $V(\mathbf{r})$ e um outro estado Ψ' correspondente a um outro Hamiltoniano $\hat{H}'$ com seu devido potencial externo $V'(\mathbf{r})$, ambos, resultando em uma mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Logo, teremos:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 \quad e \quad \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0, \quad (2.21)$$

com o teorema variacional implicando que:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad e \quad E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \quad (2.22)$$

logo:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi' \rangle, \quad (2.23)$$

na qual:

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi' \rangle = E' + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

De outra maneira, temos que:

$$\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (2.25)$$

que nos fornece:

$$\langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = E - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

Com as equações 2.23 e 2.24, podemos ter:

$$E < E' + \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.27)$$

e das equações 2.25 e 2.26

$$E' < E - \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) - \hat{V}'_{ext}(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (2.28)$$

Assim, podemos somar as equação 2.27 e 2.28

$$(E + E') < (E' + E), \quad (2.29)$$

que nos fornece um resultado absurdo! Pois, a mesma densidade não podem corresponder a dois potenciais diferentes. ■

Teorema 2.2 Teorema Hohenberg-Kohn, 1964

Dada uma densidade exata $\rho(\mathbf{r})$, a energia do estado fundamental é mínima para esse

mesmo $\rho(\mathbf{r})$,

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.30)$$

Demonstração:

Temos que $\rho(\mathbf{r})$ é tomado como a densidade de um determinado estado Ψ ; não necessariamente é pertencente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$, que é dado como ρ_0 .

Com isso, dada a equação 2.30, podemos escrever a energia em função da densidade como:

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.31)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.32)$$

O termo $F[\rho]$ na equação 2.30 que é sabido como sendo um *funcional universal*, onde se aplica a todos os sistemas Coulombianos. O termo $\hat{U}$ nos representa um potencial interno atrelado à interação elétron-elétron, com $\hat{V}_{ext}$ relacionado a contribuição do potencial externo.

Analogamente à equação 2.32, temos:

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle, \quad (2.33)$$

com Ψ_0 sendo função de onda do estado fundamental. Sabendo que ρ_0 é determinante para Ψ_0 assim como é ρ para Ψ , podemos propor que ρ_0 e ρ são provenientes de um mesmo potencial externo. Portanto, podemos usar o teorema variacional, assim teremos:

$$E[\Psi_0] < E[\Psi], \quad (2.34)$$

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle, \quad (2.35)$$

$$F[\rho_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle. \quad (2.36)$$

Logo, concluímos que:

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.37)$$

■

Com base nos teoremas de Hohenberg–Kohn, entende-se que todos os observáveis do sistema podem, em princípio, ser determinados a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, já que estes são funcionais dessa densidade. No entanto, os teoremas não nos dizem como obter essa densidade, tampouco fornecem um mapeamento explícito entre a

função de onda do estado fundamental Ψ_0 e a densidade ρ_0 . Assim, a minimização do funcional de energia $E[\rho]$ torna-se um passo numérico essencial, mas que exige aproximações confiáveis para termos como a energia cinética $\hat{T}$ e a energia de interação entre os elétrons $\hat{U}$. Em especial, não se conhece uma expressão exata que relacione diretamente a energia cinética com a densidade eletrônica. Para contornar essas dificuldades, uma abordagem que combine o formalismo baseado na função de onda com a descrição em termos de densidade mostra-se eficaz e é justamente esse o princípio do método proposto por Kohn e Sham (KS), que reformula o problema de muitos corpos em termos de um sistema fictício de partículas não interagentes, facilitando seu tratamento computacional.

2.5.2 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Walter Kohn e Lu Jeu Sham propuseram uma solução engenhosa para superar as limitações práticas impostas pelos teoremas de Hohenberg–Kohn, introduzindo o chamado formalismo de Kohn–Sham (KS). A ideia central dessa abordagem é reformular o problema de muitos corpos interagentes como um sistema auxiliar de partículas não interagentes, que reproduz exatamente a mesma densidade eletrônica do estado fundamental do sistema real.

De início, podemos modificar a equação 2.33 da seguinte forma:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.38)$$

para que possamos separar a parte Coulombiana clássica do funcional universal $F[\rho]$, trazendo em evidência o termo de repulsão entre os elétrons do sistema (potencial de Hartree), logo, nos deixando com a equação da seguinte forma:

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.39)$$

onde temos que $G[\rho]$ na equação acima denotado como um funcional universal. O funcional $G[\rho]$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.40)$$

sendo $T_s[\rho]$ a energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem entre si com a densidade $\rho[\mathbf{r}]$ e $E_{xc}[\rho]$ contém a energia de troca e a energia de correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. O termo $E_{xc}[\rho]$ contém todas as contribuições energéticas não incluídas, tais como, a energia de correlação, uma parcela da energia cinética (tendo essa energia cinética como um termo diferente das energias cinéticas entre um sistema de elétrons não-interagentes e um interagente).

Agora, podemos definir, através da manipulação das equações 2.39 e 2.40, a reformulação da equação 2.38 da seguinte maneira:

$$E[\rho] = \int \rho V_{ext}(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.41)$$

Com base no teorema variacional, onde temos a variação do termo $E[\rho]$, que possui o vínculo à carga total eletrônica fixa, assim temos:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.42)$$

com essa equação sendo denominada de orbitais de KS, que pode ser obtido através da minimização da energia total do sistema.

O termo T_s é um funcional orbital e sabendo que E_{xc} é um funcional da densidade, como vimos no primeiro teorema de HK, obtemos os orbitais de KS minimizando o funcional de energia total do sistema em relação à densidade eletrônica com o vínculo de que todos os orbitais de KS devem obedecer à equação 2.42.

Para resolver um problema de minimização sujeito a um vínculo, é comum utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange. Nesse método, o vínculo é formulado de modo que sua condição seja satisfeita quando ele se anula. No caso da DFT, o vínculo relacionado à conservação do número total de partículas (elétrons) é incorporado multiplicando-se a equação de restrição por uma constante indeterminada, denotada por μ , conhecida como multiplicador de Lagrange. Em seguida, esse termo é adicionado ao funcional de energia total a ser minimizado. A condição para que a energia seja mínima é que o diferencial da nova expressão (funcional com o termo de Lagrange) seja nulo, ou seja:

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.43)$$

obtemos

$$\int \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + V_{xc}[\rho] - \mu \right\} d^3\mathbf{r} = 0, \quad (2.44)$$

aqui o termo $V_{xc}[\rho]$ é o potencial de troca e correlação, que pode ser dado da seguinte maneira:

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho}. \quad (2.45)$$

Observando que o termo $T_s[\rho]$, presente na equação 2.40, não é um funcional explícito da densidade ρ , podemos, no entanto, reescrevê-lo em termos dos orbitais de uma partícula, $\Psi_j(\mathbf{r})$, que descrevem um sistema fictício de partículas não interagentes com densidade ρ .

Assim, podemos escrever:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.46)$$

e escrevendo $T_s[\rho]$ como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.47)$$

tendo a solução da equação 2.44 satisfazendo 2.42 e 2.46 pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger de uma partícula:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}^{KS}[\rho] \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.48)$$

onde $V_{ef}^{KS}[\rho]$ é o potencial efetivo de Kohn-Sham que é dado por:

$$V_{ef}^{KS}[\rho] = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}. \quad (2.49)$$

A solução da equação 2.48, onde podemos chamá-la de Hamiltoniano de KS, pode ser assim obtida através de um cálculo autoconsistente similar ao que vimos no método de Hartree-Fock.

Apesar de $E_{xc}[\rho]$ não ser conhecido exatamente, o formalismo de Kohn-Sham permite que a maior parte da complexidade do sistema real seja tratada de forma precisa, deixando os efeitos mais sutis para serem tratados por aproximações. O sucesso da DFT moderna está diretamente relacionado ao desenvolvimento de funcionais aproximados para $E_{xc}[\rho]$, como LDA (Local Density Approximation), GGA (Generalized Gradient Approximation) e híbridos, que possibilitam aplicações precisas e eficientes em átomos, moléculas e sólidos.

2.6 FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO

Na formulação de Kohn-Sham da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), o termo mais desafiador do funcional de energia total é a energia de troca e correlação ($E_{xc}[\rho]$). Esse termo concentra todos os efeitos quânticos complexos não descritos explicitamente: a correlação eletrônica dinâmica e o princípio de exclusão de Pauli (troca). No entanto, a forma exata de $E_{xc}[\rho]$ é desconhecida para sistemas reais, o que torna necessária a utilização de aproximações para sua implementação prática.

Ao longo das décadas, diversas aproximações foram propostas para representar $E_{xc}[\rho]$,

cada uma com diferentes níveis de sofisticação e precisão. A mais simples delas é a Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) [50], baseada nas propriedades conhecidas do gás eletrônico homogêneo. Em seguida, surgiram os funcionais de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) [50], que levam em conta não apenas a densidade local, mas também seu gradiente espacial, permitindo uma descrição mais precisa de sistemas com variações de densidade significativas, como moléculas e superfícies.

Mais recentemente, surgiram os funcionais híbridos, que combinam o termo de troca exata da Teoria de Hartree–Fock com os funcionais semilocais da DFT, buscando melhorar a descrição das propriedades eletrônicas. Dentre esses, destaca-se o funcional HSE06 (*Heyd Scuseria Ernzerhof*) [51], amplamente utilizado em estudos de materiais semicondutores e sistemas de baixa dimensionalidade.

2.6.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

Para melhorarmos o modelo de densidade local (LDA), é de, levarmos em consideração que a nuvem de elétrons não é homogênea, onde ocorre naturalmente em qualquer sistema molecular. Essa melhora pode ser realizada por meio de uma expansão do gradiente de densidade.

No limite de um gás de elétrons homogêneo, é conhecido que os efeitos de troca e correlação são locais. Portanto, Kohn e Sham propuseram uma aproximação de densidade local LDA para o funcional de troca e correlação. Nessa abordagem, a forma da energia de troca e correlação em um sólido é obtida pela integração em todo o espaço da densidade de energia de troca e correlação ϵ_{xc}^{hom} de um gás de elétrons homogêneo, sendo avaliada utilizando o valor da densidade eletrônica local

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{XC}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.50)$$

A densidade ϵ_{xc}^{hom} pode ser calculada de forma exata para a parte de troca e de forma numérica (utilizando métodos de Monte Carlo) para a parte de correlação. Diferentes parametrizações para ϵ_{xc}^{hom} são utilizadas por diferentes funcionais do tipo LDA. Agora, se derivarmos o termo E_{xc}^{LDA} , em analogia a equação 2.45, iremos obter o termo o potencial de troca e correlação $V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$, dado como:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{xc}^{LDA}}{\partial \rho}. \quad (2.51)$$

Logo, podemos separar o termo troca ϵ_{xc}^{hom} , que no caso de um gás homogêneo, pode ser

obtida pela soma da energia de troca com a energia de correlação:

$$\epsilon_{xc}^{hom} = \epsilon_x^{hom} + \epsilon_c^{hom}, \quad (2.52)$$

onde o termo ϵ_x^{hom} pode ser obtido de forma analítica como:

$$\epsilon_x^{hom}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.53)$$

No entanto, o termo ϵ_c^{hom} não pode ser obtido analiticamente, mas existem algumas aproximações que nos permitiram obter o termo restante, como uma das mais famosas sendo a de Ceperley e Adler, que por meio de uma simulação de Monte Carlo Quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente, poderão encontrar ϵ_c^{hom} com uma boa precisão e para vários valores de densidade.

2.6.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA), foi desenvolvida como uma melhoria em relação à Aproximação da Densidade Local (LDA), com o objetivo de tornar os cálculos de troca e correlação mais precisos em sistemas onde a densidade eletrônica varia significativamente no espaço, como em moléculas, superfícies e materiais de baixa dimensionalidade.

Enquanto a LDA assume que a densidade eletrônica varia lentamente e, portanto, se comporta localmente como um gás eletrônico homogêneo, a GGA corrige essa limitação ao incorporar a dependência do gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Em outras palavras, a energia de troca e correlação em GGA depende não apenas do valor local da densidade $\rho(\mathbf{r})$, mas também de como essa densidade varia no espaço.

A forma geral do funcional de energia de troca e correlação na GGA pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.54)$$

onde f é uma função construída para recuperar os limites corretos de energia de troca e correlação tanto no regime de densidade homogênea quanto em regiões com variação espacial acentuada.

Logo, teremos os correspondentes potenciais de troca e correlação GGA, tomando a seguinte forma:

$$V_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\mathbf{r})} - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial\nabla\rho(\mathbf{r})} \right). \quad (2.55)$$

Uma das possíveis formulações para f acabou levando ao desenvolvimento do funcional

PBE (*Perdew Burke Ernzerhof*) [52], proposto em 1996. A principal característica do PBE é que ele respeita diversas condições exatas conhecidas da energia de troca e correlação, tanto no limite de densidade uniforme quanto em regimes de densidade baixa. Diferentemente de alguns funcionais GGA anteriores ajustados empiricamente, o PBE é não empírico, ou seja, sua forma funcional foi construída com base em argumentos teóricos e simetrias, sem o uso de parâmetros ajustados a dados experimentais.

O funcional de energia de troca e correlação no PBE depende tanto da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ quanto do seu gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$, e pode ser escrito genericamente como:

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho(\mathbf{r}) F_x^{PBE}(s)] d\mathbf{r}, \quad (2.56)$$

onde o fator de *enhancement* para o funcional PBE é dado como:

$$F_x^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.57)$$

tendo $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$, $\beta = 0,066725$ e $k = 0,804$.

Para o segundo termo do funcional PBE, que corresponde ao termo de correlação, temos que:

$$E_c^{PBE}[\rho] = \int \varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.58)$$

onde $\varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|)$, é dado como:

$$\varepsilon_c^{PBE}(\rho, |\nabla\rho|) = \varepsilon_c^h(\rho) + H(\rho, |\nabla\rho|), \quad (2.59)$$

temso que $\varepsilon_c^h(\rho)$ é a densidade de energia de correlação para um gás homogêneo interagente e com $H(\rho, |\nabla\rho|)$ dado por:

$$H[\rho, \tau] = 0,031091 \cdot \ln(1 + 2,146119456\tau^2 \left[\frac{1 + A\tau^2}{1 + A\tau^2 + A^2\tau^4} \right]), \quad (2.60)$$

sendo $\tau = \frac{\nabla\rho}{2\kappa_s\rho}$, o $\kappa_s = \frac{4}{\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}}$ e o $A = 2,146119456 \left[e^{-\varepsilon_c^{LDA}[\rho]/0,031091} - 1 \right]^{-1}$.

Os funcionais GGA, como o PBE, geralmente: (i) Melhoram a descrição de ligações químicas e estruturas moleculares; (ii) Corrigem a superestimação da densidade de ligação e a subestimação de volumes atômicos comum na LDA; (iii) Fornecem estimativas mais realistas de energias de ligação, geometrias e momentos dipolares; (iv) No entanto, ainda apresentam limitações na previsão de *gaps* eletrônicos, que costumam ser subestimados, principalmente em sólidos semicondutores.

Apesar dessas limitações, os funcionais GGA continuam sendo largamente utilizados devido à sua boa relação entre custo computacional e precisão, sendo considerados o padrão

em muitos estudos de estrutura eletrônica, especialmente quando se busca descrever corretamente tendências químicas e estruturais em sistemas complexos.

2.7 FUNCIONAIS HÍBRIDOS

Tanto na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) quanto em métodos de muitos corpos em geral, os orbitais eletrônicos desempenham um papel central, sejam eles orbitais de Kohn–Sham (KS), no contexto da DFT, ou orbitais obtidos via métodos de Hartree–Fock (HF). A construção de funcionais de troca e correlação que dependem explicitamente desses orbitais representa uma importante estratégia para aprimorar a descrição dos efeitos quânticos eletrônicos, especialmente quando se busca superar as limitações dos funcionais puramente locais e semilocais.

Nesse contexto, diversas famílias de funcionais dependentes de orbitais foram desenvolvidas ao longo dos anos. Dentre elas, destacam-se os funcionais com correção de auto-interação, os funcionais meta-GGA, os hiper-GGA e, com especial relevância neste trabalho, os funcionais híbridos. Estes últimos serão tratados com mais ênfase por terem sido adotados nos cálculos realizados.

Os funcionais híbridos combinam a troca exata do método de Hartree–Fock com os potenciais locais e semilocais típicos da DFT. A fundamentação teórica para essa abordagem baseia-se na chamada teoria da conexão adiabática [53, 54], que introduz um parâmetro contínuo α para interpolar entre dois extremos: o sistema de Kohn–Sham não interagente ($\alpha = 0$) e o sistema fisicamente real, com interação eletrônica completa via o potencial de Coulomb ($\alpha = 1$).

De forma resumida, esse modelo adiabático permite generalizar o Hamiltoniano de muitos elétrons da seguinte maneira:

$$\hat{H}^\alpha = \hat{T} + \alpha \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext,\alpha}, \quad (2.61)$$

onde temos que $\hat{T}$ e $\hat{V}_{e-e}$ são os operadores de energia cinética e interação Coulombiana de muitos elétrons e para o operador de energia potencial externa $\hat{V}_{ext,\alpha}$, onde ele é sempre ajustado para que garanta a fidelidade da densidade eletrônica. Podemos escrevê-lo da seguinte maneira:

$$\hat{V}_{ext,\alpha} = \sum_i V_{ext,\alpha}(\mathbf{r}_i), \quad \text{com: } 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (2.62)$$

No contexto da conexão adiabática introduzida para construir funcionais híbridos, o parâmetro α permite interpolar entre dois limites:

Para $\alpha = 0$, tem-se o sistema de Kohn–Sham não interagente, em que não há correlação e a troca é representada apenas pela antissimetria da função de onda, ou seja, pelo determinante de Slater dos orbitais KS. A energia de troca exata E_x^{HF} é obtida diretamente desse determinante, sem aproximações. Para $\alpha = 1$, tem-se o sistema físico real, com todas as interações eletrônicas (termos de troca e correlação completos via o potencial de Coulomb).

A partir disso, Becke (1993) propôs um modelo de funcional híbrido que combina uma fração da troca exata com funcionais semilocais, sendo o primeiro modelo híbrido a utilizar cerca de 50% de troca aproximada de Hartree–Fock.

A expressão geral para o funcional híbrido de troca e correlação, interpolando entre os dois limites, é dada por:

$$E_{\text{xc}}^{\text{hib}}[\rho] = aE_x^{\text{exata}}[\rho] + (1 - a), E_x^{\text{aprox}}[\rho] + E_c^{\text{aprox}}[\rho], \quad (2.63)$$

em que a é o parâmetro que define a fração de troca exata, E_x^{HF} é o termo de troca exata de Hartree–Fock, E_x^{exata} e E_c^{exata} são, respectivamente, os termos de troca e correlação do funcional semilocal escolhido (como PBE).

O termo de troca exata E_x^{exata} é dado por:

$$E_x^{\text{exata}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \iint \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.64)$$

Neste trabalho, adotamos o funcional híbrido HSE06, desenvolvido por Heyd, Scuseria e Ernzerhof (2003), que introduz uma modificação importante nos funcionais híbridos tradicionais: o uso de um potencial de Coulomb com blindagem (*screened Coulomb potential*). Esse tratamento tem como objetivo eliminar a contribuição de longo alcance da troca exata de Hartree–Fock, mantendo apenas sua parte de curto alcance.

A interação de troca é, assim, dividida em duas partes: longo alcance (LR) e curto alcance (SR), com base na função de erro complementar (*erfc*):

$$\frac{1}{r} = \left(\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} \right)_{\text{SR}} + \left(\frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \right)_{\text{LR}}, \quad (2.65)$$

onde ω é um parâmetro ajustável que controla a separação entre curto e longo alcance. Quando $\omega = 0$, o termo de curto alcance desaparece e temos a interação de Coulomb tradicional. Já no limite $\omega = \infty$, toda a interação é tratada como de curto alcance.

Diferentemente do PBE0, que utiliza o funcional de troca e correlação de Perdew, o HSE06 aplica a troca exata de Hartree–Fock. O termo de troca e correlação do HSE06 é, portanto, escrito como:

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + aE_x^{HF,LR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad (2.66)$$

Testes numéricos mostram que os termos de troca de longo alcance da Hartree–Fock e da PBE possuem valores similares e, portanto, tendem a se cancelar mutuamente. Assim, esses termos são usualmente desprezados, resultando na forma final mais comum:

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (2.67)$$

nesse caso, o parâmetro ω controla o alcance da interação de troca.

No funcional HSE06, portanto, a troca exata é aplicada apenas na parte de curto alcance, enquanto o potencial de Coulomb é atenuado pela função de erro complementar. O valor típico utilizado para ω é $\omega = 0,11 \text{ bohr}^{-1}$, que foi ajustado para fornecer bons resultados para uma ampla gama de sistemas eletrônicos.

2.8 CORREÇÃO DE VAN DER WAALS

Embora os funcionais baseados na Aproximação da Densidade Local (LDA) e na Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) sejam amplamente utilizados em DFT e ofereçam descrições razoáveis para propriedades estruturais e energéticas em moléculas, sólidos e superfícies, eles apresentam limitações importantes. Um dos principais desafios está na descrição adequada de interações fracas de longo alcance, como as forças de dispersão de London, que desempenham papel crucial em fenômenos como a adsorção de moléculas sobre superfícies, a formação de estruturas supramoleculares e as interações entre camadas em materiais bidimensionais.

Essas interações, também conhecidas como interações de van der Waals (vdW), resultam de flutuações instantâneas da densidade eletrônica que geram dipolos induzidos, sendo, portanto, intrinsecamente correlacionadas e não-locais. Como os funcionais LDA e GGA são formulados a partir de aproximações locais ou semilocais, eles não capturam adequadamente esse tipo de correlação eletrônica não local, o que leva à subestimação ou até mesmo ausência das forças de ligação dispersivas em muitos sistemas.

Para suprir essa deficiência, foi desenvolvida uma classe de correções empíricas chamadas DFT+D, que adicionam um termo de dispersão ao funcional tradicional. Neste trabalho, adotamos a correção DFT+D3, proposta por Grimme e colaboradores [55], que representa uma das versões mais estáveis e amplamente empregadas em simulações *ab initio* envol-

vendo interações fracas. Essa abordagem corrige diretamente a energia total do sistema, adicionando um termo semi-empírico que representa a contribuição de dispersão de longo alcance, resultando na seguinte expressão:

$$E_{DFT+D3} = E_{DFT} + E_{disp}^{D3}, \quad (2.68)$$

onde E_{DFT} é a energia total obtida pelas equações de Kohn–Sham com o funcional escolhido (por exemplo, PBE), e E_{disp}^{D3} é o termo adicional que representa a energia de dispersão interatômica.

O termo de dispersão E_{disp}^{D3} é calculado como uma soma de pares atômicos, levando em consideração diferentes ordens de interação (tipicamente $n = 6$ e $n = 8$), e é expresso como:

$$E_{disp}^{D3} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{damp,n}^{D3}(R_{ij}), \quad (2.69)$$

onde N é o número total de átomos no sistema, C_n^{ij} são os coeficientes de dispersão interatômica para o par de átomos i e j , s_n são os fatores de escala que dependem do funcional de troca-correlação adotado, R_{ij} é a distância entre os átomos i e j , $f_{damp,n}^{D3}(R_{ij})$ é a função de amortecimento, responsável por limitar a contribuição de curto alcance e evitar divergências numéricas.

A função de amortecimento tem a seguinte forma:

$$f_{damp,n}^{D3}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{ij}}{s_{r,n} R_0^{ij}} \right)^{-\alpha_n}}, \quad (2.70)$$

onde $s_{r,n}$ é um fator de escala associado ao termo de ordem n , R_0^{ij} é uma distância de referência baseada nas características dos átomos envolvidos, α_n é um parâmetro que controla a rigidez da função de amortecimento (ou sua inclinação).

Os coeficientes de dispersão C_n^{ij} são calculados com base em propriedades atômicas e dependem das médias dos momentos eletrônicos quadráticos. Para o termo C_8^{ij} , por exemplo, utiliza-se uma relação recursiva baseada em C_6^{ij} e em um fator Q_i :

$$C_8^{ij} = 3C_6^{ij} \sqrt{Q_i Q_j}, \quad (2.71)$$

sendo Q_i dado da seguinte forma:

$$Q_i = \frac{1}{2} Z_i \frac{\langle r^4 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_i}, \quad (2.72)$$

Z_i é a carga nuclear do átomo i , $\langle r^2 \rangle_i$ e $\langle r^4 \rangle_i$ são os valores esperados (médias eletrônicas)

das distribuições radiais quadrática.

A correção DFT+D3 tem se mostrado robusta em uma ampla variedade de sistemas, oferecendo ganhos consideráveis de precisão em comparação com LDA e GGA puras, especialmente em interações moleculares fracas, empilhamento π - π , adsorção em superfícies e estruturas 2D. Seu caráter semi-empírico permite um equilíbrio entre precisão e custo computacional, sem a necessidade de reformular os funcionais de troca e correlação subjacentes. Embora existam outras abordagens para tratar interações de dispersão, como o uso de funcionais com dispersão embutida (por exemplo, vdW-DF) ou as correções DFT+D2 e DFT+D4, o D3 tornou-se o mais amplamente empregado, particularmente em sistemas ricos em carbono, devido ao seu excelente desempenho na descrição de interações do tipo π - π , comuns em materiais como grafeno, nanotubos e outros alótropos de carbono. Além disso, o D3 apresenta parametrizações bem testadas e amplamente validadas para elementos leves, garantindo resultados confiáveis em estudos de materiais baseados em carbono, com um custo computacional moderado e compatibilidade com diversos funcionais de troca-correlação.

2.9 TEORIA DE PERTURBAÇÃO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFPT)

A teoria de perturbação do funcional da densidade (DFPT) [56] é uma extensão da teoria do funcional da densidade (DFT) para descrever a resposta de um sistema eletrônico a pequenas perturbações, como vibrações atômicas em sólidos. Essa abordagem é particularmente poderosa para o cálculo de propriedades vibracionais, como os espectros de fônons, pois permite obter diretamente as constantes de força e as frequências vibracionais.

O ponto de partida é a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual os núcleos são tratados como partículas clássicas que se movem em uma superfície de energia determinada pelo estado fundamental eletrônico. A energia total do sistema, nesse caso, depende das posições nucleares $\mathbf{R}$, e as forças sobre os átomos são derivadas da derivada da energia com relação a essas posições.

A força sobre o núcleo I é dada por:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (2.73)$$

e a matriz Hessiana da energia ou matriz de constantes de força é obtida como a segunda derivada da energia total em relação aos deslocamentos atômicos:

$$C_{IJ}^{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_I^\alpha \partial R_J^\beta}. \quad (2.74)$$

Essas derivadas podem ser calculadas com base no teorema de Hellmann-Feynman, considerando também a resposta linear da densidade eletrônica ao deslocamento atômico. No formalismo DFPT, isso resulta em um sistema de equações de resposta linear que permite obter diretamente a variação da densidade eletrônica $\delta n(\mathbf{r})$ e, conseqüentemente, os elementos da matriz dinâmica.

A matriz dinâmica em espaço recíproco é então construída como:

$$\tilde{C}_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} C_{st}^{\alpha\beta}(\mathbf{R}), \quad (2.75)$$

onde s e t são índices atômicos dentro da célula unitária, α e β são componentes cartesianas, $\mathbf{R}$ representa vetores de rede e $\mathbf{q}$ é o vetor de onda na zona de Brillouin. A diagonalização dessa matriz para cada $\mathbf{q}$ fornece as frequências de fônons e os modos normais.

Para materiais dielétricos e polarizados, como os óxidos iônicos, é necessário também considerar a contribuição não analítica à matriz dinâmica decorrente das interações dipolo-dipolo de longo alcance. Isso é feito separando a matriz dinâmica em uma parte analítica e outra não analítica, que depende das cargas efetivas de Born e da constante dielétrica do material.

Além disso, ao aplicar a transformada de Fourier inversa sobre os dados no espaço recíproco, é possível obter as constantes de força no espaço real, permitindo interpolar espectros completos de fônons em toda a zona de Brillouin usando técnicas como a transformada rápida de Fourier (FFT).

Em resumo, a DFPT fornece uma base sólida e eficiente para o cálculo de propriedades vibracionais em sólidos, sendo capaz de prever com precisão frequências de fônons, interações elétron-fônon, constantes elásticas e efeitos piezoelétricos, tudo com base apenas na estrutura eletrônica de equilíbrio. Isso torna a técnica essencial para o estudo teórico de estabilidade, transporte térmico, acoplamento eletrônico e comportamento dinâmico de materiais.

2.10 DINÂMICA MOLECULAR *AB INITIO* (AIMD)

Na abordagem BO-AIMD, parte-se da separação de Born–Oppenheimer, que assume que os elétrons se acomodam instantaneamente ao arranjo nuclear. Assim, em cada passo de tempo, resolve-se a equação de Kohn–Sham para encontrar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ minimizando a energia total eletrônica para a configuração dos núcleos $\{\mathbf{R}_i\}$:

$$\hat{H}_{\text{KS}}[\rho] \psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\lambda} \psi_{\lambda}(\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} f_{\lambda} |\psi_{\lambda}(\mathbf{r})|^2.$$

Com a densidade convergida, a energia potencial total é:

$$E_{\text{tot}}[\{\mathbf{R}_i\}] = E_{\text{el}}[\{\mathbf{R}_i\}] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|},$$

em que E_{el} inclui as contribuições de Hartree e troca-correlação.

A partir de E_{tot} , calculam-se as forças nos núcleos por

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i E_{\text{tot}}[\{\mathbf{R}_i\}],$$

onde, graças ao teorema de Hellmann–Feynman, pode-se avaliar $\mathbf{F}_i$ diretamente quando a densidade eletrônica está convergida. Em seguida, integra-se numericamente as equações de Newton:

$$M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i,$$

tipicamente pelo algoritmo de Verlet (por exemplo, $\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) + (\Delta t^2/M_i) \mathbf{F}_i(t)$). Após atualizar $\{\mathbf{R}_i\}$, reinicia-se a convergência eletrônica na nova geometria, repetindo o ciclo BO-AIMD.

Em comparação com a dinâmica clássica, o custo computacional concentra-se na convergência eletrônica a cada passo, por isso, adotam-se critérios estritos de tolerância (por exemplo, $\Delta E < 10^{-6} \text{ eV}$) e bases de ondas planas ou pseudopotenciais eficientes para garantir a conservação da energia total e a exatidão quântica das simulações.

No presente trabalho, a AIMD foi realizada sob o ensemble NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes), com a temperatura controlada por meio de um termostato, como o de Nosé-Hoover. Essa escolha permite simular o comportamento dinâmico do sistema em condições térmicas realistas, permitindo analisar sua estabilidade estrutural, mecanismos de difusão, reorganizações atômicas e fenômenos termicamente ativados em escalas de tempo compatíveis com o método.

A abordagem AIMD é particularmente útil em contextos onde a validade dos potenciais clássicos é questionável, como em materiais com ligações frágeis ou sob condições extremas. Por isso, seu uso neste trabalho se justifica pela necessidade de uma descrição precisa da dinâmica atômica e das interações eletrônicas em regime de temperatura finita.

2.11 BIOVIA MATERIALS STUDIO

O BIOVIA Materials Studio [57] é uma plataforma completa de modelagem e simulação que foi projetada para capacitar pesquisadores nas áreas de ciência e química de materiais, permitindo que eles prevejam e compreendam as relações entre a estrutura atômica e molecular de um material e suas propriedades e comportamento. Com o auxílio do Materials Studio, pesquisadores de diversos setores estão sendo capazes de projetar materiais com desempenho aprimorado em uma ampla variedade de aplicações, abrangendo desde catalisadores, polímeros e compósitos até metais, ligas, produtos farmacêuticos, baterias e muito mais. Essa plataforma oferece ferramentas e recursos indispensáveis para impulsionar a inovação e acelerar o desenvolvimento de materiais avançados.

2.11.1 CASTEP

O código CASTEP (*C*Ambridge *S*erial *T*otal *E*nergy *P*ackage) é um pacote computacional baseado em DFT, amplamente utilizado para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e espectroscópicas de sólidos cristalinos. Desenvolvido originalmente por Payne e colaboradores na década de 1990, o CASTEP implementa o método das ondas planas (PW) e é conhecido por sua interface amigável e alto grau de integração com ambientes gráficos como o Materials Studio [58, 59].

O CASTEP realizar cálculos de otimização geométrica, análise vibracional, estrutura de bandas eletrônicas, densidade de estados (DOS), propriedades ópticas lineares e não-lineares, tensores dielétricos, espectros de IR e Raman. Além disso, o pacote oferece suporte para cálculos sob pressão, tensões externas e diversas condições de contorno, o que o torna uma ferramenta versátil para o estudo de materiais em diferentes condições físico-químicas.

Neste trabalho, utilizamos o CASTEP para realizar cálculos de estrutura de bandas, densidade de estados, AIMD, propriedades ópticas e a análise completa da difusão de Li no material. Os parâmetros técnicos adotados estão descritos no Apêndice – Detalhes Computacionais.

3 CARACTERIZAÇÃO COMPUTACIONAL DE NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO 2D PARA APLICAÇÕES EM BATERIAS DE ÍONS DE LÍTIO

3.1 INTRODUÇÃO

A contínua busca por materiais avançados com elevada eficiência eletroquímica tem impulsionado a investigação de alótropos bidimensionais de carbono, especialmente no contexto de baterias de íons de lítio (LIBs). A partir da descoberta do grafeno, diversos novos materiais com topologias alternativas e propriedades anisotrópicas têm sido propostos, visando superar limitações inerentes aos materiais convencionais, como a baixa densidade de sítios ativos ou a difusão limitada de íons.

Neste capítulo, são apresentados e discutidos dois novos alótropos de carbono 2D, denominados **TODD-Graphene (TODD-G)** e **PHOTH-Graphene (PHOTH-G)**, ambos propostos e caracterizados teoricamente ao longo desta dissertação. Os estudos foram conduzidos com base em cálculos de primeiros princípios (DFT), simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD) e, quando aplicável, simulações clássicas com potenciais reativos. As análises englobam propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas, mecânicas e a interação com átomos de lítio, com ênfase na avaliação da aplicabilidade desses materiais como ânodos em LIBs.

O alótropo TODD-G é composto por anéis de 3, 8, 10 e 12 átomos de carbono, formando uma rede porosa com elevada condutividade e comportamento metálico. Já o PHOTH-G é constituído por uma combinação de anéis de 4 a 8 membros, apresentando uma estrutura também porosa, porém com natureza semicondutora e barreiras de difusão significativamente mais baixas para íons Li^+ .

A seguir, os resultados obtidos para cada um desses materiais são analisados de forma comparativa, destacando suas complementaridades e possíveis vantagens para o uso em sistemas de armazenamento de energia. Essa abordagem integrada visa oferecer uma visão abrangente sobre o potencial dos novos alótropos propostos, contribuindo para o design racional de materiais bidimensionais para LIBs.

3.2 ESTRUTURA E ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Começamos nossa análise discutindo as características estruturais dos materiais TODD-G e PHOTH-G, conforme ilustrado na Figura 3.1. Ambos foram submetidos a cálculos de otimização geométrica utilizando o funcional PBE, resultando em parâmetros de rede consistentes com sua estabilidade estrutural prevista. As células unitárias desses alótropos possuem 14 átomos para o TODD-G (com vetores de rede $a = 7,03 \text{ \AA}$ e $b = 6,54 \text{ \AA}$) e 10 átomos para o PHOTH-G ($a = 3,89 \text{ \AA}$, $b = 6,87 \text{ \AA}$), ambas descritas no grupo espacial ortorrômbico $P1$.

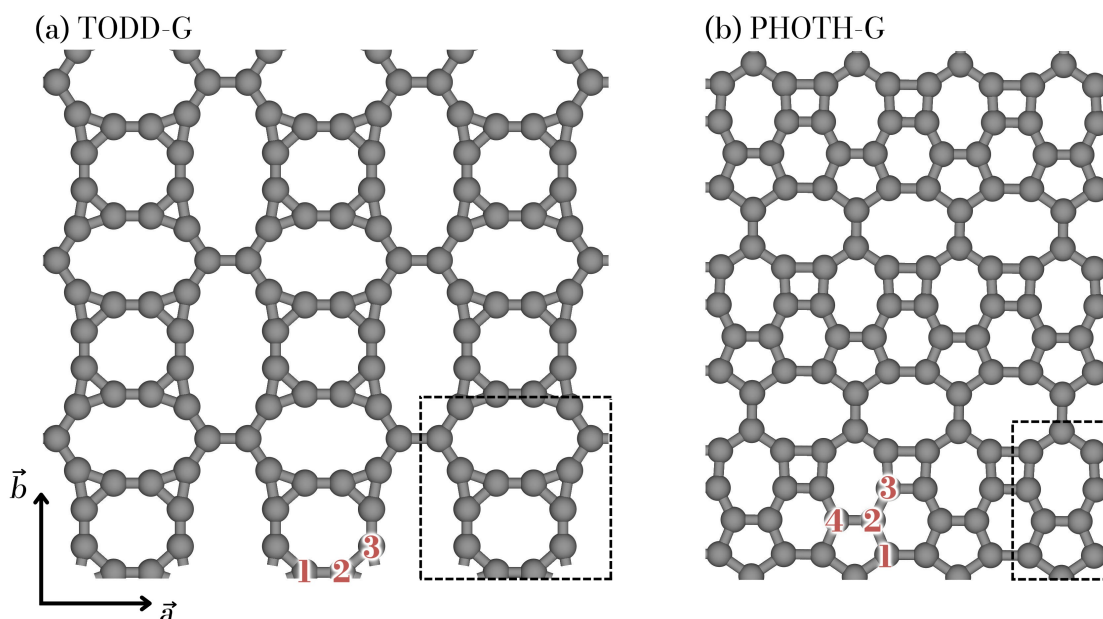


Figura 3.1 – Representação esquemática das estruturas 2D de carbono propostas, TODD-G em (a) e PHOTH-G em (b). Os quadrados tracejados representam as células unitárias para ambas as estruturas.

A organização atômica dos dois materiais revela estruturas planas e periódicas compostas por átomos de carbono com hibridização sp^2 . O TODD-G é formado por anéis interligados de 3, 8, 10 e 12 membros, enquanto o PHOTH-G apresenta uma topologia composta por anéis de 4, 5, 6, 7 e 8 membros. Essa variedade de tamanhos e conectividades resulta em geometrias altamente porosas e potencialmente interessantes para aplicações em armazenamento de energia. A Tabela 3.1 apresenta um panorama detalhado das distâncias de ligação, reforçando a consistência estrutural desses alótropos.

Apesar das topologias distintas, é notável que as distâncias interatômicas em TODD-G e PHOTH-G se mantêm dentro da faixa típica observada em outros materiais 2D de carbono [60, 61], o que evidencia a viabilidade estrutural de ambos os arranjos. Essa semelhança com alótropos já estudados reforça a robustez dessas novas propostas.

Tabela 3.1 – Distâncias de ligações para as duas estruturas propostas. As ligações aqui apresentadas são referentes aos átomos numerados em vermelho conforme ilustrada na figura 3.1.

Sistemas	Ligação	Dis. de ligação (Å)
TODD-G	C1-C2	1,368
	C2-C3	1,424
PHOTH-G	C1-C2	1,418
	C2-C3	1,346
	C2-C4	1,360

Para investigar a estabilidade térmica dos materiais, realizamos simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), conforme ilustrado na Figura 3.2. Nessas simulações, monitorou-se a evolução temporal da energia total por átomo durante 5 ps, sob temperatura constante de 1000 K. Observa-se que ambas as estruturas mantêm padrões de energia praticamente constantes, com variações mínimas, sugerindo comportamento estável ao longo do tempo. Os snapshots de MD mostrados na Figura 3.2(a) revelam apenas leves desvios na planaridade e nas distâncias de ligação, atribuídos à agitação térmica, sem qualquer evidência de quebra ou reconstrução de ligações. Ao final das simulações, as estruturas preservam sua integridade e permanecem consistentes com as geometrias otimizadas previamente (ver Figura 3.2).

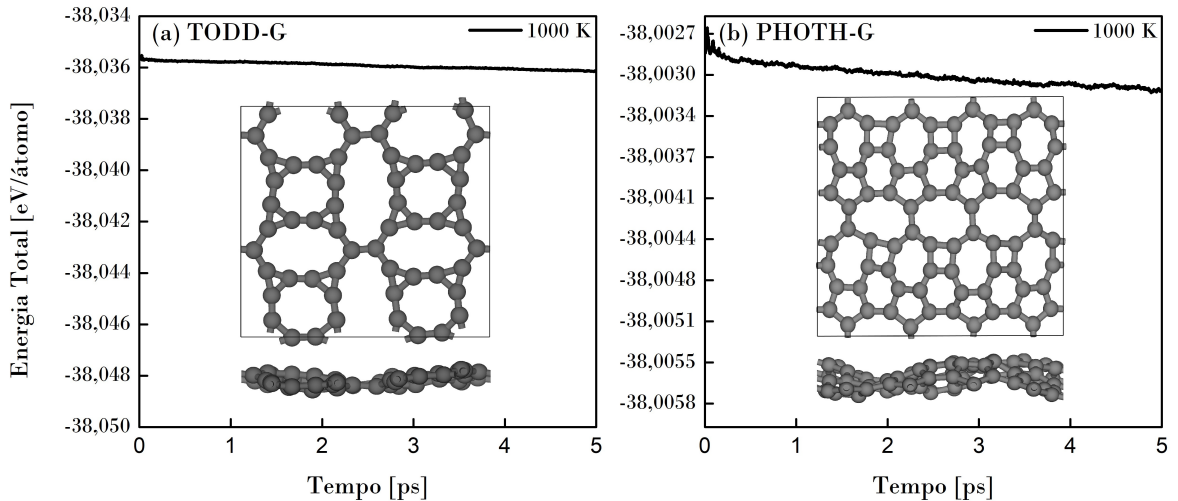


Figura 3.2 – (a) e (b) Perfis de evolução da energia total por rede de átomos a 1000 K. Os painéis ao lado ilustram instantâneos AIMD de TODD-G e PHOTH-G a 5 ps.

Complementarmente, avaliamos a estabilidade dinâmica por meio do cálculo da dispersão de fônons, apresentada na Figura 3.3. A ausência de frequências imaginárias ao longo do espectro confirma a estabilidade intrínseca dos modos vibracionais dos sistemas. Além disso, a inexistência de um *gap* claro entre os modos acústicos e ópticos sugere taxas elevadas de espalhamento fonônico e tempos de vida mais curtos, o que tende a limitar a condutividade térmica da rede.

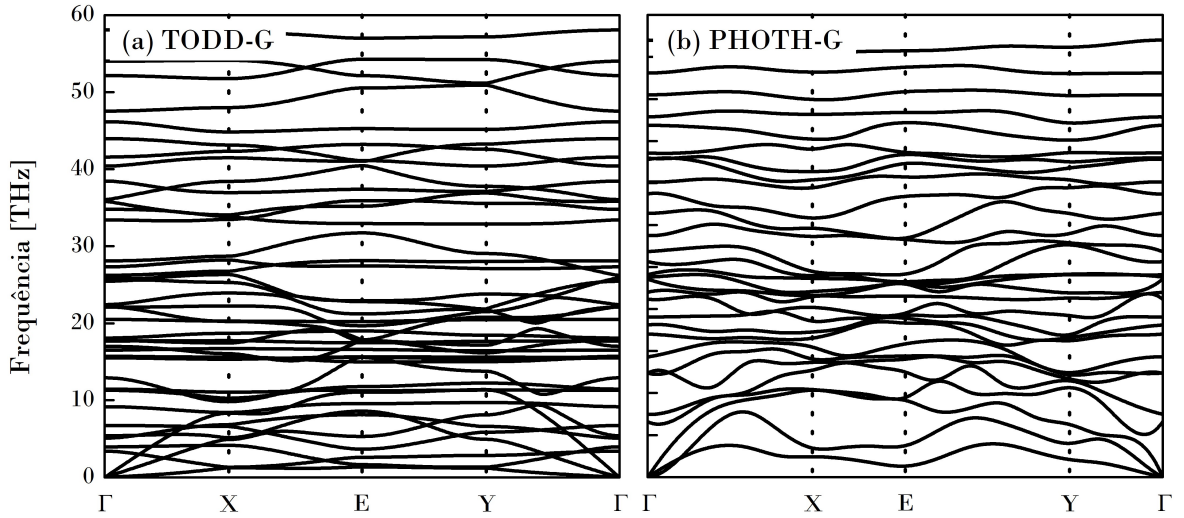


Figura 3.3 – (a) e (b) Estrutura da banda fônica destes materiais, que foi calculada utilizando o nível PBE.

Um aspecto relevante é que as maiores frequências de fônons observadas para TODD-G e PHOTH-G atingem aproximadamente 56,5 THz e 52,0 THz, respectivamente — valores superiores aos 49,11 THz reportados para o grafeno [62, 63]. Essas frequências elevadas estão associadas às fortes ligações nos anéis fundidos (3-8 membros no TODD-G e 4 membros no PHOTH-G), que conferem rigidez estrutural e restringem oscilações atômicas mais amplas, em contraste com o comportamento típico do grafeno.

3.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS

3.3.1 Estrutura de bandas e densidade dos estados

As estruturas de bandas eletrônicas de TODD-G e PHOTH-G, representadas nas Figuras 3.4 (a–b), foram obtidas utilizando os funcionais PBE e HSE06. As densidades de estados parciais (PDOS), mostradas nas Figuras 3.5 (a–b), foram calculadas no nível HSE06. Para ambos os materiais, observa-se a ausência de um *bandgap*, mesmo com o uso de funcionais híbridos, o que confirma a natureza metálica intrínseca dessas estruturas. No caso do TODD-G, a estrutura de bandas obtida com HSE06 apresenta uma abertura desprezível (0,06 meV), insuficiente para caracterizá-lo como semicondutor. Já no PHOTH-G, a estrutura de bandas mostra uma clara sobreposição entre as bandas de valência e condução, evidenciando sua natureza metálica.

No TODD-G, a topologia complexa composta por anéis de 3, 8, 10 e 12 membros resulta em uma distribuição anisotrópica dos estados eletrônicos, refletida na estrutura de bandas. Em particular, nota-se uma condutividade preferencial ao longo da direção E – Γ , com bandas altamente dispersivas que indicam baixa massa efetiva dos portadores de carga. Essa

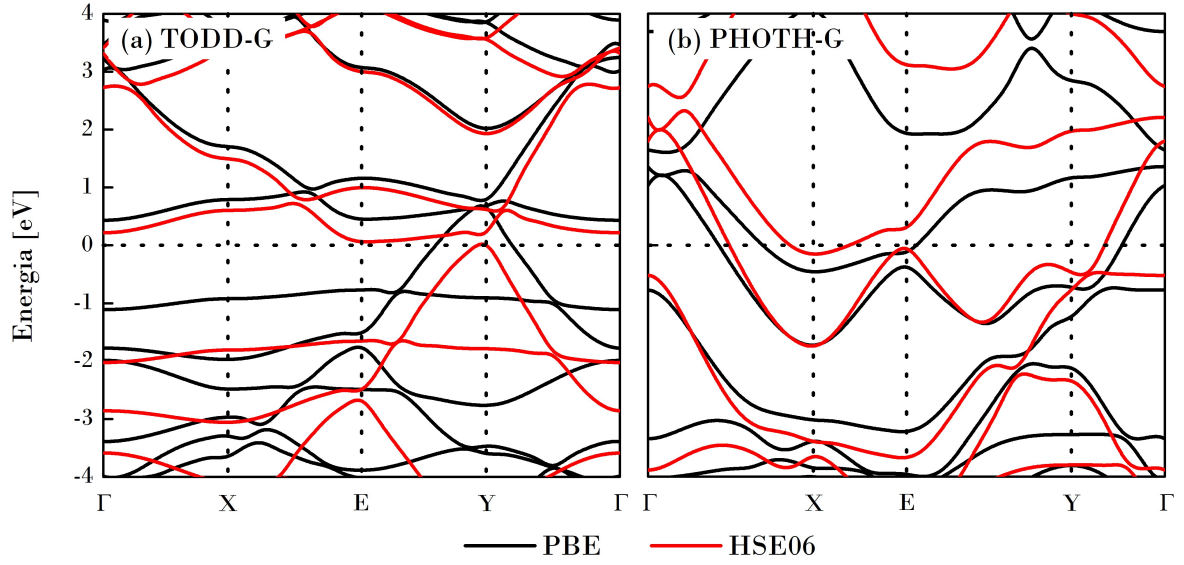


Figura 3.4 – (a) e (b) Apresenta-se a estrutura eletrônica de bandas para ambos os materiais. A estrutura de bandas foi calculada utilizando os métodos PBE (representado a vermelho) e HSE06 (representado a preto).

anisotropia é fruto da distribuição não uniforme das ligações e da modulação dos orbitais π , compostos principalmente por estados $2p_z$ do carbono. A PDOS do TODD-G confirma o domínio desses orbitais na região próxima ao nível de Fermi, reforçando o caráter metálico e altamente direcional da condução elétrica. Já o PHOTH-G, embora compartilhe a assinatura metálica com o TODD-G, apresenta uma topologia distinta, formada por anéis de 4, 5, 6, 7 e 8 membros. Essa configuração mais simétrica resulta em uma distribuição eletrônica menos anisotrópica, como se observa nas bandas mais uniformemente dispersas ao longo dos diferentes vetores de onda. O acoplamento eletrônico entre os orbitais p_z , ainda dominante na PDOS, é mais homogêneo em PHOTH-G, o que sugere uma condução metálica menos direcional, porém igualmente eficiente. Essa diferença de simetria e conectividade entre as redes impacta diretamente a mobilidade dos portadores, conferindo ao TODD-G uma vantagem em aplicações onde a condução direcional e a anisotropia eletrônica são desejáveis, como em eletrodos seletivos ou componentes de dispositivos eletrônicos 2D. Do ponto de vista físico, a natureza metálica de ambos os alótropos é uma consequência direta da conjugação eletrônica estendida via orbitais π e da ausência de um padrão periódico simples (como o da rede hexagonal do grafeno), o que impede a formação de um *gap* de Dirac ou convencional. Em TODD-G, essa conjugação ocorre de maneira fortemente modulada pela sua topologia porosa e fusão de anéis heterogêneos, enquanto em PHOTH-G, ela é promovida por uma rede mais densa, com conectividade de anéis menores e uniformemente distribuídos. Assim, embora ambos os materiais compartilhem uma assinatura metálica robusta, suas topologias distintas resultam em características eletrônicas complementares: o TODD-G se destaca pela condutividade anisotrópica e mobilidade elevada em direções específicas, enquanto o PHOTH-G oferece condução metálica mais isotrópica e estável, podendo ser

vantajoso em aplicações que demandam uniformidade eletrônica e resposta simétrica.

A análise da densidade de estados projetadas (PDOS), mostrada nas Figuras 3.5 (a–b), revela a natureza e o papel dos orbitais atômicos na condução eletrônica dos alótropos TODD-G e PHOTH-G. Em ambos os materiais, observa-se que os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi são fortemente dominados pelos orbitais $2p$ dos átomos de carbono. Essa predominância é esperada em materiais planos com hibridização sp^2 , onde os orbitais sp^2 participam da formação das ligações σ (sigma), enquanto os orbitais p_z não hibridizados se sobrepõem perpendicularmente ao plano, dando origem à rede π conjugada responsável pela condutividade.

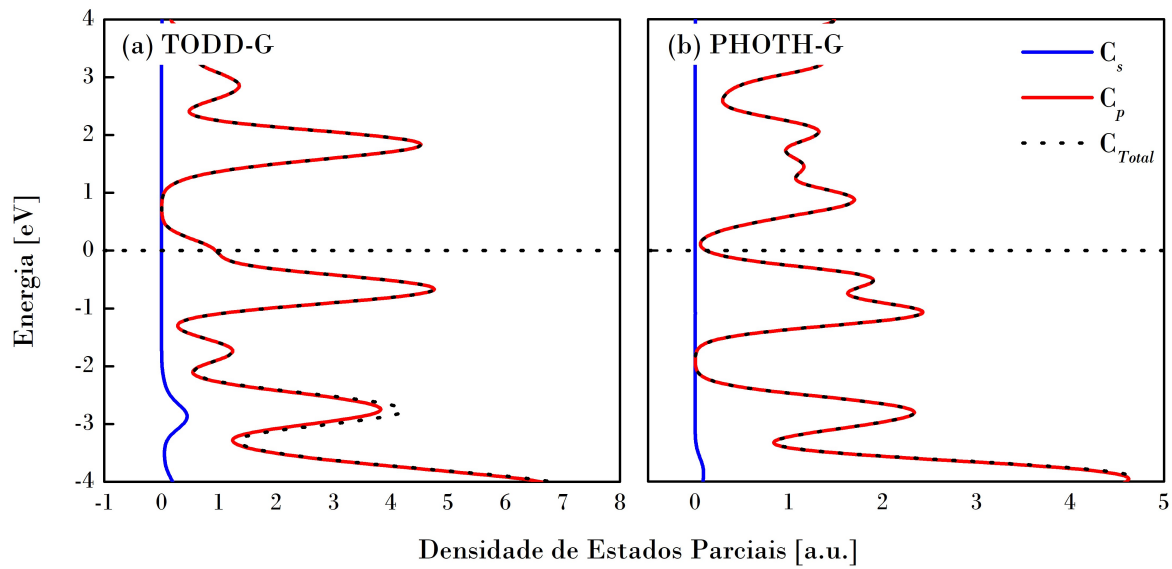


Figura 3.5 – Ilustração da densidade projetada de estados (PDOS) para o TODD-G e PHOTH-G. O cálculos da densidade projetada de estados (PDOS) foram efectuados ao nível HSE06.

No caso do TODD-G, a PDOS mostra picos intensos de densidade eletrônica associados aos estados $2p_z$ logo acima e abaixo do nível de Fermi, refletindo a presença de bandas π e π^* fortemente dispersivas. O acoplamento direcional entre esses orbitais, favorecido pela presença de anéis de tamanhos variados e por regiões de maior tensão estrutural, contribui para a anisotropia eletrônica já evidenciada na estrutura de bandas. Além disso, a topologia complexa do TODD-G promove regiões com diferentes simetrias locais, o que resulta em uma distribuição heterogênea de densidade de estados e favorece a formação de caminhos de condução com características direcionais específicas. Os orbitais $2s$ e $2p_x/2p_y$ contribuem de forma marginal nas regiões mais profundas da banda de valência, sem impacto significativo nas propriedades eletrônicas de transporte.

Já no PHOTH-G, a PDOS também exibe domínio dos orbitais $2p_z$ na vizinhança do Fermi, mas com distribuição mais simétrica e menos intensa do que a observada no TODD-G. Essa diferença decorre da maior regularidade estrutural do PHOTH-G, cujos anéis de 4 a

8 membros se organizam de maneira mais uniforme ao longo do plano. Como resultado, a rede π formada pelos p_z é mais homogênea, com menor densidade de estados localizados. A ausência de picos acentuados e a presença de uma largura de banda moderadamente alta indicam um caráter metálico estável, mas com menor anisotropia na mobilidade de carga. Essa estrutura eletrônica mais "suave" pode ser vantajosa em contextos onde a homogeneidade do transporte eletrônico é desejável, como em filmes finos condutores e sensores de leitura contínua. Uma comparação direta entre os dois materiais mostra que o TODD-G concentra densidade de estados mais fortemente localizada em regiões específicas da rede, possivelmente associadas a centros topológicos não triviais (como os vértices dos anéis de 3 e 12 membros), o que pode gerar efeitos interessantes de ressonância eletrônica ou hotspots de reatividade. Por outro lado, o PHOTH-G se caracteriza por uma distribuição mais difusa de estados, sugerindo um transporte eletrônico mais delocalizado e menos suscetível a flutuações estruturais ou defeitos pontuais.

O perfil da PDOS de ambos os materiais corrobora seus comportamentos metálicos e ajuda a explicar as diferenças na anisotropia eletrônica e na resposta a estímulos externos. Em sistemas com alta densidade de estados próximos ao nível de Fermi, como TODD-G, há maior disponibilidade de elétrons para condução e resposta rápida a campos elétricos externos. Já a distribuição mais plana da PDOS do PHOTH-G tende a suavizar variações locais no potencial eletrônico, o que pode contribuir para sua estabilidade térmica e eletrônica sob condições operacionais adversas.

3.3.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos materiais TODD-G e PHOTH-G derivam diretamente de suas topologias atômicas e de suas naturezas eletrônicas metálicas. Ambos exibem transições eletrônicas do tipo interbanda (transições entre bandas mais distantes em energia), fenômenos fundamentais que definem suas respostas ópticas ao longo de diferentes faixas espectrais. A anisotropia estrutural e eletrônica desses alótropos induz uma resposta óptica direcionalmente dependente, especialmente evidente nas polarizações paralelas aos eixos cristalográficos x e y , conforme ilustrado na Figura 3.6.

Na Figura 3.6, comparamos diretamente os espectros ópticos calculados para TODD-G e PHOTH-G, considerando absorção (a), refletividade (b) e índice de refração (c) ao longo das direções $E \parallel X$ e $E \parallel Y$. As curvas revelam que, embora ambos os materiais exibam natureza metálica e anisotropia óptica, há diferenças distintas nos valores absolutos e nas distribuições espectrais de suas respostas.

No painel (a), observa-se que o TODD-G apresenta maior coeficiente de absorção óptica ao longo de quase toda a faixa espectral, com destaque para a direção $E \parallel X$, onde o pico ultrapassa $7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Em contrapartida, o PHOTH-G possui picos mais baixos, atingindo

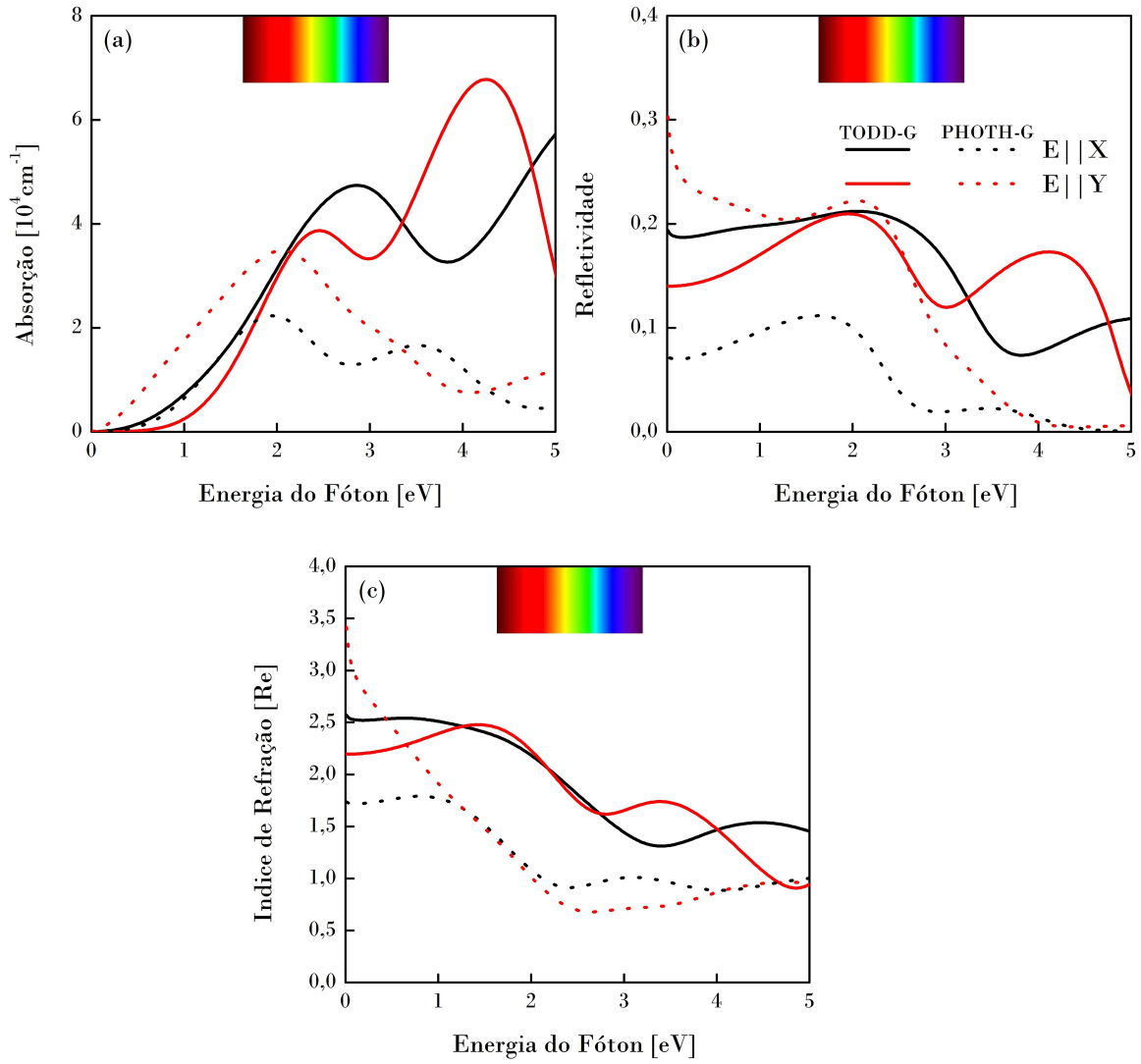


Figura 3.6 – Interação entre as propriedades ópticas e a energia dos fótons para PHOTH-G e PHOTH-G.

cerca de $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, e exibe maior anisotropia entre as polarizações, especialmente nas regiões entre 2 e 3,5 eV. Isso sugere que o TODD-G absorve faixas de luz de forma mais intensa e ampla mais próximo do ultra-violeta, enquanto o PHOTH-G exibe uma absorção mais seletiva e dependente da direção da polarização da luz, mas com uma maior atividade no infra-vermelho.

No espectro de refletividade mostrado em (b), nota-se que o PHOTH-G reflete uma fração maior da luz incidente em quase toda a faixa analisada, especialmente na polarização $E \parallel Y$, onde atinge valores próximos de 0,3. Já o TODD-G mantém refletividade mais baixa ($< 0,2$), e bastante inferior na direção $E \parallel Y$, o que o torna mais adequado para aplicações onde se deseja minimizar perdas por reflexão, como sensores ópticos ou dispositivos absorvedores.

No painel (c), referente ao índice de refração, ambos os materiais demonstram comportamento típico de metais, com valores decrescentes com o aumento da energia do fóton. No en-

tanto, o PHOTH-G apresenta índices de refração ligeiramente mais elevados, especialmente abaixo de 2 eV, sugerindo maior desaceleração da luz em baixas energias. A anisotropia é mais acentuada no TODD-G, evidenciada pela maior diferença entre as curvas de $E \parallel X$ e $E \parallel Y$, sobretudo abaixo de 1 eV — característica que reforça sua birrefringência mais pronunciada.

De modo geral, essas diferenças ópticas nesses materiais podem ser atribuídas à topologia eletrônica e ao grau de delocalização dos orbitais π (p_z) em cada rede. No TODD-G, a presença de anéis grandes e irregulares (como os de 10 e 12 membros) leva a regiões de alta densidade eletrônica localizadas, criando canais condutores bem definidos e acoplamentos π - π^* mais fortes, o que favorece absorção ampla e anisotrópica. Além disso, a distribuição não uniforme dos anéis induz variações locais na polarizabilidade, o que se manifesta como birrefringência acentuada.

Por outro lado, o PHOTH-G apresenta uma topologia mais regular e densa, com anéis menores (4 a 8 membros) mais uniformemente distribuídos. Isso promove uma delocalização eletrônica mais homogênea e um acoplamento óptico menos acentuado, resultando em espectros de absorção e refletividade mais suaves e isotrópicos. Sua maior refletividade também pode estar relacionada à menor densidade de estados disponíveis para transições ópticas em baixas energias.

Essas observações reforçam que, embora TODD-G e PHOTH-G compartilhem traços gerais de comportamento óptico metálico, sua resposta espectral é distinta em intensidade, anisotropia e seletividade energética, com TODD-G apresentando-se como mais absorvente e menos refletivo, enquanto PHOTH-G oferece resposta mais estável e reflexiva, características que podem ser exploradas em aplicações optoeletrônicas complementares.

Em resumo, TODD-G e PHOTH-G compartilham uma assinatura metálica com resposta óptica intensa no visível e anisotropia direcional marcante, mas com características complementares:

TODD-G destaca-se por sua absorção mais intensa, birrefringência pronunciada e baixa refletividade, tornando-o ideal para aplicações como absorventes seletivos, sensores optoeletrônicos e filtros espectrais.

PHOTH-G, por outro lado, exibe absorção mais ampla em baixas energias, refletividade levemente superior e comportamento óptico mais isotrópico, favorecendo aplicações em componentes fotônicos uniformes, detectores de banda larga e materiais refletivos seletivos.

Essas distinções mostram como a engenharia da topologia atômica em redes de carbono 2D pode ser usada como uma ferramenta de design racional para sintonizar as respostas ópticas — seja para maximizar absorção em faixas específicas, controlar a birrefringência ou modular refletividade.

3.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Passamos a examinar as propriedades elásticas dos alótropos TODD-G e PHOTH-G. Para explorar a anisotropia mecânica desses materiais, avaliamos a razão de Poisson ($\nu(\theta)$) e o módulo de Young ($Y(\theta)$) sob deformação no plano xy [64, 65]. As constantes elásticas calculadas (C_{11} , C_{22} , C_{12} e C_{44}) são apresentadas na Tabela 3.2, enquanto a Figura 3.7 mostra as distribuições angulares de $Y(\theta)$ e $\nu(\theta)$.

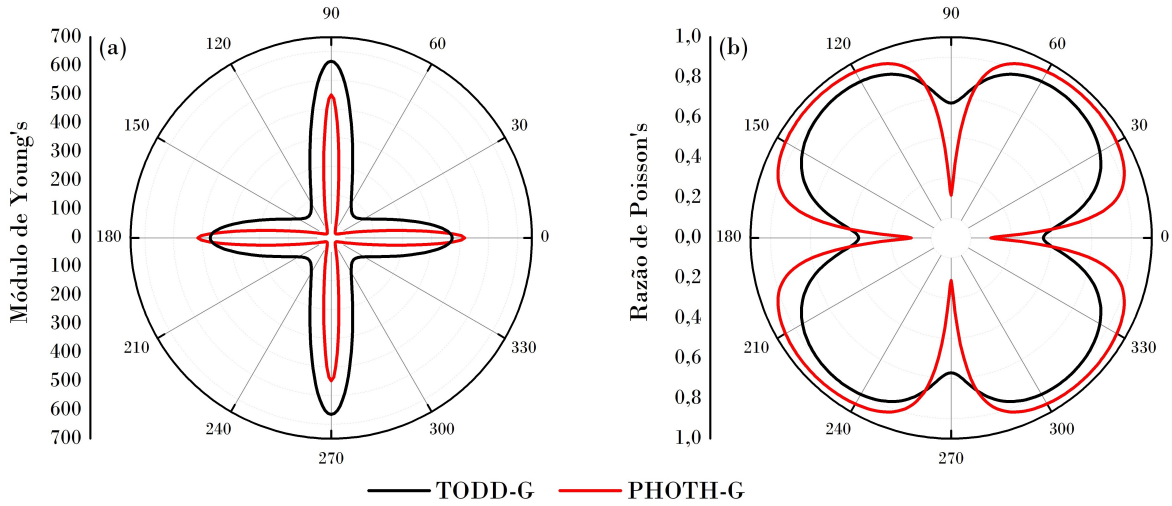


Figura 3.7 – (a) Módulo de Young's e (b) razão de Poisson's para o plano basal do TODD-G e PHOTH-G.

Ambos os materiais satisfazem os critérios de estabilidade mecânica de Born-Huang para cristais ortorrômbicos ($C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$ e $C_{44} > 0$) [66, 67], indicando robustez estrutural sob pequenas deformações, para mais informações, consulte o Apêndice A. Os valores máximos do módulo de Young (Y_{MAX}) ao longo das direções principais são de aproximadamente 615 GPa (eixo y) e 421 GPa (eixo x) para o TODD-G, e 500 GPa (eixo y) e 465 GPa (eixo x) para o PHOTH-G. Ambos os valores são inferiores ao do grafeno (cerca de 1 TPa [68]), o que pode ser atribuído à porosidade inerente e à presença de anéis heterogêneos de diferentes tamanhos, que introduzem flexibilidade adicional na rede. A anisotropia mecânica do TODD-G é mais pronunciada, como se observa pela diferença entre Y_x e Y_y , reflexo de sua topologia assimétrica com anéis de 3, 8, 10 e 12 membros. Já o PHOTH-G, embora também apresente estrutura porosa, possui anéis menores (4 a 8 membros) mais uniformemente distribuídos, o que resulta em uma resposta mais isotrópica à tensão.

Tabela 3.2 – Um resumo dos valores C_{ij} (GPa), valor máximo do módulo de Young (GPa) (Y_{MAX}) e rácios de Poisson máximos (ν_{MAX}) e (ν_{MIN}).

Structure	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{44}	Y_{MAX}	ν_{MAX}	ν_{MIN}
TODD-G	204, 57	137, 47	298, 66	9, 61	615	0, 90	0, 46
PHOTH-G	162, 78	34, 58	174, 43	1, 80	470	0, 96	0, 21

No que diz respeito à razão de Poisson, ambos os materiais exibem valores elevados, com ν_{MAX} de 0,90 para TODD-G e 0,96 para PHOTH-G, excedendo significativamente o valor típico do grafeno ($\approx 0,19$ [69]). Esses altos valores indicam que as redes são altamente deformáveis lateralmente sob carga uniaxial, fenômeno associado à capacidade de reorganização estrutural promovida pela porosidade. O PHOTH-G mostra uma diferença acentuada entre ν_{MAX} e ν_{MIN} (0,21), evidenciando uma leve anisotropia mecânica, enquanto o TODD-G apresenta um ν_{MIN} de 0,46, sugerindo relativa incompressibilidade ao longo de certas direções. Comparando os dois materiais, o TODD-G demonstra uma maior anisotropia tanto em módulo de Young quanto em razão de Poisson, consequência direta de sua rede com heterogeneidade topológica mais complexa. Por outro lado, o PHOTH-G, mesmo sendo poroso, é mecanicamente mais equilibrado em todas as direções do plano, oferecendo uma combinação de rigidez moderada e alta deformabilidade transversal. Essas distinções tornam o TODD-G particularmente interessante para aplicações em dispositivos que exigem resistência mecânica direcional, enquanto o PHOTH-G pode ser mais adequado para substratos flexíveis ou sistemas que demandem resposta mecânica uniforme sob tensões multidirecionais.

3.5 ADSORÇÃO E DIFUSÃO DE LÍTIO

Antes de investigarmos os mecanismos de adsorção e difusão de lítio, é importante destacar a motivação para concentrar esta análise exclusivamente no material TODD-G. Embora ambos os alótropos estudados apresentem natureza metálica e porosidade estrutural, o PHOTH-G não foi considerado para aplicações relacionadas ao armazenamento de íons de lítio devido à ausência de cavidades amplas e geometricamente favoráveis à inserção e difusão de átomos.

A topologia do PHOTH-G é composta predominantemente por anéis de 4 a 8 membros dispostos de forma densa e regular, o que resulta em uma rede compacta e com baixa conectividade entre os vazios estruturais. Essa configuração limita a formação de sítios de adsorção energeticamente favoráveis e reduz drasticamente a mobilidade dos íons dentro do plano. Além disso, a ausência de poros interconectados impede a formação de rotas de migração contínuas para os átomos, fator essencial para o desempenho de materiais candidatos a ânodos em baterias de íons de lítio.

Em contraste, o TODD-G possui uma arquitetura intrinsecamente porosa, com anéis de 10 e 12 membros que geram cavidades abertas de tamanho comparável ao raio iônico do lítio, além de canais bem definidos para difusão. Essas características estruturais são cruciais para viabilizar tanto a adsorção eficiente quanto a difusão superficial e interanular dos íons, garantindo desempenho eletroquímico potencialmente superior.

Dessa forma, a análise de adsorção e difusão de lítio a seguir será restrita ao TODD-G,

uma vez que ele apresenta as condições estruturais mínimas necessárias para o armazenamento reversível de íons e transporte eficaz dentro do plano.

3.5.1 TODD-G para baterias

Uma vez que o armazenamento de lítio é uma das principais aplicações visadas para alótropos bidimensionais de carbono [70, 71], investigamos a adsorção e mobilidade de íons Li no TODD-G. Essa escolha se justifica pela presença de cavidades estruturais grandes e bem conectadas no TODD-G, compostas por anéis de até 12 membros, em contraste com o PHOTH-G, cuja estrutura mais densa e compacta limita a acessibilidade de sítios de adsorção e a conectividade entre poros.

Utilizamos simulações AIMD com correções de van der Waals (vdW), conforme o esquema de Grimme [72, 73], para analisar a estabilidade térmica de um sistema Li/TODD-G. O sistema inicial foi obtido via amostragem de Monte Carlo desacoplada (UMC), utilizando o módulo Adsorption Locator do Materials Studio [74, 75]. A abordagem UMC permitiu explorar diversas configurações iniciais do átomo de lítio, facilitando a identificação de sítios de adsorção com energia mínima por meio de *simulated annealing*.

A Figura 3.8(a) mostra o snapshot inicial (0 ps) do sistema, onde o Li é inicialmente posicionado a 5,0 Å acima do plano do TODD-G. Durante a evolução AIMD, observa-se a migração espontânea do Li da região de um anel de 12 membros para um de 10 membros em apenas 2 ps, evidenciando a alta mobilidade do adátomo sobre a superfície. A posição final de adsorção se estabelece a uma distância de aproximadamente 1,68 Å do plano, com energia de adsorção de -0,64 eV. Esses valores estão de acordo com a preferência típica do lítio por sítios ocultos em superfícies de carbono 2D [15, 76, 77].

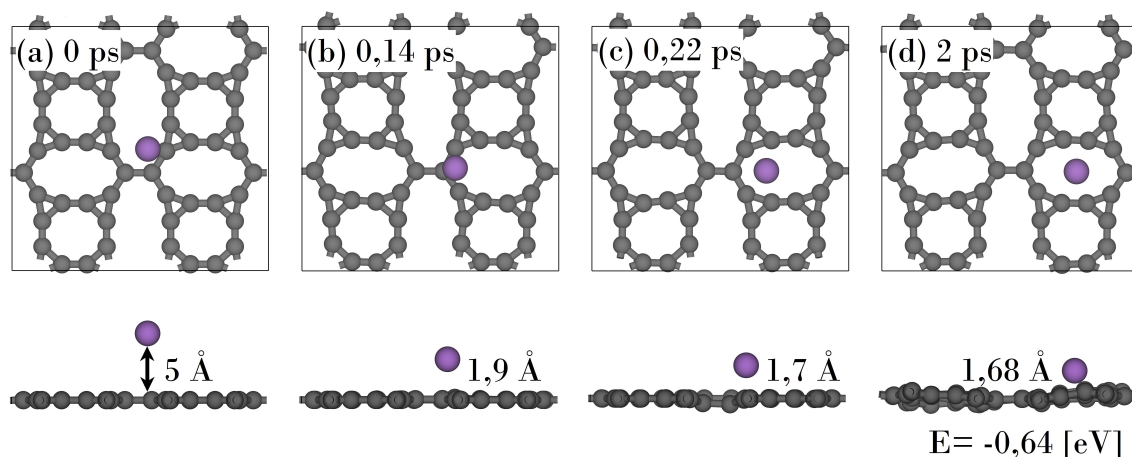


Figura 3.8 – snapshot de AIMD para a difusão de adátomos de Li em TODD-G a 500K. Esta simulação AIMD inclui correções vdW. Esta figura foi preparada utilizando o Visualizador do Materials Studio [1].

A magnitude moderada da energia de adsorção sugere que a interação Li–superfície é

suficientemente forte para permitir adsorção estável, mas fraca o bastante para facilitar a difusão. Isso é vantajoso para aplicações em baterias, onde são desejáveis baixos potenciais de difusão para garantir alta taxa de carga e descarga.

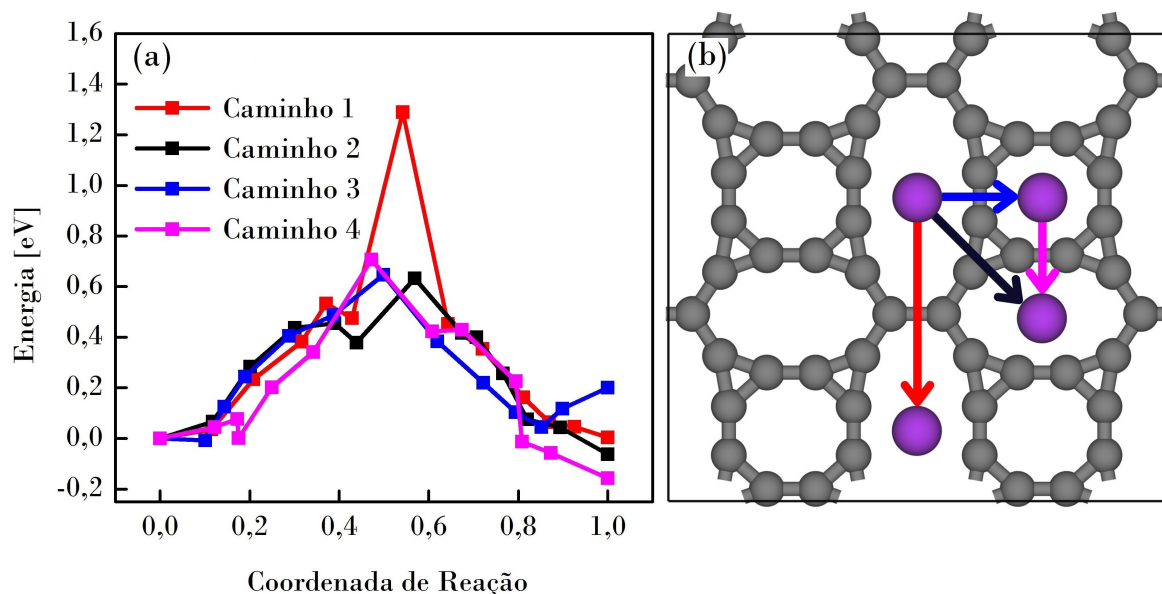


Figura 3.9 – Quatro potenciais rotas de migração (a) e os perfis de energia associados (b) para a difusão de Li numa folha TODD-G. Estas simulações incorporam correções de van der Waals (vdW).

Para compreender a mobilidade superficial dos átomos de lítio no TODD-G, realizamos cálculos das barreiras de energia ao longo de diferentes vias de migração entre anéis da rede, conforme ilustrado na Figura 3.9. Foram analisados quatro caminhos distintos: (1) entre dois anéis de 12 membros (Caminho 1 – linha vermelha), (2) de um anel de 12 para um de 10 membros (Caminho 2 – linha preta), (3) de um anel de 12 para um de 8 membros (Caminho 3 – linha azul) e (4) de um anel de 8 para um de 10 membros (Caminho 4 – linha rosa).

Os perfis de energia revelam uma variação significativa nas barreiras de difusão, com o Caminho 1 apresentando a maior barreira energética, cerca de 1,28 eV, enquanto os caminhos 2, 3 e 4 exibem barreiras consideravelmente menores: 0,63 eV, 0,64 eV e 0,71 eV, respectivamente. A média das barreiras superficiais obtidas foi de aproximadamente 0,85 eV, valor competitivo em relação a outros alótropos bidimensionais de carbono, como o popgrafeno (0,55 eV), xgrafeno (0,49 eV) e C_{5678} (0,44 eV), e muito inferior ao da rede de bifenileno (2,44 eV) [76].

Fisicamente, a barreira mais elevada observada no Caminho 1 pode ser explicada pela maior distância intersítio entre os centros dos anéis de 12 membros e pela menor curvatura e confinamento eletrônico nesses sítios, o que diminui a sobreposição dos potenciais de adsorção. Em outras palavras, como esses anéis são mais amplos e simétricos, o átomo de lítio tende a ficar mais estabilizado no centro desses poros, criando um “poço de potencial” mais profundo e, consequentemente, uma maior barreira para sua transição de um sítio para

outro idêntico.

Além disso, a região de ligação entre dois anéis de 12 membros possui menos átomos de fronteira diretamente conectados, criando um “pescoço estrutural” mais estreito e energeticamente desfavorável, o que dificulta a passagem do adátomo. Já os caminhos que envolvem transições para anéis menores (como os de 10 e 8 membros) apresentam geometria mais compacta e potencialmente maiores gradientes de potencial eletrônico, promovendo um empuxo mais favorável para a movimentação do lítio.

Esses resultados sugerem que, embora TODD-G apresente barreiras maiores que o grafeno e seus derivados mais simples, sua estrutura porosa e variada permite múltiplas rotas de mobilidade com energia de ativação suficientemente baixa para aplicações práticas em baterias, especialmente em regimes térmicos elevados ou sob condições de carga parcial.

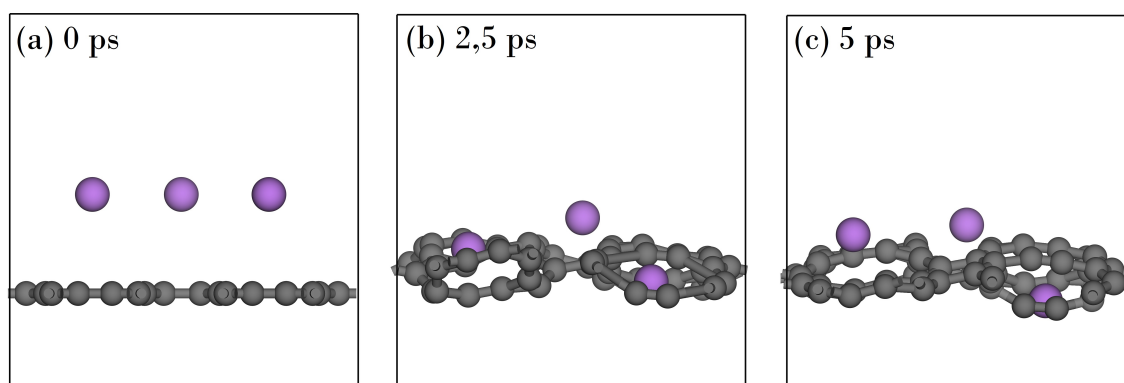


Figura 3.10 – Snapshots de AIMD para a difusão de três adátomos de Li em TODD-G a 500K. Esta simulação AIMD inclui correções vdW. O átomo de Li que passa através da superfície TODD-G está destacado com um círculo vermelho. Esta figura foi preparada utilizando o Visualizador do Materials Studio [1].

Além da difusão superficial, investigamos a penetração do Li através do plano do material. A barreira de transição para atravessar anéis de 10 e 12 membros, em regime de baixa concentração, é elevada (entre 1,35 e 1,45 eV), indicando baixa probabilidade de interpenetração térmica espontânea. No entanto, simulações AIMD com múltiplos átomos de lítio mostram que o aumento da concentração causa distorções estruturais na rede TODD-G, ampliando os anéis e reduzindo a barreira de passagem para valores mais compatíveis com difusão interplanar, conforme ilustrado na Figura 3.10.

Por fim, a Figura 3.11 mostra que o TODD-G pode adsorver múltiplos átomos de Li em diferentes camadas, mantendo organização e estabilidade. A primeira camada forma-se a distâncias de 2,05/2,13 Å acima e abaixo do plano, com os átomos localizados preferencialmente no centro de anéis de 10 e 12 membros. Essa organização tridimensional potencializa a densidade gravimétrica e volumétrica de armazenamento, um fator crítico para o desempenho de dispositivos de energia.

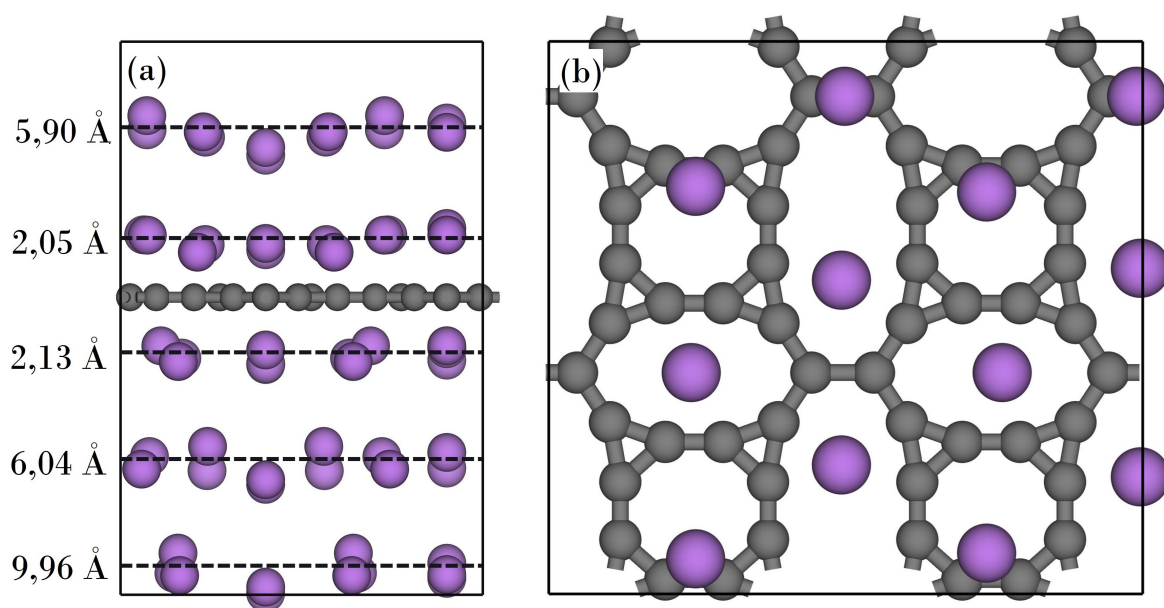


Figura 3.11 – (a) Vista lateral para a adsorção de múltiplos átomos de Li no TODD-G. O painel (b) ilustra a vista superior para a primeira camada de átomos de Li adsorvida a 2,05 Å do plano do material. Esta figura foi preparada utilizando o Visualizador do Materials Studio [1].

Esses resultados confirmam o potencial do TODD-G como material promissor para aplicações em baterias de íons de lítio, combinando boa estabilidade térmica, mobilidade superficial favorável, capacidade de armazenamento multicamada e possibilidade de difusão planar sob carga elevada.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho, investigamos detalhadamente as propriedades fundamentais dos alótropos bidimensionais de carbono TODD-G e PHOTH-G, com ênfase na estrutura, estabilidade, resposta eletrônica, óptica e mecânica, bem como na aplicabilidade do TODD-G como material promissor para armazenamento e difusão de íons de lítio.

Do ponto de vista estrutural, ambos os materiais apresentam redes planarizadas compostas por anéis não convencionais de tamanhos variados, que conferem porosidade à estrutura. O TODD-G se destaca por sua topologia altamente porosa, formada por anéis de 10 e 12 membros, que favorece acessibilidade e conectividade entre sítios, enquanto o PHOTH-G exibe uma rede mais densa e regular, com menor abertura entre os anéis.

As análises eletrônicas revelaram que ambos os materiais possuem comportamento metálico, sem abertura de gap, com bandas dominadas por orbitais $2p_z$ e forte contribuição de estados eletrônicos ao redor do nível de Fermi. A estrutura de bandas do TODD-G revelou anisotropia direcional acentuada, enquanto o PHOTH-G apresenta uma distribuição mais isotrópica dos estados eletrônicos.

Nas propriedades ópticas, ambos os alótropos demonstraram resposta intensa na região do visível, com coeficientes de absorção elevados ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$), embora o TODD-G tenha se sobressaído por sua menor refletividade e maior birrefringência, sugerindo aplicações como absorvedor seletivo ou sensor óptico. O PHOTH-G, por sua vez, demonstrou estabilidade óptica e refletividade moderada, com potencial uso em dispositivos que requerem uniformidade direcional da resposta óptica.

Mecanicamente, os dois materiais demonstraram estabilidade elástica e comportamento anisotrópico, com módulos de Young inferiores ao do grafeno, atribuídos à porosidade estrutural. A razão de Poisson elevada, especialmente no PHOTH-G (até 0,96), indica uma capacidade significativa de deformação transversal, reforçando sua viabilidade como material flexível.

Por fim, o estudo da adsorção e mobilidade de íons Li foi conduzido exclusivamente no TODD-G devido à sua rede porosa com cavidades amplas. Os resultados revelaram energias de adsorção estáveis ($\sim -0,64 \text{ eV}$), múltiplos sítios oclusivos preferenciais, e barreiras de migração compatíveis com alótropos já propostos para aplicações em baterias (média de 0,85 eV). Além disso, simulações com múltiplos átomos de Li indicaram deformações estruturais adaptativas que reduzem a barreira de difusão interplanar, demonstrando a capacidade do material de acomodar maior densidade de carga com estabilidade dinâmica preservada.

Em conjunto, estes resultados indicam que, entre os materiais analisados, o TODD-G

reúne características estruturais e funcionais que o qualificam como um candidato robusto para aplicações em armazenamento de energia, particularmente como material anódico em baterias de íons de lítio, ao passo que o PHOTH-G se mostra mais indicado para aplicações optoeletrônicas passivas ou como material estrutural flexível.

Como perspectiva futura, propõe-se expandir a análise dos mecanismos de difusão de íons lítio no TODD-G, com foco em identificar vias preferenciais e barreiras energéticas associadas. Além disso, sugere-se investigar o potencial de aplicação desse material em baterias de cloreto de sódio com eletrólito sólido, ampliando seu escopo como material promissor para tecnologias avançadas de armazenamento de energia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 SYSTÈMES, D. Biovia materials studio. *San Diego*, 2017.
- 2 ANJOS, L. G. *Armazenamento de Energia: Uma Solução para o Futuro Sustentável*. 2023. Disponível em: <<https://welcome.atlasgov.com/blog/esg/armazenamento-de-energia/#:~:text=O%20armazenamento%20de%20energia%20possibilita,fornecimento%20mais%20est%C3%A1vel%20e%20eficiente.>>
- 3 VERA, M. L. et al. Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nature Reviews Earth & Environment*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 3, p. 149–165, 2023.
- 4 ZHU, J. et al. End-of-life or second-life options for retired electric vehicle batteries. *Cell Reports Physical Science*, Elsevier, v. 2, n. 8, 2021.
- 5 RAMASUBRAMANIAN, B. et al. Ten major challenges for sustainable lithium-ion batteries. *Cell Reports Physical Science*, Elsevier, v. 5, n. 6, 2024.
- 6 VARELA, H. et al. Materials for cathodes of secondary lithium batteries. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 25, p. 287–299, 2002.
- 7 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1102896>>.
- 8 GEIM, A. K. Graphene: Status and prospects. *Science*, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1158877>>.
- 9 ENYASHIN, A. N.; IVANOVSKII, A. L. Graphene allotropes. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 248, n. 8, p. 1879–1883, 2011.
- 10 WANG, Z. et al. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 6182–6186, 2015.
- 11 LU, H.; LI, S.-D. Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 23, p. 3677–3680, 2013.
- 12 ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- 13 TERRONES, H. et al. New metallic allotropes of planar and tubular carbon. *Physical review letters*, APS, v. 84, n. 8, p. 1716, 2000.
- 14 BERBER, S.; OSAWA, E.; TOMÁNEK, D. Rigid crystalline phases of polymerized fullerenes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 085417, Aug 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.085417>>.

- 15 WANG, S. et al. Popgraphene: a new 2d planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 16, p. 6815–6821, 2018.
- 16 TROMER, R. M. et al. Mechanical, electronic, and optical properties of 8-16-4 graphyne: A 2d carbon allotrope with dirac cones. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, 2023.
- 17 JÚNIOR, M. P. et al. Irida-graphene: A new 2d carbon allotrope. *FlatChem*, Elsevier, v. 37, p. 100469, 2023.
- 18 FAN, Q. et al. Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope. *Science*, v. 372, n. 6544, p. 852–856, 2021. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.abg4509>>.
- 19 DESYATKIN, V. G. et al. Scalable synthesis and characterization of multilayer γ -graphyne, new carbon crystals with a small direct band gap. *Journal of the American Chemical Society*, v. 144, n. 39, p. 17999–18008, 2022. PMID: 36130080.
- 20 HOU, L. et al. Synthesis of a monolayer fullerene network. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 606, n. 7914, p. 507–510, 2022.
- 21 ZHENG, X. et al. Two-dimensional porous carbon: Synthesis and ion-transport properties. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 27, n. 36, p. 5388–5395, 2015.
- 22 BORCHARDT, L. et al. Toward a molecular design of porous carbon materials. *Materials Today*, Elsevier, v. 20, n. 10, p. 592–610, 2017.
- 23 TAO, Y.; SUI, Z.-Y.; HAN, B.-H. Advanced porous graphene materials: From in-plane pore generation to energy storage applications. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 13, p. 6125–6143, 2020.
- 24 FANG, Y. et al. 2d graphdiyne: an emerging carbon material. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 51, n. 7, p. 2681–2709, 2022.
- 25 ZHANG, L. et al. Controlling the effective surface area and pore size distribution of sp² carbon materials and their impact on the capacitance performance of these materials. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 135, n. 15, p. 5921–5929, 2013.
- 26 MACHA, M. et al. 2d materials as an emerging platform for nanopore-based power generation. *Nature Reviews Materials*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 9, p. 588–605, 2019.
- 27 YAO, L. et al. Scalable 2d hierarchical porous carbon nanosheets for flexible supercapacitors with ultrahigh energy density. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 30, n. 11, p. 1706054, 2018.
- 28 KOCHAEV, A.; KATIN, K.; MASLOV, M. On ionic transport through pores in a borophene–graphene membrane. *Materials Today Chemistry*, Elsevier, v. 30, p. 101512, 2023.

- 29 DOLINA, E. S. et al. Thermal stability and vibrational properties of the 6, 6, 12-graphyne-based isolated molecules and two-dimensional crystal. *Materials*, MDPI, v. 16, n. 5, p. 1964, 2023.
- 30 MORTAZAVI, B. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon and boron nitride holey graphyne monolayers. *Materials*, MDPI, v. 16, n. 20, p. 6642, 2023.
- 31 MORTAZAVI, B. A theoretical investigation of the structural, electronic and mechanical properties of pristine and nitrogen-terminated carbon nanoribbons composed of 4–5–6–8-membered rings. *Journal of Composites Science*, MDPI, v. 7, n. 7, p. 269, 2023.
- 32 YU, Y.-X. Graphenylene: a promising anode material for lithium-ion batteries with high mobility and storage. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 43, p. 13559–13566, 2013.
- 33 KIM, J. et al. Study of li adsorption on graphdiyne using hybrid dft calculations. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 2677–2683, 2018.
- 34 LI, X.; WANG, Q.; JENA, P. ψ -graphene: a new metallic allotrope of planar carbon with potential applications as anode materials for lithium-ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 8, n. 14, p. 3234–3241, 2017.
- 35 WANG, X. et al. Planar net- τ : A new high-performance metallic carbon anode material for lithium-ion batteries. *Carbon*, Elsevier, v. 142, p. 438–444, 2019.
- 36 LI, D. Two-dimensional c 5678: a promising carbon-based high-performance lithium-ion battery anode. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 398–402, 2021.
- 37 ZHANG, Y.-F.; GUO, J. Li-decorated 2d irida-graphene as a potential hydrogen storage material: A dispersion-corrected density functional theory calculations. *International Journal of Hydrogen Energy*, Elsevier, 2023.
- 38 MORTAZAVI, B. et al. Electronic, optical, mechanical and li-ion storage properties of novel benzotrithiophene-based graphdiyne monolayers explored by first principles and machine learning. *Batteries*, MDPI, v. 8, n. 10, p. 194, 2022.
- 39 PENG, Z. et al. Strain engineering of 2d semiconductors and graphene: from strain fields to band-structure tuning and photonic applications. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 190, 2020.
- 40 HEINE, T. Transition metal chalcogenides: ultrathin inorganic materials with tunable electronic properties. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 48, n. 1, p. 65–72, 2015.
- 41 CHAVES, A. et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 1, p. 29, 2020.
- 42 ZENG, Q. et al. Band engineering for novel two-dimensional atomic layers. *Small*, Wiley Online Library, v. 11, n. 16, p. 1868–1884, 2015.

- 43 KULYAMIN, P. A. et al. Electronic and optical characteristics of graphene on the molybdenum ditelluride substrate under the uniform mechanical stress. *Diamond and Related Materials*, Elsevier, p. 110547, 2023.
- 44 FAZZIO, A.; VIANNA, J.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*. LF Editorial, 2004. ISBN 9788588325166. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=vl6MAAAACAAJ>>.
- 45 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, p. 457–484, 1927.
- 46 KAXIRAS, E.; JOANNOPOULOS, J. D. *Quantum Theory of Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2019.
- 47 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 1996.
- 48 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 49 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 50 PEDROZA, A. C. Teoria do funcional da densidade uma possível solução para o problema de muitos elétrons da mecânica quântica. *Physicae Organum - Revista dos Estudantes de Física da UnB*, v. 2, n. 1, mar. 2016. Disponível em: <<https://periodicos.unb.br/index.php/physicae/article/view/13350>>.
- 51 KRUKAU, A. V. et al. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 125, n. 22, 2006.
- 52 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, APS, v. 80, n. 4, p. 891, 1998.
- 53 HARRIS, J.; JONES, R. The surface energy of a bounded electron gas. *Journal of Physics F: Metal Physics*, IOP Publishing, v. 4, n. 8, p. 1170, 1974.
- 54 KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 80, n. 1, p. 3–60, 2008.
- 55 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, 2010.
- 56 BARONI, S. et al. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, APS, v. 73, n. 2, p. 515, 2001.
- 57 MEUNIER, M.; ROBERTSON, S. *Materials studio 20th anniversary*. [S.l.]: Taylor & Francis, 2021. 537–539 p.
- 58 PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.

- 59 CLARK, S. J. et al. First principles methods using castep. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005.
- 60 ENYASHIN, A. N.; IVANOVSKII, A. L. Graphene allotropes. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 248, n. 8, p. 1879–1883, 2011.
- 61 HEIMANN, R. B.; EVSVUKOV, S. E.; KOGA, Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, v. 35, p. 1654–1658, 1997. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:95823356>>.
- 62 ANEES, P.; VALSAKUMAR, M.; PANIGRAHI, B. Temperature dependent phonon frequency shift and structural stability of free-standing graphene: a spectral energy density analysis. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 2, n. 3, p. 035014, 2015.
- 63 DIERY, W.; MOUJAES, E. A.; NUNES, R. Nature of localized phonon modes of tilt grain boundaries in graphene. *Carbon*, Elsevier, v. 140, p. 250–258, 2018.
- 64 WANG, B. et al. Auxetic b4n monolayer: A promising 2d material with in-plane negative poisson's ratio and large anisotropic mechanics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 36, p. 33231–33237, 2019.
- 65 ZHAO, Y. et al. A new anisotropic dirac cone material: A b2s honeycomb monolayer. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 9, n. 7, p. 1815–1820, 2018.
- 66 MOUHAT, F.; COUDERT, F. m. c.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 90, p. 224104, Dec 2014. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.224104>>.
- 67 YING, Y. et al. Theoretical investigation of monolayer rhetecl semiconductors as photocatalysts for water splitting. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 1, p. 639–646, 2020.
- 68 LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- 69 POLITANO, A.; CHIARELLO, G. Probing the young's modulus and poisson's ratio in graphene/metal interfaces and graphite: a comparative study. *Nano Research*, Springer, v. 8, p. 1847–1856, 2015.
- 70 ZHANG, X. et al. 2d materials beyond graphene for high-performance energy storage applications. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 6, n. 23, p. 1600671, 2016.
- 71 KUMAR, R. et al. Recent advances in the synthesis and modification of carbon-based 2d materials for application in energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 67, p. 115–157, 2018.
- 72 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 132, n. 15, 2010.

- 73 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011.
- 74 ČERNÝ, V. Thermodynamical approach to the traveling salesman problem: An efficient simulation algorithm. *Journal of optimization theory and applications*, Springer, v. 45, p. 41–51, 1985.
- 75 KIRKPATRICK, S.; JR, C. D. G.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *science*, American association for the advancement of science, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.
- 76 FERGUSON, D.; SEARLES, D. J.; HANKEL, M. Biphenylene and phagraphene as lithium ion battery anode materials. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 9, n. 24, p. 20577–20584, 2017.
- 77 LI, D. Two-dimensional c 5678: a promising carbon-based high-performance lithium-ion battery anode. *Materials Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 398–402, 2021.
- 78 CLARK, S. J. et al. First principles methods using castep. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, De Gruyter Oldenbourg, v. 220, n. 5-6, p. 567–570, 2005.
- 79 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- 80 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003.
- 81 ZUO, L.; HUMBERT, M.; ESLING, C. Elastic properties of polycrystals in the voigt-reuss-hill approximation. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 25, n. 6, p. 751–755, 1992.
- 82 CHUNG, D.; BUESSEM, W. The voigt-reuss-hill approximation and elastic moduli of polycrystalline mgo, caf₂, β -zns, znse, and cdte. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 38, n. 6, p. 2535–2540, 1967.
- 83 NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 1, p. 511–519, 1984.
- 84 SANGIOVANNI, D. G.; GUEORGUIEV, G.; KAKANAKOVA-GEORGIEVA, A. Ab initio molecular dynamics of atomic-scale surface reactions: Insights into metal organic chemical vapor deposition of aln on graphene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 26, p. 17751–17761, 2018.
- 85 LUNDGREN, C.; KAKANAKOVA-GEORGIEVA, A.; GUEORGUIEV, G. K. A perspective on thermal stability and mechanical properties of 2d indium bismide from ab initio molecular dynamics. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 33, n. 33, p. 335706, 2022.

- 86 GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.
- 87 LIMA, K. L.; JUNIOR, L. R. A dft study on the mechanical, electronic, thermodynamic, and optical properties of gan and aln counterparts of biphenylene network. *Materials Today Communications*, Elsevier, v. 37, p. 107183, 2023.
- 88 KIRKPATRICK, S.; JR, C. D. G.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *science*, American association for the advancement of science, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983.
- 89 MILLS, G.; JÓNSSON, H.; SCHENTER, G. K. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surface Science*, Elsevier, v. 324, n. 2-3, p. 305–337, 1995.
- 90 HENKELMAN, G.; UBERUAGA, B. P.; JÓNSSON, H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 113, n. 22, p. 9901–9904, 2000.

APÊNDICE

A PARÂMETROS DAS SIMULAÇÕES

A.1 METODOLOGIA

O código CASTEP [78], implementado no software Biovia Materials Studio [1], foi utilizado para realizar as simulações baseadas em DFT e dinâmica molecular ab initio (AIMD), com foco na investigação das propriedades termomecânicas e optoeletrônicas do TODD-G e PHOTH-G. A aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi empregada para tratar os funcionais de troca e correlação. Especificamente, utilizamos os funcionais de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [79] e o híbrido de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [80]. Para descrever as interações entre os elétrons nucleares, foram utilizados pseudopotenciais norm-conservadores disponíveis no CASTEP.

Foi adotado uma energia de corte de 700 eV e um critério de convergência de $1,0 \times 10^{-6}$ eV para o ciclo de autoconsistência eletrônica. Durante a relaxação da rede do TODD-G e PHOTH-G, a força sobre cada átomo foi mantida abaixo de $1,0 \times 10^{-3}$ eV/Å. O procedimento de otimização considerou um vetor de rede fixo na direção z, utilizando uma malha de pontos-k de $10 \times 10 \times 1$. Os cálculos eletrônicos e ópticos empregaram uma malha de $15 \times 15 \times 1$ para GGA/PBE e $6 \times 6 \times 1$ para HSE06. As análises de densidade de estados projetada (PDOS) com HSE06 utilizaram uma malha de $25 \times 25 \times 1$.

As propriedades elásticas mostradas na Figura 3.7 e na tabela 3.2 foram determinadas utilizando o método GGA/PBE. Uma região de vácuo de 15 Å foi adicionada para evitar interações indesejadas entre as imagens periódicas. Para explorar a anisotropia mecânica do material, avaliamos o módulo de Young $Y(\theta)$ e o coeficiente de Poisson $\nu(\theta)$ sob aplicação de tensão no plano xy [64, 65]:

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11} \sin^4 \theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{22} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta + C_{22} \cos^4 \theta} \quad (\text{A.1})$$

e

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}(\cos^4 \theta + \sin^4 \theta) - \left(C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta}{C_{11} \sin^4 \theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12} \right) \cos^2 \theta \sin^2 \theta + C_{22} \cos^2 \theta}. \quad (\text{A.2})$$

A energia de coesão (E_{coe}) dos materiais 2D investigados foi calculada como:

$$E_{\text{coe}} = \frac{1}{N} (E_{\text{Folha}} - N \cdot E_{\text{Átomo}}), \quad (\text{A.3})$$

com N referente a quantidade de átomos da estrutura.

As características fonônicas foram analisadas por meio do método de resposta linear com espaçamento de grade de 0,05 Å, garantindo convergência com uma tolerância de 10^{-5} eV/Å². As propriedades mecânicas foram analisadas utilizando uma abordagem tensão-deformação baseada no método de Voigt-Reuss-Hill [81, 82]. Testes de estabilidade via simulações AIMD foram realizados em uma supercélula $2 \times 2 \times 1$ com 56 átomos para o TODD-G e uma supercélula $4 \times 2 \times 1$ com 80 átomos para o PHOTH-G, usando passo de tempo fixo de 1,0 fs ao longo de 5,0 ps. O controle de temperatura foi realizado com o termostato de Nosé-Hoover [83], conforme aplicado em outros estudos AIMD [84, 85]. Nos casos envolvendo TODD-G/Li, correções de dispersão de van der Waals (vdW) foram incorporadas usando o esquema de Grimme [86].

Para explorar as propriedades ópticas do TODD-G e PHOTH-G, um campo elétrico externo de 1,0 V/Å foi aplicado nas direções x, y e z. As propriedades ópticas foram derivadas utilizando a constante dielétrica complexa $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, onde ϵ_1 e ϵ_2 representam, respectivamente, as componentes real e imaginária. Essa análise seguiu a metodologia descrita na referência [87].

A investigação da adsorção e mobilidade de átomos de lítio na superfície do TODD-G foi realizada por meio de uma abordagem multitécnica, integrando cálculos baseados em teoria do funcional da densidade (DFT), simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), amostragem de sítios com o método de Monte Carlo desacoplado (UMC), e o método do caminho de reação nudged elastic band (NEB).

A identificação dos sítios preferenciais de adsorção foi realizada com o auxílio do módulo Adsorption Locator do pacote Materials Studio. Utilizou-se a abordagem de Monte Carlo desacoplado (UMC – Uncoupled Monte Carlo), que consiste em amostrar diversas posições iniciais para o adátomo de Li sobre a superfície do TODD-G. O espaço amostral foi explorado por meio de deslocamentos aleatórios do átomo de lítio paralela e perpendicularmente ao plano do material. As configurações geradas foram avaliadas energeticamente após relaxações estruturais locais. A escolha da conformação de menor energia foi facilitada pela técnica de recozimento simulado (Simulated Annealing) com o algoritmo de Metropolis determinando a probabilidade de aceitação de cada configuração [88].

A estabilidade térmica das configurações adsorvidas foi investigada por meio de simulações de dinâmica molecular *ab initio* (AIMD), utilizando o ensemble NVT com termostato de Nosé-Hoover [83]. Os cálculos foram realizados com base na DFT usando o funcional

de troca e correlação de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) dentro da aproximação GGA [79]. Correções de dispersão do tipo van der Waals foram incluídas com o método DFT-D3 de Grimme [72, 73]. As simulações foram conduzidas com um passo de integração de 1 fs e duração total de 5 ps, permitindo acompanhar a mobilidade térmica do Li sobre a superfície em temperatura ambiente.

A energia de adsorção foi avaliada com a seguinte equação:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{sistema}} - E_{\text{TODD-G}} - N E_{\text{Li}}, \quad (\text{A.4})$$

em que: E_{sistema} é a energia total do sistema contendo o átomo de Li adsorvido; $E_{\text{TODD-G}}$ é a energia do TODD-G isolado; E_{Li} é a energia por átomo de lítio na fase bulk metálica; N é o número de átomos de lítio adsorvidos.

As barreiras energéticas de migração do Li entre diferentes sítios foram determinadas pelo método Nudged Elastic Band (NEB) [89, 90], que permite traçar o caminho de energia mínima (MEP) entre dois estados estáveis (mínimos locais de energia). As configurações iniciais e finais foram conectadas por uma cadeia de imagens intermediárias, otimizadas com forças projetadas ortogonalmente à coordenada de reação. As barreiras de energia ao longo da coordenada de reação R foram obtidas resolvendo a equação de energia potencial:

$$E(R) = \max [E_i(R)], \quad (\text{A.5})$$

onde $E_i(R)$ representa a energia da i -ésima imagem intermediária no caminho de difusão. Foram avaliados quatro caminhos principais de difusão: Caminho 1: anel 12 $\rightarrow$ anel 12; Caminho 2: anel 12 $\rightarrow$ anel 10; Caminho 3: anel 12 $\rightarrow$ anel 8; Caminho 4: anel 8 $\rightarrow$ anel 10. Em cada caso, foram utilizadas de 5 a 7 imagens intermediárias, com convergência de forças inferior a 0,02 eV/Å. A análise resultante permitiu estimar as barreiras de ativação associadas à migração superficial do Li.

A.2 ESTRUTURA CRISTALINA DOS MATERIAIS NO FORMATO POS-CAR

A.2.1 TODD-G

```

TODD-G
1.0
7.0317997932 0.0000000000 0.0000000000
0.0000000000 6.5455999374 0.0000000000
0.0000000000 0.0000000000 15.0000000000

```

C

14

Direct

0.402690000 0.249710000 0.495260000
0.750820000 0.395620000 0.495260000
0.214660000 0.179430000 0.495260000
0.597310000 0.750290000 0.495260000
0.249180000 0.604380000 0.495260000
0.785340000 0.820570000 0.495260000
0.597310000 0.249710000 0.495260000
0.249180000 0.395620000 0.495260000
0.785340000 0.179430000 0.495260000
0.402690000 0.750290000 0.495260000
0.750820000 0.604380000 0.495260000
0.214660000 0.820570000 0.495260000
0.104400000 0.000000000 0.495260000
0.895600000 0.000000000 0.495260000

A.2.2 PHOTH-G

PHOTH-G

1.0000000000000000
3.9503715560027870 0.0000019612863896 0.0000000000000000
0.0000018374435413 7.0696479447369436 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 15.0000000000000000

C

10

Direct

0.2146993584411163 0.2254653906125199 0.4893064515097407
0.3530356369197563 0.4133910495534181 0.4894162728509741
0.2008710160437630 0.5868241037703399 0.4894953094008017
0.2210970439221072 0.7930320416716938 0.4894307540390699
0.8398954590640173 0.2254569582666264 0.4892952716657604
0.7015796618084025 0.4133799760819841 0.4894012584218572
0.5272873006441046 0.1060481291208148 0.4892560390990610
0.8537619777740773 0.5868084174162007 0.4895041149682839
0.8334628551515166 0.7930210760423790 0.4894288502284425
0.5272796902311327 0.9039028574640113 0.4893356778160083

