



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

FABRÍCIO MORAIS DE VASCONCELOS

PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS CARBONOSOS COM HIBRIDIZAÇÃO
MISTA $SP^2 - SP^3$

FORTALEZA

2020

FABRÍCIO MORAIS DE VASCONCELOS

PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS CARBONOSOS COM HIBRIDIZAÇÃO MISTA

$SP^2 - SP^3$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- V45p Vasconcelos, Fabricio Morais de.
Propriedades físicas de sistemas carbonosos com hibridização mista sp² - sp³ / Fabricio Morais de Vasconcelos. – 2020.
129 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.
Coorientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.
1. Grafeno. 2. Semicondutores. 3. Tetragrafeno. 4. Nanofitas de Tetragrafeno. 5. Nanotubos de Tetragrafeno. I. Título.

CDD 530

FABRÍCIO MORAIS DE VASCONCELOS

PROPRIEDADES FÍSICAS DE SISTEMAS CARBONOSOS COM HIBRIDIZAÇÃO MISTA

$SP^2 - SP^3$

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 29 de Outubro de 2020

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Vincent Meunier
Rensselaer Polytechnic Institute (RPI)

Prof. Dr. Eduardo Cruz Silva
GlobalFoundries Inc (GF)

Prof. Dr. Jordan Del Nero
Universidade Federal do Pará (UFPA)

Prof. Dr. Andrey Chaves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza
Filho (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão (Orientador)
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

"À minha vó, Tereza de Jesus Sousa (in memoriam), e aos meus pais, Paulo Pereira de Vasconcelos e Maria José Morais de Vasconcelos, pelo amor, carinho, respeito, incentivo, compreensão e por todos os esforços que dedicaram no curso da minha vida."

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e por tudo que ele me ajudou a realizar, pela força nos momentos difíceis e por sempre me mostrar o que importa na vida.

Gostaria de agradecer à minha família pelo apoio. Aos meus pais, Paulo Pereira de Vasconcelos e Maria José Morais de Vasconcelos, os meus irmãos, Patrícia e Patrício, e os meus sobrinhos, Rafaela e Arthur, por estarem sempre me motivando e sendo o alicerce nos momentos mais difíceis.

Agradeço muito ao meu orientador professor Eduardo Costa Girão por ter aceitado o desafio de me orientar e confiar em mim ao longo de todos esses anos, que se iniciou ainda na graduação e se estendeu até o doutorado, rendendo bons trabalhos, boas pesquisas e boas discussões. Obrigado por estar sempre presente com paciência, dedicação e por me apresentar bons projetos para trabalhar. Obrigado pela motivação e pelo direcionamento mostrando o que eu poderia fazer. Obrigado por me apresentar e conversar sobre a vida acadêmica ao longo desses anos. Algumas pessoas têm sorte de ter um bom orientador como pesquisador, alguns têm sorte de ter um bom orientador como pessoa. Tive sorte por ter os dois!

Gostaria de agradecer ao professor Vincent Meunier por toda sua colaboração em vários projetos de pesquisa realizados ao longo da minha trajetória acadêmica, pelas revisões dos nossos artigos científicos, pelos valiosos apontamentos e direcionamentos feitos em diversos trabalhos que eu estive envolvido. Isso contribuiu significativamente para o meu crescimento e para este resultado final!

Gostaria de agradecer ao professor Antônio Gomes Souza Filho pela sua colaboração com a pesquisa, pelos comentários referentes aos nossos resultados e por me fornecer total suporte no decorrer desses anos. A sua atenção, o seu apoio e o seu cuidado foi de fundamental importância para a realização desta tese!

Gostaria de agradecer ao professor José Pimentel de Lima por todos os ensinamentos repassados com maestria e profundidade e pela dedicação com os seus alunos. Talvez não chegasse aqui sem ter tido professor igual a você!

Agradeço a Deylane Cristiane Sousa Pereira pelo apoio, compreensão e incentivo.

Agradeço aos meus amigos, Dayvison Weber Maia e Anderson Gomes Vieira, pela forte amizade ao longo de nossa carreira acadêmica. "Há amigos que são mais chegados do que irmãos"(Provérbios 18.24). Vocês são um exemplo disso!

Gostaria de agradecer à Paloma Vieira da Silva pelo convívio em Fortaleza, pela

amizade ao longo de nossa carreira acadêmica, pelo suporte, pelo apoio e pelas discussões da pesquisa e das disciplinas.

Agradeço aos demais colegas do grupo (GNC): Aldilene Souza, Thaina Oliveira, Alexandro Nascimento, Fábio Nascimento, Dayvid Miranda e Mario Santos que contribuíram com valiosas discussões ao longo da tese.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Portanto, gostaria de agradecer pelo suporte financeiro fornecido pela agência de fomento CAPES. O programa PROCAD/CAPES - 2013 pela mobilidade acadêmica entre a Universidade Federal do Ceará (UFC) e a Universidade Federal do Piauí (UFPI). Gostaria de agradecer também o suporte computacional do Laboratório de Simulação Computacional Cajuína (LSCC) na Universidade Federal do Piauí para a realização dos cálculos computacionais realizados neste doutorado.

RESUMO

A busca por modificações físicas e químicas do grafeno, com o intuito de ajustar suas propriedades eletrônicas, tem estimulado o estudo de novas formas alotrópicas de carbono, incluindo exemplos com hibridizações sp , sp^2 ou sp^3 . Recentemente, diversos alótropos de carbono apresentando combinações de diferentes hibridizações foram propostos e investigados. Neste estudo, nós propomos uma nova classe de nanoestruturas de carbono *quasi*-2D com hibridização mista $sp^2 - sp^3$. Essa classe de alótropos contém anéis hexagonais e quadrados, exibindo comportamentos metálicos ou semicondutores dependendo dos parâmetros estruturais que definem a estrutura. A chave para a manipulação das propriedades físicas desses sistemas é a extensão da sua seção gráfica. Ao variarmos o tamanho desse setor, surgem propriedades notáveis, como cones de Dirac que são permitidos pelo acoplamento entre os diferentes setores tipo grafeno do sistema, mediado por átomos de carbono tetra-coordenados. Como largamente relatado na literatura, sistemas *quasi*-1D baseados no carbono podem apresentar propriedades significativamente diferentes do correspondente sistema *bulk*. Motivados por esse fato, nós também investigamos as propriedades eletrônicas das nanofitas baseadas nesses sistemas de hibridização mista por métodos teóricos. Mostramos como a estrutura eletrônica dessas nanofitas depende da quiralidade, largura e dos detalhes da reconstrução das bordas. Além disso, prevemos a existência de diferentes estados de hibridização nas bordas, a modulação do *gap* de energia e o surgimento de estados de polarização de *spin*, demonstrando um conjunto de comportamentos eletrônicos versáteis. Tais resultados sugerem que essas nanofitas podem ser protótipos para futuras aplicações em nanoeletrônica. Também investigamos, por meio de cálculos teóricos, as propriedades eletrônicas de duas classes de nanotubos baseados neste novo alótropo 2D. Mostramos que todos os tubos são semicondutores e que a modulação do *gap* de energia pode ser obtida variando o diâmetro dos mesmos. Através das propriedades fundamentais, apontamos aspectos que sugerem a viabilidade experimental dos sistemas estudados.

Palavras-chave: Grafeno. Semicondutores. Tetragrafeno. Nanofitas de Tetragrafeno. Nanotubos de Tetragrafeno.

ABSTRACT

The search for physical and chemical modifications of graphene, in order to tune its electronic properties, stimulated the study of new allotropic forms of carbon with sp , sp^2 or sp^3 hybridizations. Recently, several carbon allotropes showing combinations of different hybridizations have been proposed and investigated. In this study, we propose a new class of *quasi-2D* carbon nanostructures with mixed $sp^2 - sp^3$ hybridization. This class of allotropes contains hexagonal and square rings, exhibiting metallic or semiconductor behaviors depending on the structural parameters that define the structure. The key to manipulate their physical properties is the extension of their graphitic section. As we vary this characteristic, remarkable properties emerge, such as Dirac cones that are allowed by the coupling between the different graphene-like sectors of the system, as mediated by tetra-coordinated carbon atoms. As widely reported in the literature, carbon-based *quasi-1D* systems can have properties notably different from the corresponding *bulk* system. Motivated by this fact, we by using theoretical methods investigated the electronic properties of nanoribbons base on these system with mixed hibridizations. We show how the electronic structure of these nanoribbons depend on the chirality, width and details of edge reconstruction. In addition, we predict the existence of different hybridization states at the edges, the modulation of the gap energy and the appearance of spin polarized states, demonstrating a set of versatile electronic behaviors. Our results suggest that these ribbons can be prototypes for future applications in nanoelectronics. We have also investigated, through theoretical calculations, the electronic properties of two classes of corresponding nanotubes. We show that all systems are semiconductors and that gap energy modulation can be obtained by varying the diameter of the nanotubes. Through fundamental properties, we point out aspects that suggest the experimental viability of the studied systems.

Keywords: Graphene. Semiconductors. Tetragraphene. Tetragraphene Nanoribbons. Tetragraphene Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Estrutura do grafeno vista como base de outras formas gráficas. Empacotadas em esferas (0D), enrolada em nanotubos (1D) ou empilhada em grafite (3D). Fonte: (40).</p>	22
<p>Figura 2 – Ilustração das folhas de <i>Haeckelites</i> constituídas de células unitárias: (a) retangulares ($R_{5,7}$); (b) hexagonais ($H_{5,6,7}$), e (c) oblíquas ($O_{5,6,7}$). Nanotubos de <i>Haeckelites</i> de diâmetros similares construídos a partir dos três tipos de folhas: (d) $R_{5,7}$ (6,0); (e) $H_{5,6,7}$ (6,0), e (f) $O_{5,6,7}$ (0,8). Os sub-índices (5,6,7) das estruturas acima indicam a presença de anéis pentagonais, hexagonais e heptagonais, respectivamente. Fonte: (43).</p>	23
<p>Figura 3 – Esquema da síntese das nanofitas de alótropos de carbono 2D não benzoidais e imagens de AFM (do inglês <i>Atomic Force Microscope</i>) do tetra-penta-hepta (TPH)-grafeno. Adaptada de (56).</p>	24
<p>Figura 4 – (a) Ilustração de uma folha de tetragrafeno ($TG - 2 - odd$) com os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede direta, as direções cristalográficas representadas pelos vetores \vec{D}_1 e \vec{D}_2 e os vetores \vec{C}_h e \vec{T}, que são os vetores quiral e translacional dos nanotubos. (b) As seis famílias de nanofitas de tetragrafeno propostas neste trabalho com suas células unitárias destacadas por caixas pontilhadas em vermelho. (c) As estruturas atômicas dos nanotubos <i>armchair</i> (5,5) e <i>zigzag</i> (4,-4).</p>	25
<p>Figura 5 – Ilustração dos orbitais híbridos no carbono. (a) Orbitais sp, (b) Orbitais sp^2 e (c) Orbitais sp^3. Fonte: (61).</p>	28
<p>Figura 6 – Alguns alótropos de carbono. (a) Grafite, (b) Fulereño (C_{60}), (c) Nanotubo e (d) Diamante.</p>	29
<p>Figura 7 – Ilustração de uma folha de grafeno ideal (infinita em duas direções). Esta estrutura pode ser vista como um arranjo de anéis hexagonais de átomos de carbono.</p>	30

Figura 8 – (a) Arranjo estrutural do grafeno feito de duas redes triangulares A e B interpenetradas. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da rede direta e δ_i , $i = 1, 2, 3$ são os vetores que localizam os vizinhos mais próximos de um átomo da rede B. (b) Representação da primeira zona de Brillouin do grafeno. \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca, sendo Γ , M e K os pontos de alta simetria para o espaço recíproco. Adaptada de (73).	31
Figura 9 – Estrutura eletrônica do grafeno. A figura à esquerda representa as bandas de valência e condução ao longo da zona de Brillouin (em unidades de t , com $t = 2,7$ eV e $t' = -0.2t$). A figura à direita representa as bandas de energia perto de um dos cones de Dirac. Fonte: (73).	33
Figura 10 – Ilustração do corte de uma folha de grafeno para gerar nanofitas. (a) Nanofita <i>armchair</i> e (b) Nanofita <i>zigzag</i>	33
Figura 11 – Fabricação de nanofitas de grafeno com alta precisão. (a) Imagem de STM de uma nanofita de grafeno <i>armchair</i> de 5nm de largura e (b) Imagem de STM de uma nanofita de grafeno <i>zigzag</i> de 6,5nm de largura. Fonte: (78).	34
Figura 12 – Variação dos <i>gaps</i> de energia (Δ_a) das três famílias de nanofitas com bordas <i>armchair</i> $3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$ como função da largura (W_a). Adaptado de (34).	35
Figura 13 – Ilustração de nanofitas de grafeno <i>zigzag</i> em seus diferentes estados de polarização de <i>spin</i> . (a) Estado sem polarização de <i>spin</i> , (b) estado ferromagnético e c) estado anti-ferromagnético. As setas para cima (azul) correspondem a átomos com polarização de <i>spin</i> -UP e as setas para baixo (vermelha) correspondem a <i>spin</i> -DW. É considerado implicitamente que os átomos da borda são saturados com átomos de hidrogênio.	35
Figura 14 – Estrutura de bandas de uma GNR de borda <i>zigzag</i> . (a) Estado não polarizado, (b) estado anti-ferromagnético e (c) estado ferromagnético. As bandas representadas por linhas pretas sólidas correspondem aos estados com <i>spin</i> -UP e as bandas representadas por linhas vermelhas pontilhadas identificam os estados com <i>spin</i> -DW, obtidas por meio de cálculos <i>tight-binding</i>	36

Figura 15 – Uma ilustração para descrever a construção conceitual de um CNT a partir do grafeno. (a) Envolvendo ou dobrando a linha tracejada contendo os pontos A e C para a linha tracejada contendo os pontos B e D resulta no nanotubo de carbono <i>armchair</i> (3, 3). (b) Ilustração de um nanotubo <i>armchair</i> (3,3). Fonte: (81).	37
Figura 16 – Estrutura eletrônica dos nanotubos (a) (5,5), (b) (9,0) e (c) (8,2) obtidas através do método <i>zone folding</i> aplicado aos resultados calculados via método <i>tight binding</i> , respectivamente. O parâmetro de <i>hopping</i> de primeiros vizinhos utilizado foi $t = 2,9$ eV e a energia de Fermi está localizada em 0 eV. Adaptada de (82).	40
Figura 17 – (a) Arranjo estrutural de uma folha de <i>pentaheptite</i> junto com a célula unitária, os vetores de rede e os comprimentos de ligação. (b) Estrutura eletrônica e densidade de estados do sistema. A linha tracejada representa a Energia de Fermi, E_F , e as bandas são plotadas ao longo das linhas de alta simetria da zona de Brillouin, demonstrada acima. Fonte: (41).	41
Figura 18 – (a) Estrutura 2D do <i>Graphenylene</i> . (b) Estrutura eletrônica com o <i>gap</i> de energia de 0,025 eV, localizado no ponto K. Adaptado de (84).	41
Figura 19 – Estrutura do grafeno e da carбина que formam os grafinos e grafidinos. Os sistemas com hibridização mista ($sp - sp^2$) são formados por uma mistura de dois alótropos de carbono com hibridizações sp e sp^2 . Adaptada de (90).	42
Figura 20 – Ilustração estrutural de diferentes tipos de grafinos. (a) α -grafino, (b) β -grafino e (c) γ -grafino. As linhas pontilhadas vermelhas mostram a célula unitária de cada sistema. Adaptada de (91).	43
Figura 21 – (a) Ilustração do pentagrafeno (vista superior e lateral) com a célula unitária delimitada pelas linhas pontilhadas vermelhas e a espessura representada em azul. (b) Estrutura eletrônica do pentagrafeno com o nível de Fermi em $E = 0,0$ eV. Adaptada de (51).	44
Figura 22 – (a) Estrutura do pentagrafeno, com \vec{D}_1 e \vec{D}_2 determinando as orientações cristalográficas dos cortes. As quatro nanofitas, com diferentes configurações de borda, são (b) ZZ (<i>zigzag-zigzag</i>), (c) ZA (<i>zigzag-armchair</i>), (d) AA (<i>armchair-armchair</i>), para os cortes ao longo da direção \vec{D}_1 e (e) SS (corte ao longo da direção \vec{D}_2). Fonte: (100).	44

Figura 23 – (a) Ilustração do penta-hexa-grafeno (PH-grafeno). A região cercada por linhas pontilhadas em azul indica a célula primitiva. (b) Estrutura eletrônica e DOS do PH-grafeno. LDOS para as duas bandas com cones de Dirac na vizinhança do nível de Fermi e distribuição parcial da densidade de carga para todo o intervalo de energia. Adaptada de (101).	45
Figura 24 – (a) Ilustração do C568. A região delimitada por linhas tracejadas em vermelho indica a célula primitiva. (b) Estrutura eletrônica do sistema C568 com a PDOS para os átomos sp^2 e sp^3 e a LDOS para o CBM e o VBM. Aqui, a linha vermelha pontilhada representa o nível de Fermi. Adaptada de (102). .	45
Figura 25 – (a) Ilustração da construção do tetrahexacarbono a partir de pentagrafeno. Visão superior do pentagrafeno com célula unitária quadrada composta por 12 átomos marcados com linhas pontilhadas em vermelho. Os vetores da rede a_1 e a_2 são marcados com setas vermelhas sólidas. As esferas de cor azul e cinza representam átomos de carbono com hibridizações sp^2 (C1) e sp^3 (C2). A vista lateral da folha também é mostrada. (b) A estrutura eletrônica do tetrahexacarbono com o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) destacados no gráfico. Adaptada de (103). . .	46
Figura 26 – Representação esquemática das perspectivas <i>bottom-up</i> e <i>top-down</i> . Adaptada de (108).	47
Figura 27 – Ilustração da técnica <i>top-down</i> de exfoliação do carbono T12 para a obtenção do pentagrafeno. Adaptada de (51).	48
Figura 28 – Esquema de síntese das nanofitas de alótropos de carbono bi-dimensionais não benzoidais. Adaptada de (56).	48
Figura 29 – Convergência da energia total do diamante e cobre (FCC) para os pseudopotenciais de Troullier-Martins comparados com os de Kerker, Hamann (HSC) e Vanderbilt, com ondas planas. Adaptada de (138).	65
Figura 30 – Folha de tetragrafeno (estrutura TG-2- <i>odd</i>) vista de cima e da lateral. Os átomos no plano acima (abaixo) [centro] são representados na cor verde (vermelho) [cinza]. Os parâmetros geométricos δ , a , b e c são ilustrados no lado direito, representando a espessura, a distância entre dois átomos sp^2 vizinhos, a distância entre dois átomos sp^3 de linhas de quadrados vizinhas e a distância entre dois átomos sp^3 seguidos dentro da mesma linha, respectivamente. . .	70

Figura 31 – (a) Folha de tetragrafeno para o caso TG-2- <i>even</i> vista de cima. (b) Ilustrações das zonas de Brillouin e dos pontos especiais para os sistemas TG-2- <i>odd</i> e TG-2- <i>even</i> . (c) Estruturas atômicas dos sistemas TG-4- <i>even</i> , TG-4- <i>odd</i> e TG-5, com suas células unitárias destacadas em azul e o número n de linhas zigzag destacadas em amarelo. (d) Ilustração das zonas de Brillouin de todos os sistemas estudados.	72
Figura 32 – Célula de Wigner-Seitz para a estrutura TG – 2 – <i>odd</i> . Um hexágono deformado com quatro lados iguais e dois lados com comprimento diferente. . . .	73
Figura 33 – Configurações atômicas das super-células (vistas superior e lateral) dos TGs. TG – 2 – <i>odd</i> em (a) e (b), no início e no final da dinâmica molecular durante 3ps à temperatura ambiente (300K), respectivamente. O sistema TG – 2 – <i>even</i> em (c) e (d), no início e no final da dinâmica molecular de 3ps à temperatura ambiente (300K), respectivamente. O caso TG – 3 em (e) e (f), no início e no final da dinâmica molecular de 3ps à temperatura ambiente (300K), respectivamente.	76
Figura 34 – (a) Bandas de valência e condução para o sistema TG – 2 – <i>odd</i> sobre toda a zona de Brillouin (<i>plots</i> de superfície e cor). (b) Estrutura eletrônica ao longo dos caminhos especiais e contribuições da PDOS para átomos de carbono com hibridizações sp^3 (linha azul) e sp^γ (linha verde) juntamente com a DOS total (linha preta). (c) LDOS para os picos I, II e III indicados na PDOS. . . .	79
Figura 35 – (a) Bandas de valência e de condução para o sistema TG – 2 – <i>even</i> em toda a zona de Brillouin (<i>plots</i> de superfície e cor). (b) Estrutura eletrônica ao longo dos caminhos especiais e contribuições da PDOS para átomos de carbono com hibridizações sp^3 (linha azul) e sp^γ (linha verde) juntamente com a DOS total (linha preta). (c) LDOS para os picos I, II e III indicados na PDOS. . . .	80
Figura 36 – Estrutura eletrônica ao longo das linhas especiais, e bandas de valência e de condução em toda a zona de Brillouin (<i>plots</i> de superfície e cor) para os sistemas TG – 3 (a), TG – 4 – <i>odd</i> (b) e TG – 4 – <i>even</i> (c). LDOS para os sistemas TG – 4 – <i>odd</i> (d) e TG – 4 – <i>even</i> (e) no nível de Fermi.	81
Figura 37 – Estrutura eletrônica, ao longo dos caminhos especiais da BZ, para TG – 6 – <i>odd</i> , TG – 6 – <i>even</i> , TG – 8 – <i>odd</i> , TG – 8 – <i>even</i> , TG – 5, TG – 7 e TG – 9.	83

Figura 38 – Estrutura eletrônica ao longo das linhas de alta simetria, para os sistemas $HTG-2-odd$, $HTG-2-even$ e $HTG-3$	84
Figura 39 – Estrutura eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da BZ, juntamente com as bandas de valência e de condução sobre toda a BZ, para $HTG-4-odd$ e $HTG-4-even$	85
Figura 40 – Estrutura eletrônica ao longo dos caminhos de alta simetria da BZ, para $HTG-6-odd$, $HTG-6-even$, $HTG-8-odd$, $HTG-8-even$, $HTG-5$, $HTG-7$ e $HTG-9$	86
Figura 41 – Configurações atômicas das super-células (vistas superior e lateral) dos $HTGs$. $HTG-2-odd$ em (a) e (b), no início e no final da dinâmica molecular após $3ps$ à temperatura ambiente (300 K), respectivamente. O sistema $HTG-2-even$ em (c) e (d), no início e no final da dinâmica molecular de $3ps$ à temperatura ambiente (300 K), respectivamente. O caso $HTG-3$ em (e) e (f), no início e no final da dinâmica molecular de $3ps$ à temperatura ambiente (300 K), respectivamente.	88
Figura 42 – (a) Estrutura do $TG-2-odd$, com \vec{D}_1 e \vec{D}_2 indicando as orientações de corte <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> , respectivamente. As seis famílias de TGNRs, com diferentes configurações de borda, são indicadas como (b) AH-TGNR, (c) AS1-TGNR, (d) AS2-TGNR, (e) ZS-TGNR, (f) ZH1-TGNR e (g) ZH2-TGNR. Os retângulos tracejados vermelhos indicam uma célula unitária para cada TGNR. As esferas pretas e azuis representam átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.	90
Figura 43 – Vistas superior e lateral das estruturas atômicas otimizadas dos sistemas (a) 7-AH-TGNR, (b) 7-AS1-TGNR, (c) 7-AS2-TGNR, (d) 7-ZS-TGNR, (e) 7-ZH1-TGNR e (f) 7-ZH2-TGNR.	92
Figura 44 – Ilustração de uma operação de simetria de <i>glide plane</i> para a nanofita 7-AH-TGNR.	92
Figura 45 – Estrutura eletrônica das nanofitas (a) 7-AH-TGNR, (b) 7-AS1-TGNR e (c) 7-AS2-TGNR. As bandas azuis em (b) representam estados provenientes dos átomos de borda sp^2 . LDOS (I) / (II) correspondendo ao CBM / VBM das estruturas acima. O valor usado para as isosuperfícies foi $0,0001e\text{\AA}^{-3}$	95

Figura 46 – Estrutura eletrônica dos sistemas (a) 7-ZS-TGNR, (b) 7-ZH1-TGNR e (c) 7-ZH2-TGNR. As bandas <i>flat</i> vermelhas próximas ao nível de Fermi representam estados de borda. LDOS correspondentes às bandas <i>flat</i> para (d) 7-ZS-TGNR e (e) 7-ZH1-TGNR, respectivamente. O valor usado para as isosuperfícies foi $0,002e\text{\AA}^{-3}$	97
Figura 47 – <i>Gap</i> de energia em função de sua largura w , para os sistemas AH (linha verde com quadrados), AS2 (linha preta com círculos), ZH2 (linha violeta com triângulos para baixo) e AS1 (linha vermelha com triângulos). No caso dos sistemas AS1, também traçamos o <i>GAP</i> no ponto Γ (linha amarela com diamantes). O <i>gap</i> para o tetragrafeno 2D é representada pela linha azul horizontal.	98
Figura 48 – Estrutura eletrônica das (a) 7-ZS-TGNR e (b) 7-ZH1-TGNR nas configurações não polarizada (NP), antiferromagnética (AFM) e ferromagnética (FM). As curvas pretas cheias representam os estados de <i>spin-up</i> , enquanto as curvas tracejadas vermelhas representam os estados de <i>spin-down</i> . A energia Fermi está localizada em $E = 0$	100
Figura 49 – Distribuição de carga polarizada para os <i>spins</i> nas configurações AFM e FM para 7-AS-TGNR (a-b) e 7-AH1-TGNR (c-d), respectivamente. As cores vermelho e roxo denotam componentes de <i>spin-down</i> e <i>spin-up</i> , respectivamente. O valor da isosuperfície é $0,05e\text{\AA}^{-3}$	101
Figura 50 – <i>Gap</i> de energia para as ZH1- e ZS-TGNRs, com configurações de <i>spin</i> polarizados, em função da largura da nanofita (w). Valores para os sistemas AFM-ZH1-TGNR (linha azul com triângulos para cima), FM-ZH1-TGNR (linha vermelha com triângulos para baixo), AFM-ZS-TGNR (linha verde com quadrados) e FM-ZS-TGNR (linha preta com círculos).	102
Figura 51 – Diferenças de energia E^{NP-AFM} (linha preta com quadrados), E^{NP-FM} (linha verde com triângulos) e E^{FM-AFM} (linha vermelha com círculos) como um função da largura w para (a) ZS-TGNRs e (b) ZH1-TGNRs.	103

Figura 52 – Energia de coesão E_{coh} em função da largura w para as diferentes famílias de TGNRs estudadas, a saber, AH (linha preta com círculos), AS2 (linha vermelha com quadrados), AS1 (linha verde com triângulos), ZH1 (linha amarela com losango) e ZH2 (linha azul com estrela) e ZS (linha violeta com triângulos para baixo). O valor de E_{coh} para o $TG-2-odd$ é representado pela linha tracejada marrom em $E = -9,25$ eV.	105
Figura 53 – (a) Estrutura atômica do $TG-2-odd$. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede. Os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são os vetores quiral e translacional dos nanotubos, respectivamente. Na estrutura atômica do $TG-2-odd$, é projetada a célula unitária de um aTGNT-(3,3). Em (b) temos a estrutura atômica de um nanotubo <i>armchair</i> (5,5) e em (c) temos a estrutura atômica de um nanotubo <i>zigzag</i> (4,-4).	107
Figura 54 – Identificação dos diferentes tipos de ligação $C-C$. Cada tipo de ligação é identificada por d_{33}^{in} , d_{33}^{out} , d_{34}^{in} e d_{34}^{out}	108
Figura 55 – Porcentagens das ligações d_{33}^{in} , d_{33}^{out} , d_{34}^{in} e d_{34}^{out} nos nanotubos de tetragrafeno estudados. Em (a) aTGNTs-(n,n) e em (b) zTGNTs-(n,n), com $n = 4, 8, 12$. À medida que n aumenta, as distâncias se aproximam dos seus respectivos valores no sistema $TG-2-odd$ marcados pelas linhas verticais tracejadas.	110
Figura 56 – Estrutura de bandas dos nanotubos de tetragrafeno aTGNTs-(n,n) e zTGNTs-(n,n), com $n = 4, 8, 12$, e o <i>gap</i> de energia como função do índice (n) dos nanotubos para valores de 4 até 12.	111
Figura 57 – Densidade local de estado (LDOS) para os nanotubos zTGNT-(8,-8) e aTGNT-(8,8), para o mínimo da banda de condução (CBM) e o máximo da banda de valência (VBM).	112
Figura 58 – Energia de coesão E_{coh} em função do parâmetro n para os dois tipos de nanotubos estudados, a saber, aTGNT (linha preta com círculos) e zTGNT (linha vermelha com quadrados). O valor de E_{coh} para o $TG-2-odd$ é representado pela linha tracejada azul em $E_{coh} = -9,25$ eV.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de átomos (N_{atoms}) dentro da célula unitária primitiva para todos os sistemas TG estudados. Esse total de átomos é também separado nas contribuições N_{sp^3} , N_{sp^2} e N_{sp}	71
Tabela 2 – Parâmetros de rede a_x e a_y para os sistemas $TG - 2i - even$ e $TG - 2i + 1$, e as densidades atômicas (σ).	74
Tabela 3 – Parâmetros de rede a e ângulos θ para os sistemas $TG - 2i - odd$, e densidades atômicas (σ).	74
Tabela 4 – Energias de formação por átomo E_{form} (em eV) para todos os sistemas TG.	75
Tabela 5 – Energia de formação por átomo E_{form} (em eV) para todas as estruturas HTG estudadas.	87
Tabela 6 – Números de átomos (N_{atom}) e diâmetros (d_{relax}) após relaxação, em Å.	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Nanoestruturas de carbono	20
1.2	Objetivos	25
1.3	Organização do texto da tese	26
2	NANOCIÊNCIA DO CARBONO	27
2.1	Formas alotrópicas do carbono	27
2.2	Grafeno	29
2.2.1	<i>Propriedades estruturais</i>	30
2.2.2	<i>Propriedades eletrônicas</i>	32
2.3	Nanofitas de grafeno	33
2.3.1	<i>Propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno</i>	34
2.4	Nanotubos de carbono	36
2.4.1	<i>Propriedades estruturais dos nanotubos</i>	36
2.4.2	<i>Propriedades eletrônicas dos nanotubos</i>	38
2.5	Sistemas bi-dimensionais de carbono sp^2 além do grafeno	40
2.6	Estruturas baseadas no carbono com diferentes hibridizações	41
2.7	Outras nanoestruturas bi-dimensionais de carbono com hibridizações sp^2 - sp^3	44
2.8	Propostas de síntese das nanoestruturas bi-dimensionais além do grafeno	47
3	METODOLOGIA	49
3.1	Equação de Schrodinger	49
3.2	Aproximação adiabática ou Born-Oppenheimer	50
3.3	Sistemas de muitos elétrons	51
3.4	Teoria do Funcional da Densidade - DFT	53
3.4.1	<i>Os teoremas de Hohenberg-Kohn</i>	54
3.4.2	<i>Equações de Kohn-Sham</i>	56
3.4.3	<i>Funcional de Troca - Correlação</i>	58
3.4.3.1	<i>Aproximação de densidade local - LDA</i>	59
3.4.3.2	<i>Aproximação do gradiente generalizado - GGA</i>	60
3.5	Outras aproximações em estrutura eletrônica	60

3.5.1	<i>Aproximação do Pseudopotencial</i>	60
3.5.2	<i>Pseudopotenciais ab initio</i>	62
3.5.2.1	<i>Pseudopotencial proposto por Zunger e Cohen</i>	62
3.5.2.2	<i>Pseudopotencial esquematizado por Hamann-Shuluter-Chiang (HSC)</i>	63
3.5.2.3	<i>Pseudopotencial implementado por Kerker</i>	63
3.5.2.4	<i>Pseudopotencial de Troullier - Martins</i>	64
3.5.3	<i>Funções de base</i>	64
3.6	Detalhes computacionais	67
3.6.1	<i>SIESTA</i>	67
3.6.2	<i>Simulações</i>	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES - TETRAGRAFENO	69
4.1	Estruturas estudadas	69
4.1.1	<i>Propriedades estruturais</i>	72
4.1.2	<i>Estabilidade estrutural</i>	75
4.1.3	<i>Estruturas eletrônicas</i>	77
4.1.4	<i>Efeito da hidrogenação</i>	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES - NANOFITAS DE TETRAGRAFENO	89
5.1	Estruturas estudadas	89
5.2	Estrutura atômica	90
5.3	Estrutura eletrônica	93
5.3.1	<i>Cálculos com spin polarizado</i>	99
5.4	Energias de coesão	104
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES - NANOTUBOS DE TETRAGRAFENO	106
6.1	Estruturas estudadas	106
6.2	Estrutura atômica	107
6.3	Estrutura eletrônica	109
6.4	Estabilidade energética	111
7	CONCLUSÕES	114
8	PERSPECTIVAS	116
9	PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM ESSA TESE	117
	REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanoestruturas de carbono

A substituição do silício como ingrediente básico na construção de dispositivos eletrônicos será em breve necessária para dar continuidade ao aperfeiçoamento tecnológico, como reportado frequentemente na literatura (1). A busca por novos processos e componentes básicos cada vez mais rápidos e menores tem motivado diversos grupos de pesquisa na busca por novos materiais (2, 3, 4). Neste contexto, é bem estabelecido que o carbono pode vir a ser um candidato em potencial não apenas para o futuro de uma nova eletrônica ou *spintrônica* (5, 6, 7, 8), mas também para diversas outras aplicações como, por exemplo, em biotecnologia e na indústria aeroespacial (9, 10). Este entusiasmo em torno do carbono se deve ao fato de que este elemento é abundante na natureza e é considerado, do ponto de vista estrutural, um dos mais versáteis elementos químicos presentes na tabela periódica. Esta versatilidade se refere às diferentes possibilidades de hibridizações sp , sp^2 e sp^3 envolvendo seus orbitais de valência (11). Deste modo, o carbono apresenta uma capacidade de formar diversas estruturas com diferentes dimensionalidades, como por exemplo: fulerenos (0D), nanotubos (1D), grafeno (2D), diamante (3D) e grafite (3D) (12), que são os membros mais representativos da família de alótropos e nanoestruturas de carbono. A versatilidade estrutural é acompanhada por uma vasta coleção de comportamento eletrônicos e as propriedades físicas e químicas dessas nanoestruturas são diversas, motivando um grande volume de pesquisas com o objetivo de controlar essas propriedades e integrar esses materiais em nanodispositivos eletrônicos.

Embora sistemas carbonosos sejam estudados há décadas, foi somente em 1985 que Kroto, Curl e Smalley relataram a descoberta da molécula de fulereno (13). Trata-se de um alótropo constituído por 60 átomos de carbono, estável e com simetria icosaédrica, isto é, uma forma com estrutura análoga a uma bola de futebol. O C₆₀ possui 12 pentágonos e 20 hexágonos em sua estrutura. As propriedades dessa nanoestrutura, e de sistemas correlatos, logo estimulou o interesse e a criatividade da comunidade científica na pesquisa de novas nanoestruturas de carbono (14).

Um marco na ciência do carbono foi a observação dos nanotubos de carbono, atribuída aos trabalhos do professor Iijima, em 1991. Na ocasião, ele reportou a descoberta de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês *Multi Wall Carbon Nanotubes*) (15). Pouco tempo depois, em 1993, os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs,

do inglês *Single Wall Carbon Nanotubes*) foram observados por Iijima e Bethune que, de forma independente, verificaram a existência de tais estruturas (16, 17). Esses trabalhos motivaram ainda mais o interesse da comunidade científica nas nanoestruturas de carbono e abriram as portas de um amplo campo de pesquisa.

Outro marco no estudo dos sistemas de baixa dimensionalidade e na ciência do carbono ocorreu com o trabalho de Andre Geim e Konstantin Novoselov (18). Em 2004, o grupo de cientistas demonstrou evidências experimentais do isolamento do grafeno. Ao analisarem regiões com poucas camadas de grafeno em uma amostra obtida por um processo de esfoliação mecânica (técnica *top-down*¹) de grafite de alta pureza, eles demonstraram regiões estáveis com a espessura de apenas um átomo. A partir desse estudo, foi mostrado que não é apenas possível esfoliar os sistemas *bulk* e obter estruturas bidimensionais estáveis, mas também que esses materiais podem exibir características físicas únicas e propriedades intrigantes como, por exemplo, uma topologia não-trivial (19, 20), transporte balístico em altas temperaturas (21), potencial para aplicação em *valetrônica* (22), e outras propriedades optoeletrônicas (23), que surgem predominantemente devido à natureza 2D dos sistemas. Essas características e propriedades tem sido abordadas por uma grande comunidade científica (24, 25, 26), como resultado de um terreno fértil em nanociência de materiais 2D (27, 28).

A estrutura do grafeno poder ser vista teoricamente como a base para a obtenção de outros nanocarbonos, tais como o fulereno, nanotubos e grafites (ver Fig. 1). No tocante às propriedades eletrônicas, observa-se que o grafeno não é um semicondutor à temperatura ambiente. No entanto, uma série de aplicações em nanoeletrônica exige que o material possua um *gap* de energia (intervalo de energia que separa a banda de valência da banda de condução) (29). Por essa razão, são estudadas várias estratégias para modificar esse comportamento eletrônico do grafeno, visando especialmente a abertura de tal lacuna de energia. Dentre diversas possibilidades, a produção de sistemas grafíticos finitos em uma dimensão, conhecidos como nanofitas de carbono (30, 31, 32, 33, 34), é um tema amplamente abordado na literatura. Outras possíveis estratégias são: a inserção de defeitos estruturais (35), vacâncias (36, 37), dopagens substitucionais (38) ou mesmo empilhamento em bicamada (*bilayer*) (39).

A diversidade de propriedades físicas e químicas apresentada por nanomaterias de carbono de baixa dimensionalidade estimula diversos pesquisadores a elucidar com clareza e detalhar a relação entre modificações estruturais e propriedades eletrônicas desses sistemas.

¹ É um processo de síntese que parte de um sistema maior (*bulk*) e que, pela quebra desse sistema, resulta em sistemas de dimensões menores.

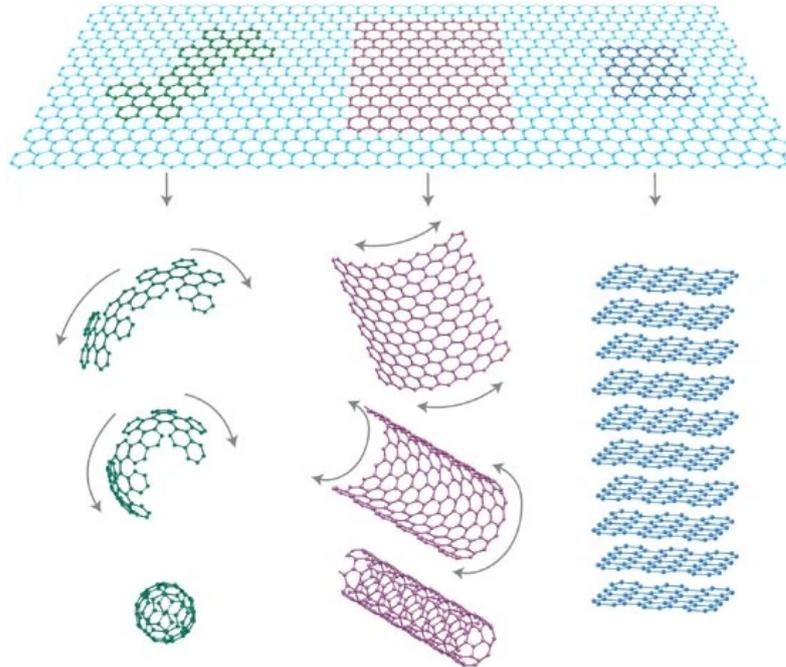


Figura 1 – Estrutura do grafeno vista como base de outras formas gráficas. Empacotadas em esferas (0D), enrolada em nanotubos (1D) ou empilhada em grafite (3D). Fonte: (40).

Uma pesquisa pioneira, desenvolvida por Crespi et al. (41), em 1996, mostrou que a inserção de pentágonos e heptágonos (transformações do tipo Stone-Wales) em uma folha de grafeno modifica significativamente as propriedades eletrônicas deste material, alterando também os parâmetros geométricos do mesmo. Em 2000, dois trabalhos demonstraram a estabilidade energética e estrutural das *Pentaheptites* (42) (nanoestruturas bidimensionais compostas apenas de pentágonos e heptágonos) e das *Haeckelites* (43) (nanoestruturas bidimensionais compostas de pentágonos, hexágonos e heptágonos), cujas estruturas são ilustradas na Fig. 2. Neste último trabalho, cunhou-se o termo "*quasi- sp^2* " para as hibridizações do tipo sp^2 com ângulos modificados pela inserção de anéis pentagonais e heptagonais. Terrones et al. (43) se propuseram a responder à seguinte pergunta: "É possível conceber novas estruturas, semelhantes às gráficas, mas incorporando todos os três tipos de anéis?". Os resultados apresentados demonstraram que sim.

Devido à exploração da flexibilidade das ligações do carbono, novos arranjos estruturais energeticamente estáveis foram propostos durante as duas décadas seguintes (44, 45, 46, 47, 48). Uma possibilidade estudada foi misturar, em uma mesma estrutura, átomos com diferentes hibridizações. Um exemplo é a família de grafinos. Essas estruturas apresentam hibridizações do tipo $sp - sp^2$ (49) em uma rede plana de carbono, sendo constituídas por átomos de carbono sp^2 ou anéis benzênicos interconectados por cadeias lineares de átomos carbono sp . Aumentando o

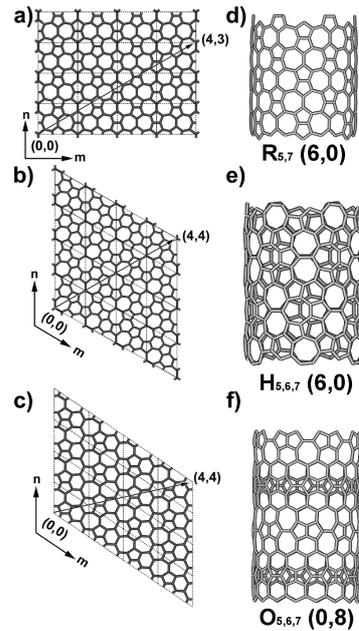


Figura 2 – Ilustração das folhas de *Haekelites* constituídas de células unitárias: (a) retangulares ($R_{5,7}$); (b) hexagonais ($H_{5,6,7}$), e (c) oblíquas ($O_{5,6,7}$). Nanotubos de *Haekelites* de diâmetros similares construídos a partir dos três tipos de folhas: (d) $R_{5,7}$ (6,0); (e) $H_{5,6,7}$ (6,0), e (f) $O_{5,6,7}$ (0,8). Os sub-índices (5,6,7) das estruturas acima indicam a presença de anéis pentagonais, hexagonais e heptagonais, respectivamente. Fonte: (43).

comprimento das cadeias lineares de carbono entre os anéis benzênicos, é possível construir uma família específica de grafinos, um exemplo expressivo dessa família é o grafidino (50).

Uma linha de pesquisa mais recente mostra que nanoestruturas formadas por combinações de hibridizações $sp^2 - sp^3$ podem ser estáveis. Um exemplo é o pentagrafeno (51), que apresenta uma estabilidade energética razoável em comparação com outros alótropos de carbono (52, 53). O pentagrafeno possui um arranjo bidimensional *quasi*-planar de pentágonos (com uma espessura de aproximadamente $1,2 \text{ \AA}$). Essa nanoestrutura pode ser proposta como um empilhamento de três planos de átomos de carbono. No plano central, têm-se os átomos tetra-coordenados com hibridização do tipo *quasi*- sp^3 . Já nos planos acima e abaixo do central, os átomos são tri-coordenados, com hibridizações do tipo *quasi*- sp^2 . Da mesma maneira que as propriedades eletrônicas do grafeno são controladas e modificadas através da proposta teórica de corte ou de enrolamento, o mesmo acontece com o pentagrafeno, gerando diversas nanoestruturas unidimensionais, com diferentes propriedades e aplicações (54, 55).

O grande desafio para as diversas aplicações dessas novas nanoestruturas é uma rota de síntese eficiente. No entanto, em um trabalho recente, Fan et al. propuseram uma técnica *bottom-up*² para a formação de novos alótropos de carbono (ver Fig. 3). Nessa pesquisa, eles

² É um processo de síntese que utiliza sistemas menores e mais simples para que, através de uma rota química,

obtiveram nanofitas de phagrafeno e *tetra – penta – hepta*–grafeno (TPH-grafeno) através de rotas químicas envolvendo precursores moleculares de dibromoazuleno assistidas por superfície (56). Essa estratégia de síntese pavimenta um caminho para a obtenção de outros alótropos bidimensionais de carbono com características não-benzoidais, incluindo sistemas com anéis extremamente pequenos, contendo apenas 4 lados.

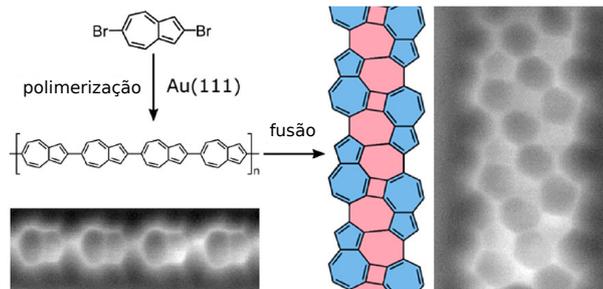


Figura 3 – Esquema da síntese das nanofitas de alótropos de carbono 2D não benzoidais e imagens de AFM (do inglês *Atomic Force Microscope*) do tetra-penta-hepta (TPH)-grafeno. Adaptada de (56).

Inserido nesse contexto, apresentamos um estudo estrutural, dinâmico e eletrônico de uma nova classe de alótropos de carbono, os tetragrafenos (57). O estudo tem como base a utilização de cálculos *ab initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade. Na Fig. 4a é apresentada a sua estrutura básica e seus vetores de rede (\vec{a}_1 e \vec{a}_2). Ela é composta por uma combinação de átomos de carbono com hibridizações $sp^2 - sp^3$. Além disso, mostraremos os resultados obtidos para sistemas híbridos formados pela inserção de setores grafíticos maiores entre as porções sp^3 da estrutura do tetragrafeno. Posteriormente, serão investigadas as propriedades eletrônicas de nanofitas (58) e nanotubos de tetragrafeno. Na Fig. 4b são apresentadas as seis famílias das nanofitas estudadas. Elas são obtidas por meio de uma proposta teórica de corte ao longo de direções cristalográficas (\vec{D}_1 e \vec{D}_2) específicas do tetragrafeno mais simples (denominado de *TG-2-odd*). Os nanotubos podem ser obtidos através de uma proposta conceitual de enrolamento do *TG-2-odd*. Na Fig. 53a, é representada, através do retângulo OAB'B, uma célula unitária de um nanotubo *armchair* projetada sobre a folha do *TG-2-odd*. Ela é especificada por meio dos vetores \vec{C}_h e \vec{T} , destacados em vermelho na Fig. 53a. As duas quiralidades dos nanotubos, *armchair* (n,n) e *zigzag* (n,-n), com $n = 5$ e $n = 4$, para o caso *armchair* e *zigzag*, respectivamente, são mostradas na Fig. 4c.

possa se construir sistemas maiores e mais complexos.

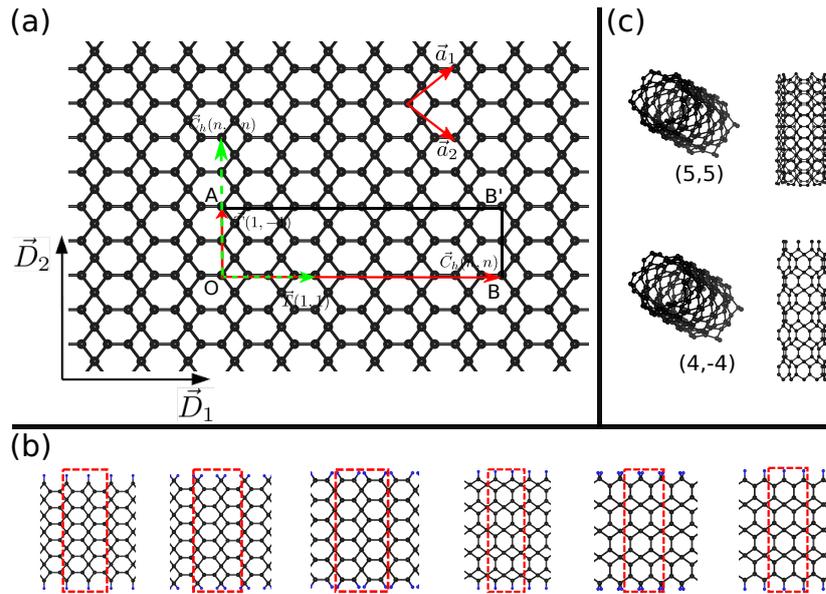


Figura 4 – (a) Ilustração de uma folha de tetragrafeno ($TG - 2 - odd$) com os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede direta, as direções cristalográficas representadas pelos vetores \vec{D}_1 e \vec{D}_2 e os vetores \vec{C}_h e \vec{T} , que são os vetores quiral e translacional dos nanotubos. (b) As seis famílias de nanofitas de tetragrafeno propostas neste trabalho com suas células unitárias destacadas por caixas pontilhadas em vermelho. (c) As estruturas atômicas dos nanotubos *armchair* (5,5) e *zigzag* (4,-4).

1.2 Objetivos

O objetivo geral desta tese é propor uma nova classe de alótropos de carbono com hibridizações $sp^2 - sp^3$, denominados de tetragrafenos, e investigar suas propriedades físicas.

Entre os objetivos específicos, podemos listar:

- Verificar a estabilidade dinâmica dos tetragrafenos puros e com hidrogenação;
- Obter as propriedades eletrônicas dos tetragrafenos puros e com hidrogenação;
- Examinar a energia de formação dos tetragrafenos em comparação com outros alótropos de carbono;
- Obter as propriedades eletrônicas das nanofitas de um tipo particular de tetragrafeno;
- Estudar a possibilidade de estados de polarização de *spin* das nanofitas de tetragrafeno;
- Calcular a energia de coesão de nanofitas de tetragrafeno;
- Obter as propriedades eletrônicas dos nanotubos de um tipo particular de tetragrafeno;
- Calcular a energia de coesão dos nanotubos de tetragrafeno.

1.3 Organização do texto da tese

Aqui é descrito como a tese está organizada. No capítulo 2, é apresentada uma revisão da literatura sobre grafeno, nanoestruturas bi-dimensionais com hibridização sp^2 além do grafeno e nanoestruturas *quasi*-2D com diferentes hibridizações. Também são revisadas as propriedades físicas de nanofitas de carbono. No capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada e os detalhes computacionais para calcular as propriedades físicas das nanoestruturas propostas utilizando o método da teoria do funcional da densidade. No capítulo 4, são discutidas as propriedades físicas dos tetragrafenos contendo setores de grafeno de diferentes tamanhos. No capítulo 5 são discutidas as propriedades eletrônicas das nanofitas de tetragrafeno com diferentes bordas e larguras. No capítulo 6, são discutidas as propriedades eletrônicas dos nanotubos de tetragrafeno com diferentes quiralidades e diâmetros. No capítulo 7, apresentaremos as nossas conclusões e no capítulo 8, serão listadas as perspectivas de novos trabalhos.

2 NANOCIÊNCIA DO CARBONO

Neste capítulo iremos apresentar uma revisão da literatura sobre grafeno e sistemas correlacionados, outros nanocarbonos 2D com hibridização sp^2 e nanoestruturas *quasi*-2D com diferentes hibridizações. Além disso, discutiremos características específicas de alótropos de carbono com hibridizações $sp^2 - sp^3$. Também apresentaremos as propriedades físicas de nanofitas e de nanotubos conceitualmente obtidos pelo corte ou enrolamento de determinados sistemas bi-dimensionais. Por fim, apontaremos possíveis propostas de sínteses para nanoestruturas além do grafeno.

2.1 Formas alotrópicas do carbono

O carbono é um dos elementos químicos mais abundantes e versáteis na natureza. As diferentes hibridizações permitidas para ele possibilitam a formação de diversas estruturas, com diferentes dimensões. Essa característica está fortemente relacionada às suas propriedades eletrônicas (59). O átomo de carbono possui ao todo 6 elétrons, com a seguinte distribuição eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$. Os dois elétrons presentes no orbital $1s$ são fortemente ligados ao núcleo e, por isso, são conhecidos como elétrons de caroço. Os outros quatro restantes formam a valência e ocupam os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. As funções de onda individuais desses quatro elétrons podem se sobrepor quando a diferença de energia entre seus níveis for menor que o saldo de energia devido à formação de uma ligação química (60). Esse processo de sobreposição das funções de onda é conhecido como hibridização. Os três principais tipos de orbitais híbridos que podem se formar pela combinação das funções s e p da valência do carbono são sp , sp^2 e sp^3 . Primeiramente, quando a hibridização ocorre entre um orbital s e apenas um do tipo p , ela resulta em dois orbitais sp (ver Fig. 5a). Como consequência, o átomo de carbono forma duas ligações σ e duas π com os átomos vizinhos. Este tipo de ligação está presente em cadeias lineares (60), como o acetileno.

Já para a hibridização sp^2 , o átomo de carbono combina um orbital s com dois orbitais p , resultando em três orbitais híbridos no plano (ver Fig. 5b) e conseqüentemente são formadas estruturas com geometria planar. Os três orbitais híbridos sp^2 fazem um ângulo de 120° entre eles. O Grafeno, por exemplo, apresenta uma hibridização do tipo sp^2 . Cada átomo faz três ligações σ com seus vizinhos e o orbital p , fora do plano, que não é hibridizado, forma uma ligação π itinerante. Finalmente, a hibridização sp^3 acontece quando um orbital s é combinado

com todos os três orbitais p da valência do carbono, resultando em quatro orbitais híbridos que formam ligações σ (ver Fig. 5c). As ligações envolvendo o orbital híbrido sp^3 fazem um ângulo de $109^\circ 28'$ com as ligações vizinhas. Eles formam estruturas tetraédricas (60), tais como diamante e metano, por exemplo. A Fig. 6 ilustra as formas estruturais de alguns alótropos de

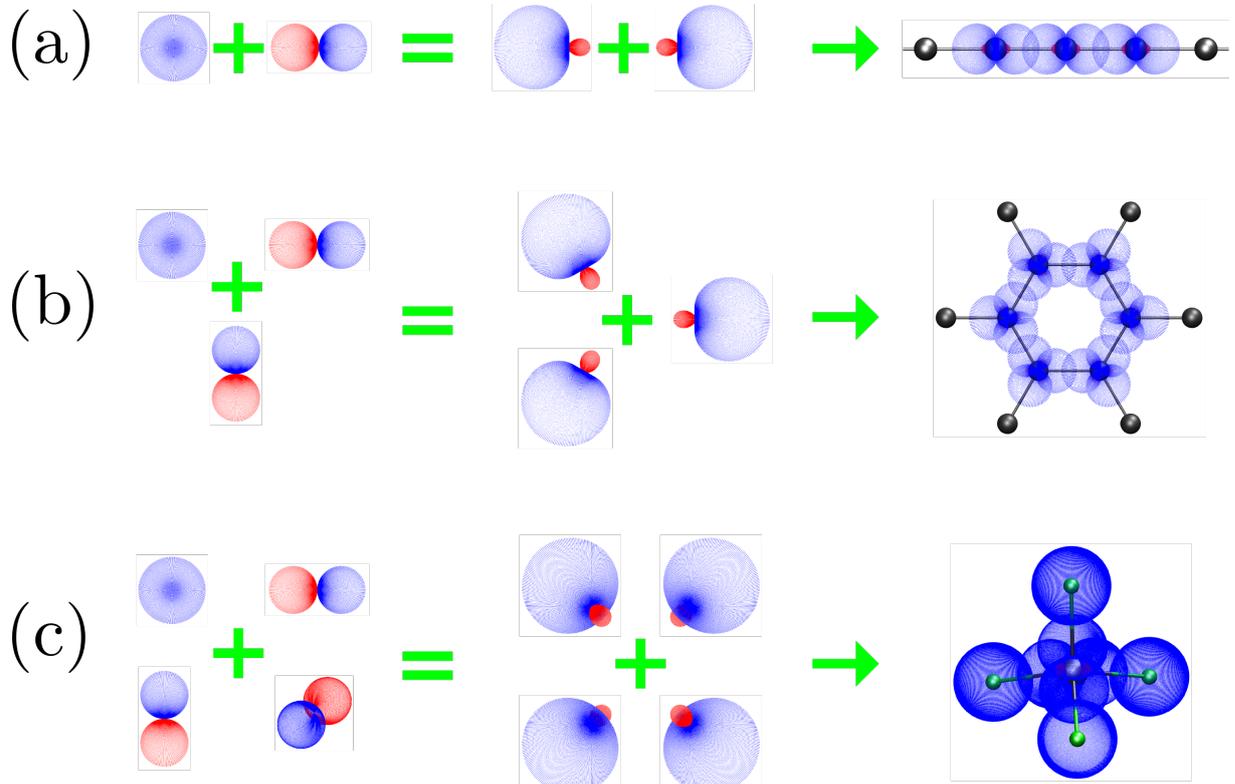


Figura 5 – Ilustração dos orbitais híbridos no carbono. (a) Orbitais sp , (b) Orbitais sp^2 e (c) Orbitais sp^3 . Fonte: (61).

carbono com diferentes possibilidades de hibridizações.

Por um longo período, o carbono era conhecido em apenas dois tipos de alótropos naturais: o grafite (Fig. 6a) e o diamante (Fig. 6d), que consistem em arranjos de átomos de carbono com hibridizações sp^2 e sp^3 , respectivamente. Estes alótropos apresentam propriedades físicas únicas e bem conhecidas. No caso do grafite, ele possui uma boa condutividade térmica e a capacidade de lubrificação. Já o diamante apresenta alta dureza e, em alguns casos, condutividade elétrica (62).

A descoberta dos fulerenos, em 1985, por Kroto et al., mudou esse panorama (13). A molécula de fulereno C_{60} , a mais importante representante dessa família, consiste em um arranjo esférico (semelhante a uma bola de futebol) com 60 átomos, estruturalmente composto de 12 pentágonos e 20 hexágonos (ver Fig. 6b). Essa descoberta marcou o início de uma nova era na

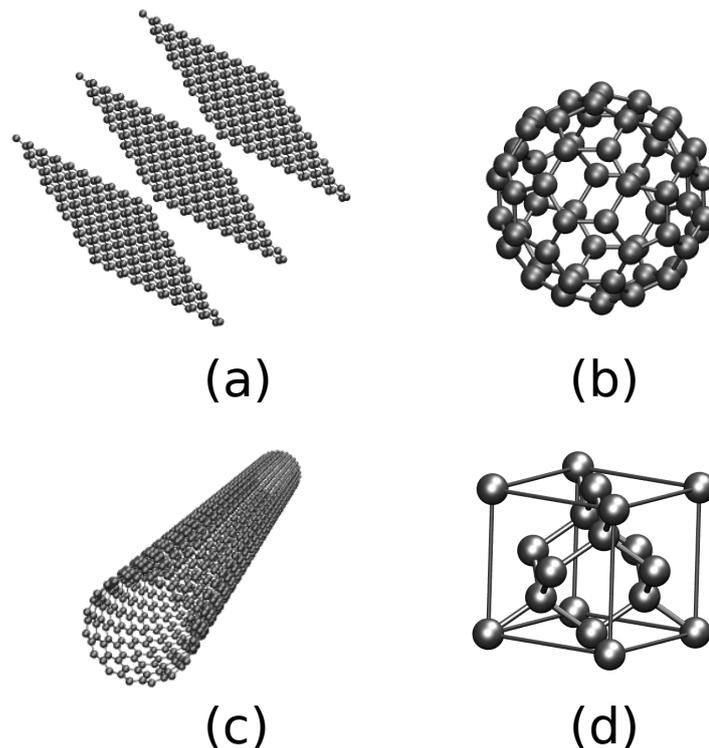


Figura 6 – Alguns alótropos de carbono. (a) Grafite, (b) Fulereno (C_{60}), (c) Nanotubo e (d) Diamante.

síntese dos alótropos de carbono com hibridização do tipo " sp^2 ".¹

Poucos anos após a descoberta do fulereno, foi observada a formação de nanotubos de carbono através da evaporação do grafite por *descarga de arco* (63), uma das principais técnicas para a produção de nanotubos de carbono de alta qualidade (15). Esse alótropo é caracterizado por um arranjo tubular de átomos de carbono com hibridização sp^2 curvada em uma das direções da folha gráfitica (ver Fig. 6c). Dependendo das condições de preparação da síntese, são obtidos nanotubos de paredes simples ou múltiplas. Eles podem apresentar diferentes helicidades caracterizadas pelos índices (m, n) dos vetores que definem o tipo de enrolamento do nanotubo (64).

2.2 Grafeno

Em 2004, um novo alótropo de carbono bi-dimensional estável, o grafeno, foi isolado pela primeira vez, por Geim e Novoselov (18). Eles utilizaram uma técnica de esfoliação mecânica para obter poucas camadas de grafeno de um grafite puro e, após análise, foram observadas regiões estáveis com apenas uma camada (18, 65, 66). Graças a esses trabalhos

¹ A hibridização do C_{60} é aproximadamente sp^2 .

pioneiros, os realizadores da pesquisa foram agraciados com o Prêmio Nobel em Física de 2010 (18). Esse sistema apresenta diversas propriedades interessantes, tais como alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente (67), alta flexibilidade (68), alta condutividade elétrica e térmica (69), entre outras (66). Todas essas propriedades juntas em uma única estrutura sugerem que ela possa ter diversas aplicações em inúmeras áreas, como por exemplo em compósitos, armazenamento de energia, eletrônica e filmes finos (70, 71, 72). A seguir, discutiremos as propriedades estruturais e eletrônicas do grafeno.

2.2.1 Propriedades estruturais

O grafeno é um alótropo de carbono bi-dimensional com espessura de um único átomo. Nele, os átomos são organizados em uma rede *honeycomb*, formada por anéis hexagonais, como ilustrado na Fig. 7.

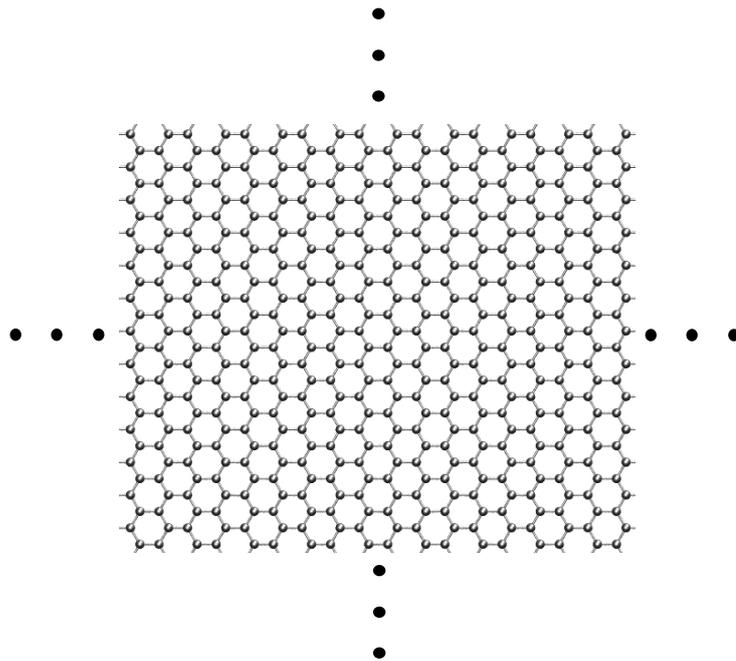


Figura 7 – Ilustração de uma folha de grafeno ideal (infinita em duas direções). Esta estrutura pode ser vista como um arranjo de anéis hexagonais de átomos de carbono.

O arranjo estrutural do grafeno pode ser visto como uma superposição de redes triangulares, rotuladas como A e B na Fig. 8a. Diferentemente do grafeno, essas duas sub-redes formam, separadamente, duas redes de Bravais, no espaço real. No espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin é um hexágono (ver Fig. 8b) e os correspondentes pontos de alta simetria para o grafeno (Γ , M e K) são ilustrados na Fig. 8b. Esses pontos são de fundamental importância na

descrição eletrônica do grafeno.

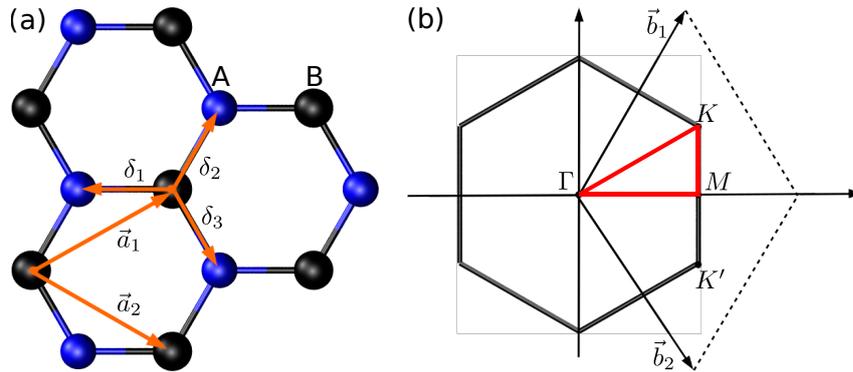


Figura 8 – (a) Arranjo estrutural do grafeno feito de duas redes triangulares A e B interpenetradas. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da rede direta e δ_i , $i = 1, 2, 3$ são os vetores que localizam os vizinhos mais próximos de um átomo da rede B. (b) Representação da primeira zona de Brillouin do grafeno. \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca, sendo Γ , M e K os pontos de alta simetria para o espaço recíproco. Adaptada de (73).

Pode-se definir uma rede de Bravais para o grafeno considerando uma base composta por dois átomos na célula unitária. Os vetores primitivos dessa rede tem a seguinte forma:

$$\vec{a}_1 = \frac{a_{cc}}{2} (3, \sqrt{3}), \quad (2.1)$$

e

$$\vec{a}_2 = \frac{a_{cc}}{2} (3, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

onde a_{cc} é a distância carbono-carbono com $a_{cc} \approx 1,42 \text{ \AA}$. Para a rede recíproca, os vetores são representados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_{cc}} (1, \sqrt{3}), \quad (2.3)$$

e

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_{cc}} (1, -\sqrt{3}). \quad (2.4)$$

A rede recíproca tem um papel fundamental na física do estado sólido, pois as energia eletrônicas de sistemas cristalinos são expressas como uma função dos pontos k dentro da zona de Brillouin (BZ). Além disso, o cálculo de muitas quantidades físicas requer integrações ao longo de toda a BZ (29). As bandas de energia são mais facilmente expressas e interpretadas quando representadas ao longo dos caminhos de alta simetria, que são contornos de uma zona de Brillouin irreduzível (IBZ) (29). Para o grafeno, os caminhos de alta simetria são as linhas $\Gamma - M$, $M - K$ e $K - \Gamma$, como destacado em vermelho na Fig. 8b.

2.2.2 Propriedades eletrônicas

Através do método *Tight-Binding*, Novoselov et al. (73) obtiveram as propriedades eletrônicas do grafeno. Eles utilizaram uma aproximação de primeiros e segundos vizinhos para obter o Hamiltoniano e, assim, derivar as seguintes expressões para as bandas de energia:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}) \quad (2.5)$$

$$f(\mathbf{k}) = 2\cos(\sqrt{3}k_y a) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right),$$

onde t e t' são parâmetros de *hopping*² dos primeiros e segundos vizinhos, respectivamente.

Na Fig. 9 é apresentada a estrutura eletrônica do grafeno sobre toda a BZ. Como mencionado anteriormente, o grafeno apresenta hibridização sp^2 , o que significa que três elétrons da valência formam ligações σ (no plano) e uma remanescente forma uma do tipo π (fora do plano). Essa última ligação é a principal responsável pelas propriedades eletrônicas no entorno do nível de Fermi (nível de energia que separa os estados eletrônicos ocupados dos desocupados) (73). As bandas π e π^* , valência e condução, respectivamente, são assimétricas e se tocam nos pontos K e K' da zona de Brillouin, no nível de Fermi. Dessa forma, o grafeno não é um semicondutor à temperatura ambiente. Devido a uma dispersão linear próxima aos pontos K e K' , os elétrons no grafeno tem o comportamento de partículas sem massa e obedecem à equação de Dirac (74). Assim, os elétrons no grafeno tem uma alta mobilidade ($200000\text{cm}^2/\text{V.s}$) (75), que é mais de 100 vezes maior que no silício ($1400\text{cm}^2/\text{V.s}$), por exemplo. Embora o grafeno apresente diversas propriedades relevantes, uma série de aplicações em nanoeletrônica exige que o material possua um comportamento semicondutor, ou seja, que o material possua um *gap* de energia (30), para que seja possível o controle da corrente elétrica através do sistema.

Devido ao sucesso na síntese do grafeno e à busca pela abertura de um *gap* controlável neste nanomaterial, diversas abordagens têm sido propostas. Por exemplo, podemos mencionar a introdução de defeitos estruturais em escala atômica (35), dopagens químicas (76), interação do grafeno com substratos (77) e redução da dimensionalidade, tal como em nanofitas de grafeno (78) ou nanotubo de grafeno (60). A proposta de redução da dimensionalidade do grafeno, visando a abertura de um *gap* de energia por meio das nanofitas, será abordada com mais detalhes na próxima seção.

² A integral de *hopping* refere-se à integral de transferência entre dois orbitais distintos.

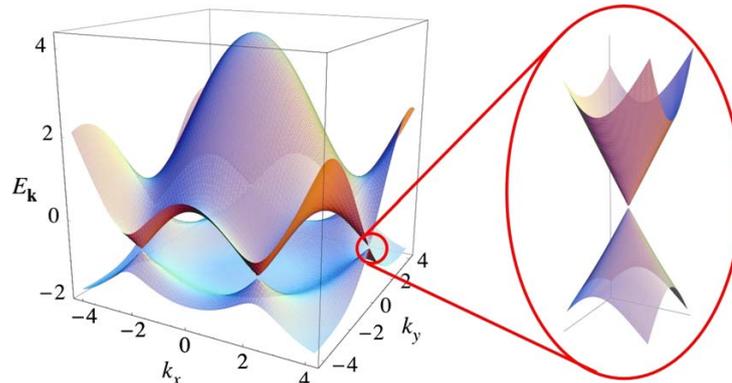


Figura 9 – Estrutura eletrônica do grafeno. A figura à esquerda representa as bandas de valência e condução ao longo da zona de Brillouin (em unidades de t , com $t = 2,7$ eV e $t' = -0.2t$). A figura à direita representa as bandas de energia perto de um dos cones de Dirac. Fonte: (73).

2.3 Nanofitas de grafeno

Entre as várias estratégias para se modificar as propriedades físicas do grafeno, a proposta conceitual de "corte" para formar as nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês *Graphene Nanoribbons*) (ver Fig. 10), tem sido amplamente estudada por pesquisadores teóricos e experimentais (31, 32, 33, 34). As principais configurações estudadas para as bordas das GNRs são aquelas em que os átomos estão organizados de modo a formarem linhas geométricas chamadas de *zigzag* ou *armchair*. Essas geometrias são ilustradas na Fig. 10. Uma característica importante das GNRs é que elas podem apresentar um *gap* de energia não nulo, dependendo da largura e da estrutura atômica de borda, enquanto o grafeno bi-dimensional não apresenta as mesmas características (ver Fig. 9).

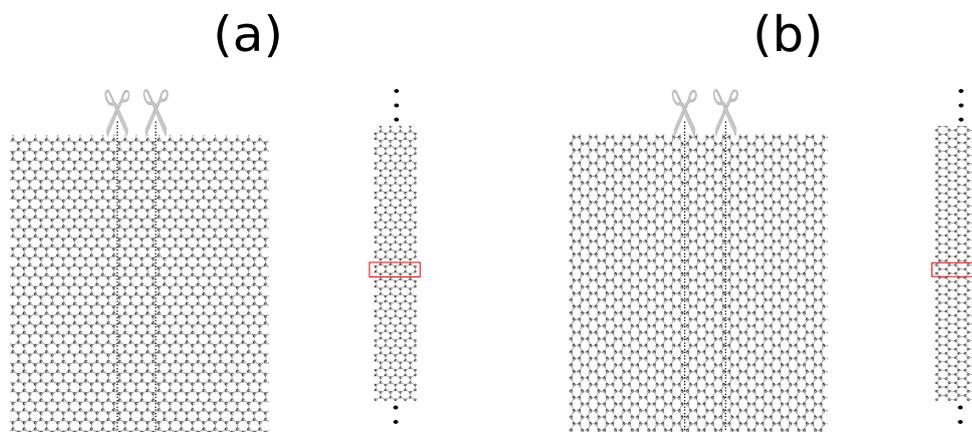


Figura 10 – Ilustração do corte de uma folha de grafeno para gerar nanofitas. (a) Nanofita *armchair* e (b) Nanofita *zigzag*.

Como um exemplo da formação em laboratório de tais nanofitas de grafeno, Magda

et al. desenvolveram uma técnica experimental para a obtenção de nanofitas de grafeno com alta precisão nas geometrias das bordas (ver Fig. 11) (78). Eles descreveram uma técnica de nanofabricação baseada no STM (do inglês *Scanning Tunnelling Microscopy*), que usa a indução química para quebrar localmente, por meio de feixes eletrônicos, as ligações C – C do grafeno.

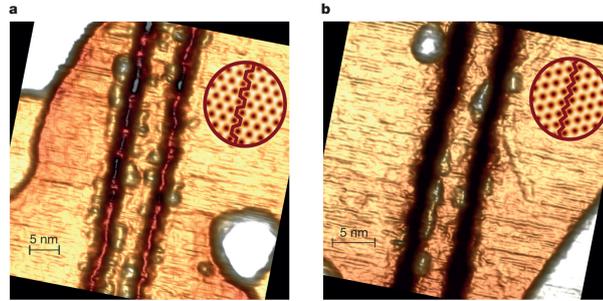


Figura 11 – Fabricação de nanofitas de grafeno com alta precisão. (a) Imagem de STM de uma nanofita de grafeno *armchair* de 5nm de largura e (b) Imagem de STM de uma nanofita de grafeno *zigzag* de 6,5nm de largura. Fonte: (78).

2.3.1 Propriedades eletrônicas das nanofitas de grafeno

Resultados de cálculos teóricos demonstraram que as nanofitas com bordas *armchair* podem ser semicondutoras ou metálicas. Essas características dependem diretamente da largura da nanofita (79). As nanofitas *armchair* podem ser divididas em três famílias distintas, a saber: $3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$, onde p é um inteiro positivo, e esses números são associados à quantidade de linhas de dímeros de carbono ao longo da largura da nanofita (78). Essas famílias e a variação dos seus respectivos *gaps* de energia (Δ_a) como função da largura da nanofita (W_a) são apresentados na Fig. 12 (obtidas a partir de cálculos *ab-initio*).

As nanofitas com bordas *zigzag* são metálicas (quando não levamos em conta o grau de liberdade do *spin* explicitamente) e possuem bandas de energia localizadas no nível de Fermi, que correspondem a estados distribuídos principalmente ao longo das bordas (34). Na Fig. 13a, temos a ilustração de uma nanofita com borda *zigzag* sem polarização de *spin*. Como discutido por Pisani et al. (33), existe uma grande quantidade de estados localizados no nível de Fermi, provocando uma alta instabilidade energética, a qual é removida via polarização de *spin* nas bordas (33). Enquanto o alinhamento de *spin* é ferromagnético ao longo de cada borda, existem dois estados acessíveis para a orientação relativa da polarização de uma borda para a outra. Esses estados são: ferromagnético (ver Fig. 13b) e anti-ferromagnético (ver Fig. 13c) (33). Para este

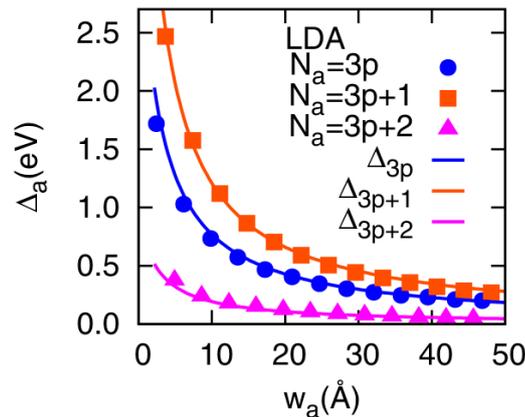


Figura 12 – Variação dos *gaps* de energia (Δ_a) das três famílias de nanofitas com bordas *armchair* $3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$ como função da largura (W_a). Adaptado de (34).

último caso, a distribuição dos *spins* é compatível com a bipartição da rede do grafeno³, sendo essa a configuração mais estável do sistema (80).

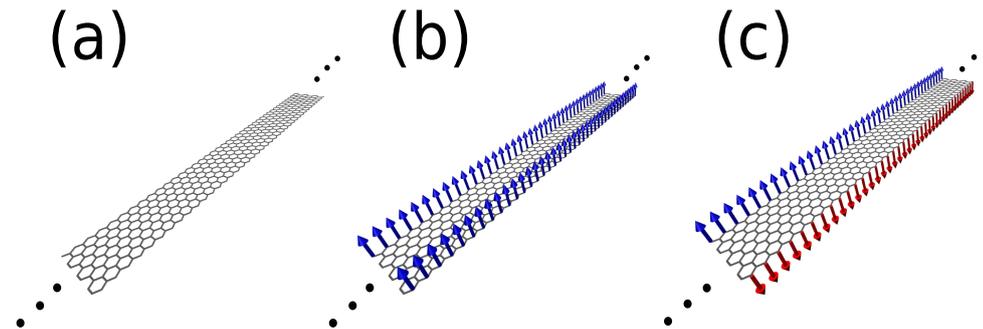


Figura 13 – Ilustração de nanofitas de grafeno *zigzag* em seus diferentes estados de polarização de *spin*. (a) Estado sem polarização de *spin*, (b) estado ferromagnético e c) estado anti-ferromagnético. As setas para cima (azul) correspondem a átomos com polarização de *spin*-UP e as setas para baixo (vermelha) correspondem a *spin*-DW. É considerado implicitamente que os átomos da borda são saturados com átomos de hidrogênio.

A Fig. 14 apresenta a estrutura de bandas de uma nanofita *zigzag* em suas diferentes configurações eletrônicas. Na Fig. 14a, temos a estrutura de bandas para um sistema não polarizado. Os resultados demonstram uma alta quantidade de estados localizados no nível de Fermi. Na Fig. 14b, temos a estrutura de bandas para uma nanofita ferromagnética. As bandas cruzam o nível de Fermi, resultando em um sistema metálico. Na Fig. 14c, temos a estrutura de bandas para uma nanofita anti-ferromagnética. Nessa configuração, o sistema apresenta um *gap* de energia no entorno do nível de Fermi, sendo um sistema semiconductor. Os resultados desta figura foram obtidos por meio de cálculos *tight-binding*.

³ Os *spins* dos elétrons de uma sub-rede possuem uma determinada orientação, enquanto os *spins* da outra sub-rede tem uma orientação oposta.

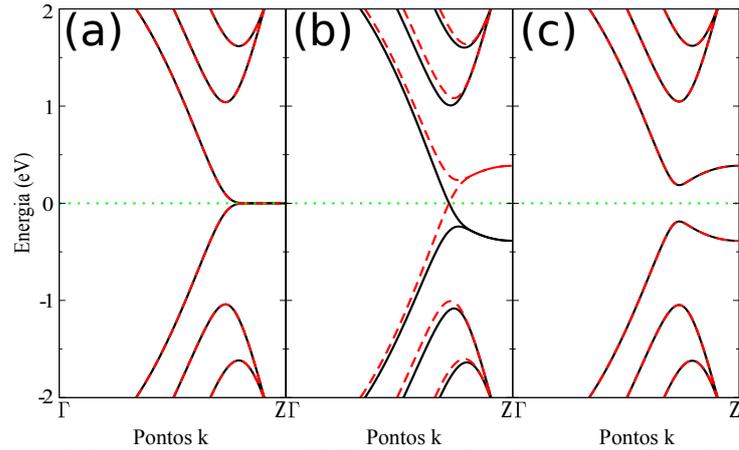


Figura 14 – Estrutura de bandas de uma GNR de borda *zigzag*. (a) Estado não polarizado, (b) estado anti-ferromagnético e (c) estado ferromagnético. As bandas representadas por linhas pretas sólidas correspondem aos estados com *spin*-UP e as bandas representadas por linhas vermelhas pontilhadas identificam os estados com *spin*-DW, obtidas por meio de cálculos *tight-binding*.

2.4 Nanotubos de carbono

Outra forma de modificar as propriedades físicas do grafeno é a proposta teórica de "enrolamento" para formar os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *Carbon Nanotubes*) (60). Eles são classificados em três categorias com relação ao número de paredes: nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs, do inglês *Single Wall Carbon Nanotubes*), nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs, do inglês *Double Wall Carbon Nanotubes*) e nanotubos de carbono de parede múltiplas (MWCNTs, do inglês *Multi Wall Carbon Nanotubes*).

A primeira evidência experimental reportada à comunidade científica sobre a obtenção dos nanotubos foi feita pelo professor Iijima (15). Em 1991, ele produziu nanotubos de parede múltiplas (MWCNTs) usando o método de evaporação *arc discharge*. Logo em seguida, em 1993, Prof. Iijima e Bethune observaram separadamente a existência de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) (16, 17).

2.4.1 Propriedades estruturais dos nanotubos

Os nanotubos de parede simples (SWCNTs) podem ser definidos conceitualmente como uma folha de grafeno enrolada de modo a formar um tubo de diâmetro nanométrico. Com relação à forma de enrolamento, eles são classificados em três tipos: *armchair*, *zigzag* e *quiral*. Tal classificação é feita conforme o arranjo dos átomos da borda do nanotubo. Estas nanoestruturas são consideradas unidimensionais devido à pequena razão entre seu diâmetro e comprimento (60).

O tipo de nanotubo formado é especificado pelos vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}) definidos sobre uma folha de grafeno. O vetor quiral é definido como

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.6)$$

onde n e m são números inteiros que determinam a estrutura dos nanotubos e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede direta do grafeno. O vetor translacional é paralelo ao eixo do nanotubo e corresponde ao menor vetor perpendicular ao \vec{C}_h dado como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 = \frac{n+2m}{d_r}\vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d_r}\vec{a}_2, \quad (2.7)$$

onde t_1 e t_2 são inteiros e d_r é maior divisor comum entre $2m+n$ e $2n+m$. Estes dois vetores definem a célula unitária de um nanotubo, projetada sobre uma folha de grafeno. Na Fig. 15a é mostrada uma folha de grafeno com a célula unitária de um nanotubo *armchair* (3,3) projetada sobre o sistema 2D, os vetores da rede direta do grafeno e os vetores quiral e translacional que especificam o nanotubo. Ao juntarmos o seguimento AC ao seguimento BD, é formado o nanotubo *armchair* como ilustrado na Fig. 15b.

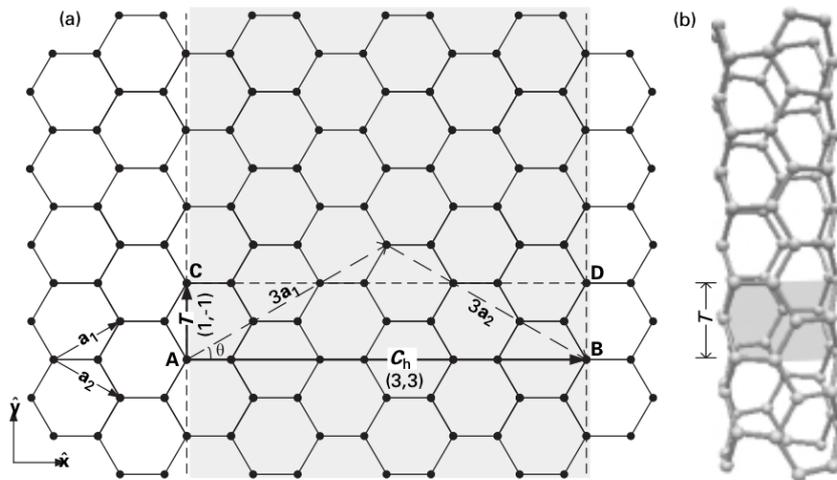


Figura 15 – Uma ilustração para descrever a construção conceitual de um CNT a partir do grafeno. (a) Envolvendo ou dobrando a linha tracejada contendo os pontos A e C para a linha tracejada contendo os pontos B e D resulta no nanotubo de carbono *armchair* (3, 3). (b) Ilustração de um nanotubo *armchair* (3,3). Fonte: (81).

O diâmetro do nanotubo é definido como sendo aproximadamente (60):

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}, \quad (2.8)$$

onde $a = a_{cc}\sqrt{3}$ é o parâmetro da rede do grafeno, com $a_{cc} \approx 1,42\text{Å}$ sendo o comprimento da ligação $C - C$. O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre \vec{C}_h e \vec{a}_1 , dado por (60)

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} \right) = \cos^{-1} \left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right). \quad (2.9)$$

Dessa maneira, os nanotubos *zigzag* possuem $m = 0$ e n arbitrário, logo $\theta = 0$, sendo representados por $(n, 0)$. Os nanotubos *armchair* possuem $n = m$ e $\theta = 30^\circ$, caracterizados por (n, n) . Já os nanotubos quirais possuem n e m arbitrários, com $0^\circ < \theta < 30^\circ$, e portanto representados por (n, m) .

O número N de hexágonos dentro da célula unitária do nanotubo pode ser determinado dividindo a área do retângulo definido por \vec{C}_h e \vec{T} pela área do hexágono definido por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , da seguinte forma (60):

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_r}. \quad (2.10)$$

O comprimento da célula unitária do nanotubo é obtido aproximadamente por (60) :

$$L = |\vec{T}| = \frac{n^2 + nm + m^2}{d_r} a\sqrt{3}. \quad (2.11)$$

2.4.2 Propriedades eletrônicas dos nanotubos

As propriedades eletrônicas dos nanotubos podem ser determinadas, em primeira aproximação, a partir da dispersão de energia do grafeno. Elas podem ser obtidas aplicando o método conhecido como desdobramento de zona (*zone folding*) às bandas eletrônicas 2D do grafeno (60). A seção 2.2 descreveu as principais propriedades do grafeno. Como mostrado anteriormente, a primeira zona de Brillouin do grafeno corresponde a um hexágono com os pontos de alta simetria definidos como Γ , K e M . As bandas de valência e condução tocam-se nos vértices da BZ, definidos como pontos K e K' , apresentando comportamento semicondutor de *gap* nulo. Para obter a estrutura de bandas dos nanotubos, por meio deste método, é necessário definir dois vetores para a rede recíproca, \vec{K}_1 e \vec{K}_2 . Eles são determinados utilizando as seguintes relações de ortogonalidade:

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi, \quad (2.12)$$

$$\vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0, \quad (2.13)$$

considerando \vec{K}_1 ao longo de \vec{C}_h e \vec{K}_2 ao longo de \vec{T} . Resolvendo estas relações, os vetores podem ser escritos da seguinte forma:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2), \quad (2.14)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2), \quad (2.15)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno. O vetor de onda do espaço do espaço recíproco do nanotubo é dado como

$$\vec{k} = k_c \frac{\vec{K}_1}{|\vec{K}_1|} + k_a \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}, \quad (2.16)$$

onde k_c e k_a são as componentes do vetor de onda ao longo das direções circunferencial e axial do nanotubo na BZ do grafeno.

O confinamento eletrônico ao longo do vetor quiral \vec{C}_h impõe condições de contorno para o vetor \vec{k} . Assim, ele possui valores discretos ao longo desta direção da seguinte forma:

$$\vec{k} = \mu\vec{K}_1 + k_a \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}, \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, N-1) \quad (2.17)$$

com k_a variando de forma contínua entre $-1/2$ e $1/2$. Uma vez que t_1 e t_2 não tem divisor comum (exceto 1), nenhum dos $\mu\vec{K}_1$ são vetores da rede recíproca do grafeno. Dessa forma, estes vetores formam um conjunto quantizado associados às condições de contorno do nanotubo. Esta quantização determina linhas de vetores k permitidos sobre a BZ do grafeno, chamadas de linhas de corte, e são espaçadas por uma distância igual ao módulo do vetor \vec{K}_1 (60). Se o nanotubo escolhido apresenta uma linha de corte que atravessa o ponto K da BZ do grafeno, ele terá um comportamento metálico. Esta condição é satisfeita quando $n = m$ ou quando $n - m$ é múltiplo de 3 (60) (em diâmetros menores a reibridização influência de forma diferente este comportamento).

No método *zone folding*, a estrutura de bandas 1D do nanotubo representa seções transversais das bandas de energia em 2D do grafeno. Dessa maneira, a energia do sistema 1D pode ser obtida como segue

$$E_{1D}(k_a, \mu) = E_{2D}\left(\mu\vec{K}_1 + k_a \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}\right), \quad (2.18)$$

onde E_{2D} corresponde à estrutura eletrônica do grafeno. Nas Figs. 16a-c são mostradas as estruturas de bandas dos nanotubos *armchair*-(5,5), *zigzag*-(9,0) e *quiral*-(8,2) obtidas aplicando o método *zone folding* aos resultados calculados a partir da aproximação *tight binding* para primeiros vizinhos, respectivamente (82).

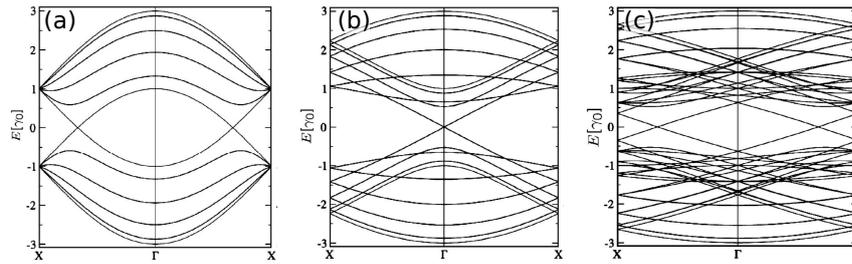


Figura 16 – Estrutura eletrônica dos nanotubos (a) (5,5), (b) (9,0) e (c) (8,2) obtidas através do método *zone folding* aplicado aos resultados calculados via método *tight binding*, respectivamente. O parâmetro de *hopping* de primeiros vizinhos utilizado foi $t = 2,9$ eV e a energia de Fermi está localizada em 0 eV. Adaptada de (82).

2.5 Sistemas bi-dimensionais de carbono sp^2 além do grafeno

Outro mecanismo que tem sido investigado pela comunidade científica, no intuito de modificar as propriedades eletrônicas do grafeno, é a reorganização dos átomos em arranjos não convencionais (modificação da rede *honeycomb* do grafeno). Uma das primeiras propostas teóricas nesse sentido foi a *Pentaheptite* (42) (ver Fig. 17a). Ela foi pensada como um arranjo estrutural periódico não-hexagonal, mas que mantém a hibridização sp^2 dos átomos. Essa estrutura possui apenas pentágonos e heptágonos no lugar dos hexágonos da rede do grafeno. Ela pode ser obtida por meio da introdução estendida de transformações do tipo Stone-Wales (SW) (83) (defeitos introduzidos no grafeno quando dois átomos vizinhos e a ligação entre eles são rotacionados de 90° (41)). A Fig. 17b representa a estrutura eletrônica dessa nanoestrutura ao longo das linhas de alta simetria da zona de Brillouin. A *Pentaheptite* possui uma característica metálica e os estados próximo ao nível de Fermi tem um caráter π . Já os estados mais distantes desse nível possuem um caráter σ .

Outro exemplo de nanoestrutura com hibridização sp^2 é o *Graphenylene*. Ele é um alótropo de carbono 2D formado pela união de anéis hexagonais por meio de anéis de quadrados (ver Fig. 18a) (84). A estrutura eletrônica demonstra que esse sistema é semiconductor com um pequeno *gap* direto de energia de 0,025 eV, localizado no ponto *K*, como demonstrado na Fig. 18b. O estudo de diferentes formas 2D para o carbono sp^2 tem sido um campo ativo de pesquisa, com propostas de uma vasta coleção de novos arranjos estruturais (85, 42, 43, 86, 87).

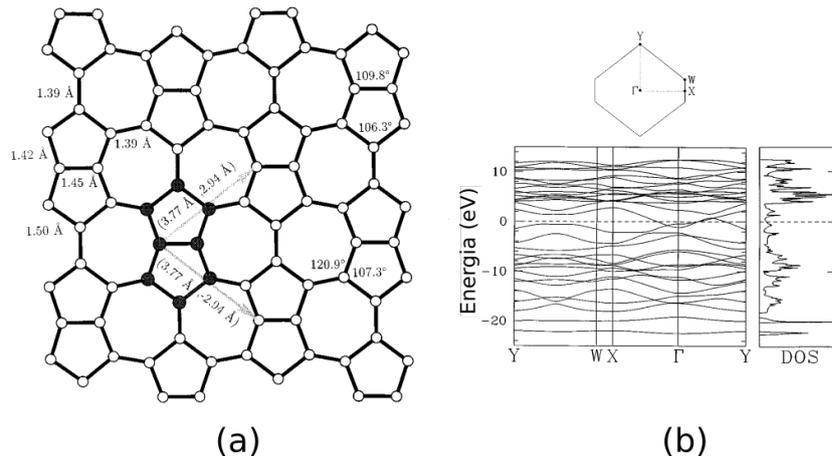


Figura 17 – (a) Arranjo estrutural de uma folha de *pentaheptite* junto com a célula unitária, os vetores de rede e os comprimentos de ligação. (b) Estrutura eletrônica e densidade de estados do sistema. A linha tracejada representa a Energia de Fermi, E_F , e as bandas são plotadas ao longo das linhas de alta simetria da zona de Brillouin, demonstrada acima. Fonte: (41).

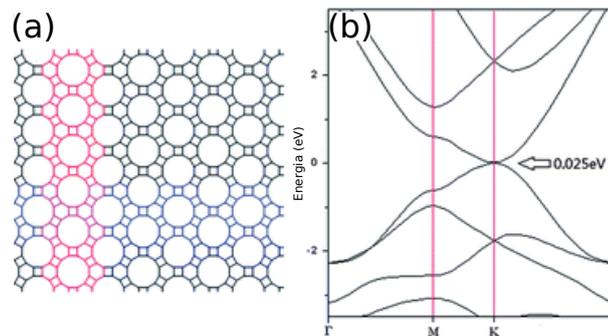


Figura 18 – (a) Estrutura 2D do *Graphenylene*. (b) Estrutura eletrônica com o *gap* de energia de 0,025 eV, localizado no ponto K. Adaptado de (84).

2.6 Estruturas baseadas no carbono com diferentes hibridizações

O sucesso na síntese, no estudo e na possibilidade de controlar as propriedades físicas do grafeno tem motivado teóricos e experimentais a explorar novos alótropos de carbono bi-dimensionais. Uma nova proposta teórica que vem chamando bastante atenção da comunidade científica nos últimos anos é a mistura de diferentes hibridizações em um mesmo nanocarbono. Essa possibilidade dá origem a diversas classes de novos alótropos de carbono. Um exemplo é a família de *Grafinos* (GY) (49), nos quais dois átomos de carbono com hibridização sp^2 ou anéis hexagonais são conectados por cadeias acetilênicas. Uma classe específica de grafinos são os *Grafidinos* (GDY) (50, 88). Eles possuem cadeias diacetilênicas conectando dois átomos de carbono com hibridização sp^2 ou entre anéis hexagonais. Estas estruturas podem ser propostas como sistemas híbridos, formados por misturas de átomos de carbono com hibridizações $sp-sp^2$

ou por meio de uma mistura de duas nanoestruturas, neste caso, a carbina (89, 90) e o grafeno (18) (ver Fig. 19).

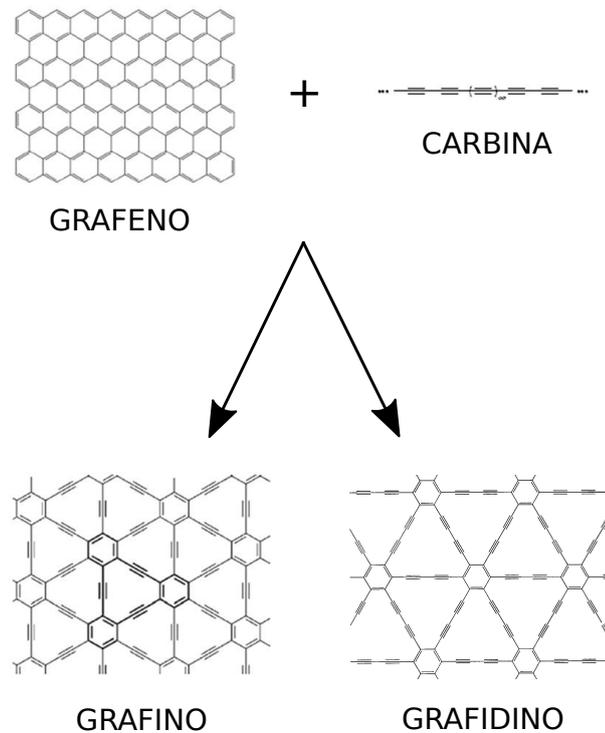


Figura 19 – Estrutura do grafeno e da carbina que formam os grafinos e grafidinos. Os sistemas com hibridização mista ($sp - sp^2$) são formados por uma mistura de dois alótropos de carbono com hibridizações sp e sp^2 . Adaptada de (90).

A liberdade de modificações provocada pela possibilidade de inserção de ligações acetilênicas nestes sistemas permite uma variedade de membros para a família dos grafinos. Alguns exemplos representativos são: α -grafino, β -grafino e γ -grafino (91). O α -grafino pode ser proposto por meio de inserção de cadeias acetilênicas entre os átomos de carbono no grafeno. Já o β -grafino é proposto pela inserção de cadeias acetilênicas entre os átomos de carbono no grafeno, exceto entre os átomos que conectam dois hexágonos. O γ -grafino é proposto pela inserção de cadeias acetilênicas entre dois anéis benzênicos. Essas três possibilidades são ilustradas nas Figs. 20a-c, respectivamente. Por meio de uma reação de acoplamento na superfície do cobre, em 2010 Li et al. (92) sintetizaram com sucesso o γ -grafino. Após esse sucesso da síntese, o número anual de publicações em periódicos relacionados a estes sistemas cresceram significativamente (93, 94, 95), refletindo uma maior atenção da comunidade científica.

Existem outras possibilidades de se obter estruturas por meio de misturas de outras hibridizações. Por exemplo, uma mistura de átomos com hibridizações $sp - sp^3$ é observada no

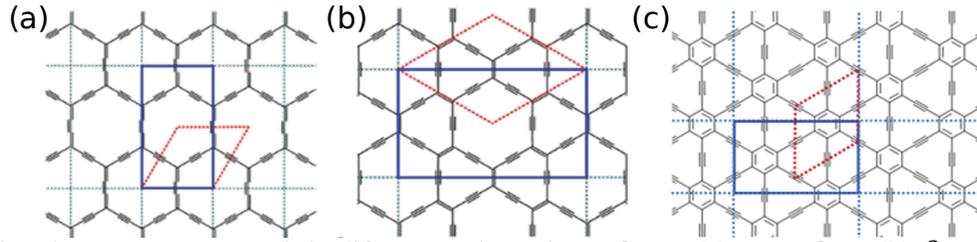


Figura 20 – Ilustração estrutural de diferentes tipos de grafinos. (a) α -grafino, (b) β -grafino e (c) γ -grafino. As linhas pontilhadas vermelhas mostram a célula unitária de cada sistema. Adaptada de (91).

caso do *yne-diamond* (96, 97). Este é um alótropo de carbono proposto por meio da inserção de ligações acetilênicas na estrutura do diamante. Para o carbono H_{18} (98), a proposta de mistura seria de átomos com hibridizações $sp^2 - sp^3$. Este alótropo de carbono é estável, com oito átomos por célula unitária, e possui um comportamento metálico. Ele possui uma alta densidade atômica, de $3,135\text{g/cm}^3$, que é maior que a densidade no grafite de $2,28\text{g/cm}^3$. Curiosamente, através de uma simulação de difração de raio-X (DRX), o padrão do carbono H_{18} correspondeu a uma das fases do carbono não identificada em recentes experimentos de detonação em uma caverna de diamante. No entanto, esses sistemas possuem um arranjo tri-dimensional. Mais recentemente, Zhang et al. propôs um novo alótropo *quasi*-bi-dimensional (apresentando uma pequena espessura), o pentagrafeno (51), que possui átomos de carbono com hibridizações $sp^2 - sp^3$. Esse sistema é constituído inteiramente de pentágonos (ver Fig. 21a) e se assemelha a um revestimento pentagonal de Cairo. Sua estrutura foi inspirada pela síntese do fulereno C_{20} (estrutura baseada em arranjos pentagonais (99)). Ao contrário do grafeno, a estrutura eletrônica desse sistema mostrou uma característica semicondutora, com um *gap* direto de energia da ordem de $3,25\text{ eV}$ (ver Fig. 21b). Suas propriedades mecânicas foram reportadas na literatura e uma série de cálculos teóricos confirmaram a sua estabilidade energética e estrutural (51).

Da mesma maneira que as nanofitas de grafeno podem ser conceitualmente obtidas através de cortes específicos no grafeno, Yuan et al. (100) propôs cortes na folha de pentagrafeno (ver Fig. 22a) para obter sistemas uni-dimensionais, denominados de nanofitas de pentagrafeno (PGNR, do inglês *Penta Graphene Nanoribbon*). Quando o corte é ao longo da direção \vec{D}_1 , 3 famílias de nanofitas são obtidas, a saber: ZZ (*zigzag-zigzag*), Fig. 22b; ZA (*zigzag-armchair*), Fig. 22c e AA (*armchair-armchair*), ver Fig. 22d. Já quando o corte é ao longo da direção \vec{D}_2 , apenas a família SS, Fig. 22e, é obtida. Este estudo demonstrou que as PGNRs apresentam propriedades eletrônicas e magnéticas específicas. Por exemplo, apresentam comportamento semicondutor magnético bipolar que pode ser alcançado no estado ferromagnético para todos

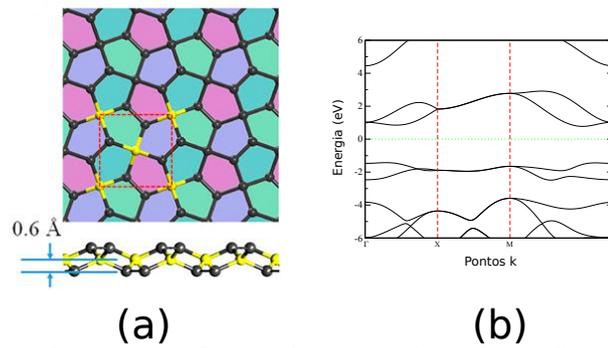


Figura 21 – (a) Ilustração do pentagrafeno (vista superior e lateral) com a célula unitária delimitada pelas linhas pontilhadas vermelhas e a espessura representada em azul. (b) Estrutura eletrônica do pentagrafeno com o nível de Fermi em $E = 0,0$ eV. Adaptada de (51).

as PGNRs. Esta característica tem potencial para o desenvolvimento de dispositivos de armazenamento de informações. Por outro lado, os estudos sobre acoplamento eletromagnético nas PGNRs revelaram que um campo elétrico aplicado transversalmente à direção periódica pode transformar uma PGNR magnética-semicondutora em uma PGNR semi-metálica, com um *gap* de energia de 0,88 eV, o que é vantajoso em relação às nanofitas de grafeno.

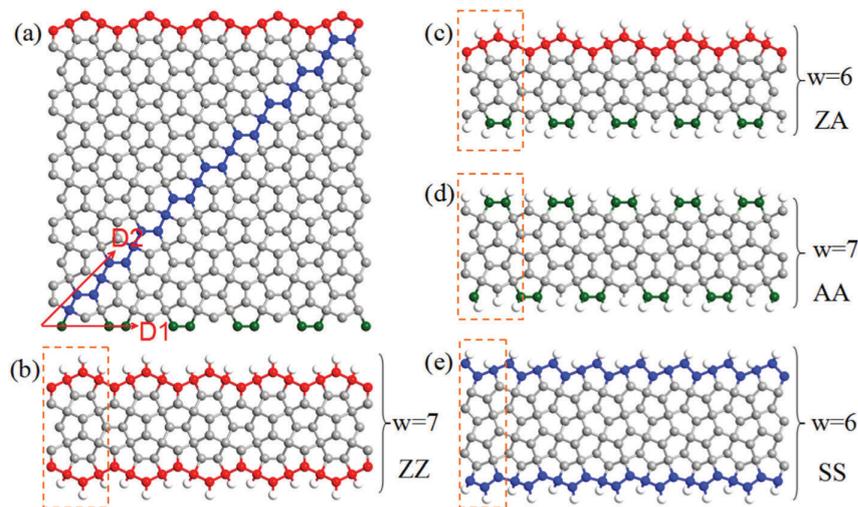


Figura 22 – (a) Estrutura do pentagrafeno, com \vec{D}_1 e \vec{D}_2 determinando as orientações cristalográficas dos cortes. As quatro nanofitas, com diferentes configurações de borda, são (b) ZZ (*zigzag-zigzag*), (c) ZA (*zigzag-armchair*), (d) AA (*armchair-armchair*), para os cortes ao longo da direção \vec{D}_1 e (e) SS (corte ao longo da direção \vec{D}_2). Fonte: (100).

2.7 Outras nanoestruturas bi-dimensionais de carbono com hibridizações sp^2 - sp^3

Outros alótropos bi-dimensionais estáveis de carbono formados por uma mistura de átomos com hibridizações sp^2 - sp^3 foram recentemente propostos e estudados. Por exemplo, o

penta-hexa-grafeno (PH-grafeno) (101), que é uma estrutura formada por anéis pentagonais e, em menor proporção, anéis hexagonais (ver Fig. 23a), apresentou uma característica metálica, com cone de Dirac na sua estrutura de bandas e uma alta velocidade de Fermi (2.8×10^5 m/s). Uma característica dos elétrons nos níveis de fronteira é se distribuírem em orbitais p_z delocalizados, como mostrado na Fig. 23b.

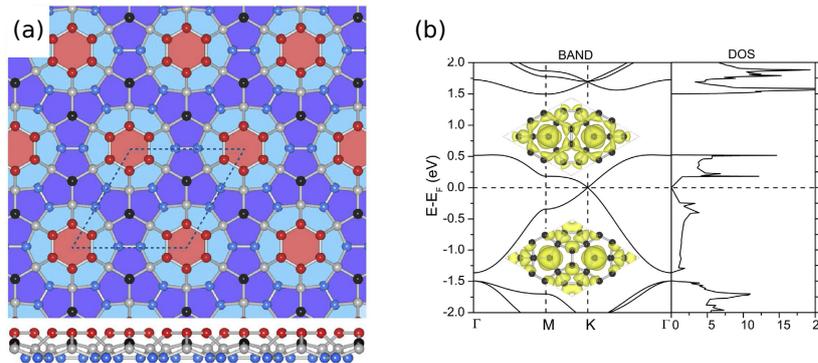


Figura 23 – (a) Ilustração do penta-hexa-grafeno (PH-grafeno). A região cercada por linhas pontilhadas em azul indica a célula primitiva. (b) Estrutura eletrônica e DOS do PH-grafeno. LDOS para as duas bandas com cones de Dirac na vizinhança do nível de Fermi e distribuição parcial da densidade de carga para todo o intervalo de energia. Adaptada de (101).

Outro alótropo de carbono que mistura hibridizações $sp^2 - sp^3$ e que foi recentemente proposto é o C568 (102). Ele é composto por anéis pentagonais, hexagonais e octagonais (ver Fig. 24a). Cálculos mostraram que esse alótropo possui um *gap* de energia indireto de 1,13 eV e os estados próximos ao nível de Fermi são principalmente originados dos orbitais do tipo p , dos átomos *quasi- sp^2* , como observado na LDOS (51) (ver Fig. 24b).

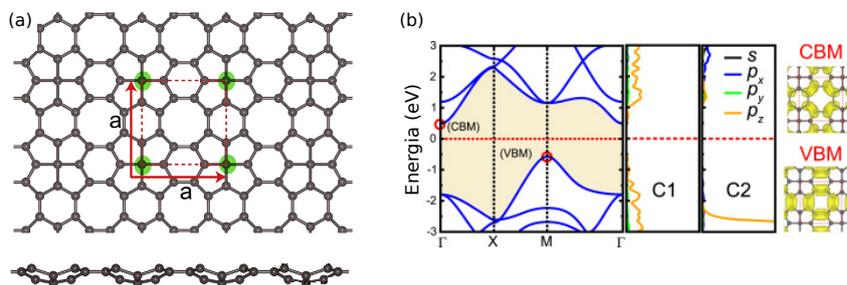


Figura 24 – (a) Ilustração do C568. A região delimitada por linhas tracejadas em vermelho indica a célula primitiva. (b) Estrutura eletrônica do sistema C568 com a PDOS para os átomos sp^2 e sp^3 e a LDOS para o CBM e o VBM. Aqui, a linha vermelha pontilhada representa o nível de Fermi. Adaptada de (102).

Apesar de um grande número de alótropos de carbono terem sido propostos, a busca por novas estruturas de carbono ainda tem sido um campo de pesquisa muito ativo. Por exemplo,

um novo alótropo estável de carbono foi proposto por meio de uma modificação estrutural no pentagrafeno (transformação Stone-Wales (SW) (83)). Este sistema é o tetrahexacarbono (103) (ver Fig. 25a) e é composto por anéis tetragonais e hexagonais. Ele possui um *gap* de energia bastante largo, de 2,63 eV no ponto Γ (ver Fig. 25b), e é dinamicamente estável, podendo suportar temperaturas acima de 1000K. As mobilidades de elétrons e de buracos possuem características anisotrópicas marcantes. Para a mobilidade eletrônica, temos o valor de $10^4 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, que é uma ordem de grandeza maior que a folha de fósforo negro ($10^3 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e duas ordens de grandeza maior que a folha de MoS_2 ($200 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

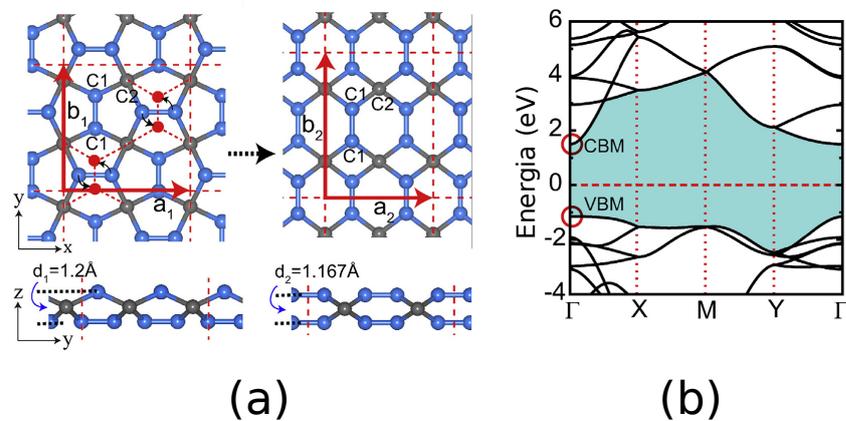


Figura 25 – (a) Ilustração da construção do tetrahexacarbono a partir de pentagrafeno. Visão superior do pentagrafeno com célula unitária quadrada composta por 12 átomos marcados com linhas pontilhadas em vermelho. Os vetores da rede a_1 e a_2 são marcados com setas vermelhas sólidas. As esferas de cor azul e cinza representam átomos de carbono com hibridizações sp^2 (C1) e sp^3 (C2). A vista lateral da folha também é mostrada. (b) A estrutura eletrônica do tetrahexacarbono com o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) destacados no gráfico. Adaptada de (103).

Wei et al. estudaram as propriedades mecânicas do tetrahexacarbono por meio da aplicação de tensões uniaxiais (104). Eles observaram que este material exibe uma alta resistência à tensão superficial, superando o grafeno e o pentagrafeno. Também demonstrou uma razão de Poisson negativa intrínseca para o sistema. Por meio da hidrogenação, Kilic et al. (105) investigaram as modificações das propriedades físicas e químicas do tetrahexacarbono. Ele observou que, dependendo de diferentes configurações de hidrogenação, a estrutura eletrônica pode ser modulada e podem ser inclusive observadas transições de *gaps* direto-indireto-direto. Também mostraram que a hidrogenação modifica o comportamento intrínseco de anisotropia óptica do sistema.

2.8 Propostas de síntese das nanoestruturas bi-dimensionais além do grafeno

Mesmo que o grafeno tenha sido isolado por meio de uma técnica de esfoliação mecânica simples, já existem diferentes técnicas para produzir essa nanoestrutura. A deposição de vapor químico (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) (106) e o crescimento epitaxial de grafeno em carboneto de silício (SiC, do inglês *Epitaxial Graphene Growth on Silicon Carbide*) (107) são alguns exemplos representativos. No entanto, os alótropos de carbono bi-dimensionais com topologias não benzoidais ainda carecem de processos de síntese. O controle preciso do crescimento desses sistemas ainda impõe um enorme desafio. Mesmo assim, alguns métodos de síntese com potencial para contornar esta dificuldade foram reportados recentemente na literatura. Estes métodos são classificados em duas diferentes abordagens: os do tipo *top-down* e os do tipo *bottom-up*, que são ilustrados na Fig. 26.

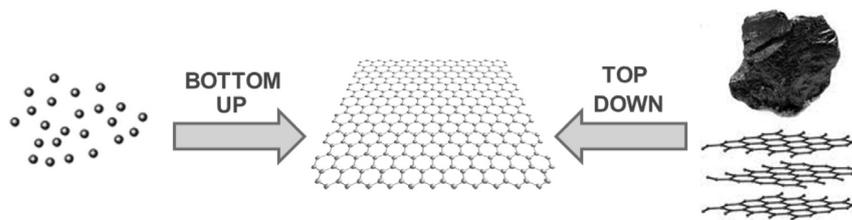


Figura 26 – Representação esquemática das perspectivas *bottom-up* e *top-down*. Adaptada de (108).

A ideia básica da perspectiva *top-down* é partir de uma estrutura maior (*bulk*) e quebrá-la em sistemas menores. Utilizando essa perspectiva, os sistemas obtidos possuem um alto controle no posicionamento dos sistemas adquiridos. Como exemplos, podemos citar a separação dos planos do grafite, por esfoliação mecânica (109) e a obtenção do pentagrafeno proposta por Zhang et al. (51) por meio da quebras das ligações covalentes entre as camadas do carbono T12 (110), como é representada na Fig. 27.

Para a perspectiva *bottom-up*, a ideia básica é partir de sistemas menores, como átomos ou moléculas, e concatenar, isto é, juntar os sistemas menores para formar os sistemas maiores. Essa técnica apresenta um alto controle na resolução atômica, garantindo uma precisão em nível nanométrico. Um exemplo dessa técnica pode ser aplicado na fabricação de nanofitas de grafeno (31). Cai et al. reportaram um método para a produção de nanofitas com precisão atômica, com diferentes topologias de borda e larguras. Para obter os sistemas, eles utilizaram precursores moleculares de polifenileno e ciclos de dehidrogenação assistida por superfície.

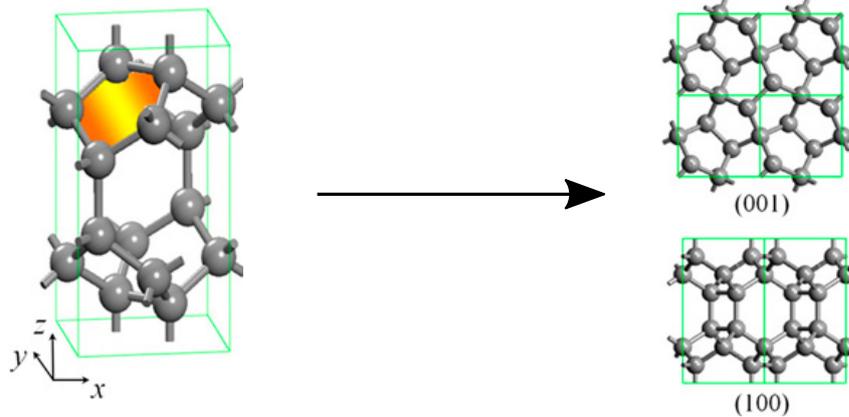


Figura 27 – Ilustração da técnica *top-down* de exfoliação do carbono T12 para a obtenção do pentagrafeno. Adaptada de (51).

Outro exemplo da perspectiva *bottom-up* reportado mais recentemente na literatura é a produção de nanofitas com topologias não benzoidais. Elas são obtidas a partir da fusão de poliazuleno em sínteses assistidas por superfície, como descrito por Fan et al. (56). Eles empregaram moléculas de dibromoazuleno (ver Fig. 28) como precursor molecular não benzoidal (consistindo de anéis pentagonais e heptagonais), para obter, por meio de um acoplamento Ullmann de superfície, as cadeias de poliazuleno. Em seguida, através de uma fusão lateral das cadeias de poliazuleno desidrogenizadas, são formadas as nanofitas de carbono de phagrafeno (86) ou de tetra-penta-hepta (TPH)-grafeno (56), como ilustrado na Fig. 28. De acordo com as diferentes posições relativas das cadeias de poliazuleno, estas duas nanofitas podem ser formadas. Essa estratégia de síntese pode pavimentar um caminho promissor para a obtenção de outros alótropos de carbono com estruturas não benzoidais.

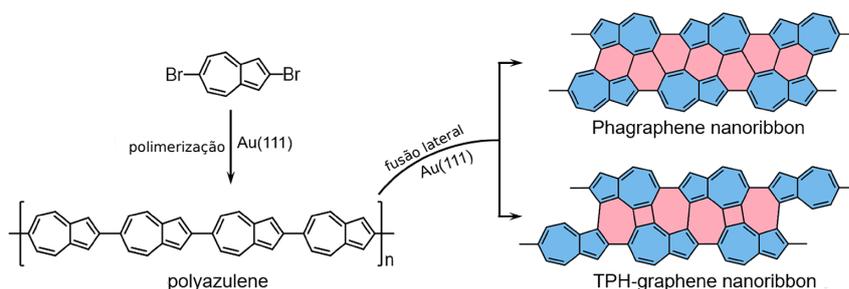


Figura 28 – Esquema de síntese das nanofitas de alótropos de carbono bi-dimensionais não benzoidais. Adaptada de (56).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo, apresentaremos a metodologia utilizada nos cálculos teórico-computacionais discutidos nesta tese. Inicialmente, faremos uma breve introdução de conceitos relacionados à mecânica quântica, seguida de uma breve discussão acerca do problema de muitos corpos. Logo após, descreveremos a teoria do funcional da densidade (DFT), as equações de Kohn-Sham e algumas aproximações comumente utilizadas nestes tipo de cálculo computacional. Por fim, apresentaremos os detalhes computacionais utilizados nas simulações realizadas nesta tese.

3.1 Equação de Schrodinger

Com o surgimento da mecânica quântica, no início do século XX, muitos físicos passaram a buscar o entendimento de diversos fenômenos da natureza relacionados à estrutura atômica da matéria. A equação de Schrodinger é o elo central desta teoria e descreve como o estado de um sistema físico muda com o tempo. Este formalismo considera que cada sistema tem uma função de onda associada ao seu estado físico. Para o caso não relativístico, a equação de Schrodinger independente do tempo possui a seguinte forma (111):

$$E\Psi = \hat{H}\Psi, \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E representa o autovalor de energia e Ψ corresponde à autofunção do sistema.

Para sistemas formados por elétrons (índices minúsculos) e núcleos (índices maiúsculos), o Hamiltoniano \hat{H} pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.2)$$

ou de forma reduzida

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n}, \quad (3.3)$$

onde \hat{T}_e e \hat{T}_n são os operadores de energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente, \hat{V}_{e-n} representa a energia potencial entre elétrons e núcleos, \hat{V}_{e-e} representa a energia potencial associada à repulsão elétron-elétron e \hat{V}_{n-n} é a energia potencial correspondendo à repulsão núcleo-núcleo. No entanto, as soluções analíticas dessa equação são obtidas apenas para sistemas de um elétron. A razão disso é que a interação coulombiana acopla o movimento dos elétrons e

núcleos, de modo que a solução analítica para do problema de muitos corpos não é conhecida. Portanto, para estudar e prever diferentes fenômenos a nível quântico, é necessário desenvolver mecanismos para a obtenção de uma solução, pelo menos aproximada, do problema.

Uma primeira dificuldade que surge quando se busca resolver o problema quântico de muitos corpos é o termo de interação atrativo elétron-núcleo. Ele acopla os movimentos eletrônicos e nucleares. Uma aproximação que é feita para contornar essa dificuldade permite que a equação de Schrodinger seja resolvida separadamente para elétrons e núcleos. Essa simplificação é conhecida por Aproximação de Born-Oppenheimer (112) e encontra razão física no fato dos núcleos serem muito mais pesados que os elétrons. Essa aproximação será objeto de discussão na próxima seção.

3.2 Aproximação adiabática ou Born-Oppenheimer

Considerando o Hamiltoniano completo \hat{H} da Eq. 3.3, é impraticável obter a solução analítica da equação de Schrodinger (Eq. 3.1). Buscando contornar essa dificuldade, é introduzida a Aproximação de Born-Oppenheimer (112). Como a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, é razoável considerar que o termo de energia cinética dos núcleos possa, em uma aproximação extrema, ser ignorado, isto é, supor que os núcleos estariam aproximadamente fixos, o que permite resolver separadamente a parte eletrônica da nuclear. Apesar de existir um amplo tratamento matemático na afirmação acima, aqui serão discutidos conceitos associados à Aproximação de Born-Oppenheimer de uma forma qualitativa e simplificada.

Levando em conta essa consideração, a função de onda do sistema pode ser separada em uma parte eletrônica e uma parte nuclear, sendo expressa como um produto de duas funções da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_i) \cdot \chi(\mathbf{R}_I), \quad (3.4)$$

onde $\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_i)$ define um conjunto completo de estados para os elétrons em cada configuração atômica (\mathbf{R}) , com $\chi(\mathbf{R}_I)$ sendo uma função de onda nuclear que é também vista como coeficientes dos estados eletrônicos.

A solução para o sistema de núcleos e elétrons obedece à seguinte equação:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I). \quad (3.5)$$

Desse modo, considerando a separação de variáveis expressa na Eq. 3.4, o movimento nuclear

pode ser descrito a partir de

$$\left(-\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U_i(\mathbf{R}_I) \right) \chi(\mathbf{R}_I) = E_{ni} \chi(\mathbf{R}_I), \quad (3.6)$$

onde $n = 1, 2, 3, \dots$, rotula os estados nucleares e $U_i(\mathbf{R}_I)$ é uma função potencial modificada para os núcleos (29). Com isso, na Eq. 3.6, o movimento dos núcleos são descritos separadamente do movimento dos elétrons.

Também, considerando a separação de variáveis expressa na Eq. 3.4, a parte eletrônica da Eq. 3.5 satisfaz à seguinte equação de Schrodinger

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + E_{II}] \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_i) = E_i(\mathbf{R}_I) \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}_i), \quad (3.7)$$

onde $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + E_{II}$ é comumente denominado de Hamiltoniano eletrônico, E_{II} é a interação nuclear clássica, constante para o problema eletrônico e que pode ser desconsiderado na descrição dos elétrons, e $E_i(\mathbf{R}_I)$ são os autovalores eletrônicos para cada configuração nuclear (29).

Mesmo com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrodinger pode ser resolvida exatamente apenas para sistemas mono-eletrônicos. Com a finalidade de aplicá-la em sistemas multi-eletrônicos, desenvolvimentos adicionais são necessários. Esse tópico será discutido na próxima seção.

3.3 Sistemas de muitos elétrons

Há diferentes métodos de solução para a equação de Schrodinger eletrônica. Nestes, a aproximação de elétrons independentes é normalmente utilizada como ponto de partida. Nela, os elétrons são considerados como partículas independentes em um potencial efetivo. Uma possível forma para a função de onda do sistema eletrônico é escrevê-la como um produto de funções de onda mono-eletrônicas,

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_n(\mathbf{r}_n). \quad (3.8)$$

Essa forma corresponde à aproximação proposta por Hartree, em 1927. Hartree considerou que o potencial sentido por um elétron é devido a um campo médio criado pela nuvem eletrônica dos outros elétrons remanescentes e pelo potencial dos núcleos (113). Em geral, as teorias de partículas independentes se baseiam em um potencial efetivo que leva em

conta os efeitos das interações reais. Nesse formalismo, escrevemos equações de Schrodinger com a seguinte forma,

$$\hat{H}_{eff}^i \phi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}). \quad (3.9)$$

O potencial efetivo $V_{eff}(\mathbf{r})$ atua em um elétron na posição \mathbf{r} e pode ser expresso da seguinte forma

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

O primeiro termo, V_{ext} , é o potencial externo sentido pelos elétrons. O segundo termo, $V_{Hartree}$, é o potencial de Hartree. Ele é análogo ao potencial eletrostático clássico sentido por uma partícula devido à densidade eletrônica dos elétrons restantes. Esse potencial possui a seguinte forma funcional:

$$V_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')n(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.11)$$

onde $n(\mathbf{r})$ representa a densidade eletrônica na posição \mathbf{r} (do qual retira-se a contribuição devido ao elétron que está sendo descrito). Os elétrons são partículas *fermiônicas*, isto é, quando dois elétrons têm as suas posições trocadas, a função de onda deve mudar de sinal (condição de anti-simetrização). Entretanto, essa característica não está satisfeita, na aproximação de Hartree.

Um aperfeiçoamento desta teoria é levar em conta a anti-simetrização da função de onda. Uma possibilidade para isso é considerar que a função de onda de muitos elétrons possa ser escrita como um determinante de Slater (114) da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\sigma_1(\mathbf{s}_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\sigma_1(\mathbf{s}_2) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_n)\sigma_1(\mathbf{s}_n) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1)\sigma_2(\mathbf{s}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\sigma_2(\mathbf{s}_2) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_n)\sigma_2(\mathbf{s}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1)\sigma_n(\mathbf{s}_1) & \phi_n(\mathbf{r}_2)\sigma_n(\mathbf{s}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n)\sigma_n(\mathbf{s}_n) \end{bmatrix}, \quad (3.12)$$

onde $\phi_i(\mathbf{r}_j)$ são os orbitais espaciais e $\sigma_l(\mathbf{s}_m)$ são funções associadas ao *spin*. Os *spin*-orbitais devem ser linearmente independentes e se, além disso, são ortonormais, as equações são bastante simplificadas (29). Essa forma de escrever a função de onda é a base da aproximação de Hartree-Fock (HF) (115, 116). Com isso, o valor esperado do Hamiltoniano (Eq. 3.7), usando unidades

atômicas de Hartree¹, é dado por

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle &= \sum_{i,\sigma} \int d\mathbf{r} \phi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \Delta^2 + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \right] \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma_i,\sigma_j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_i^{\sigma_i*}(\mathbf{r}) \phi_j^{\sigma_j*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_i^{\sigma_i}(\mathbf{r}) \phi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}') \\ &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \phi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}) \phi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \phi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) \phi_j^{\sigma}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (3.13)$$

O primeiro termo agrupa o valor esperado do Hamiltoniano para os elétrons independentes que envolve uma soma sobre todos os orbitais, enquanto o segundo e o terceiro termos são as interações diretas e de troca entre elétrons, respectivamente, que são somas duplas.

Na aproximação de Hartree-Fock, a energia total é minimizada com respeito a todos os graus de liberdade da função de onda dada pela forma da Eq. 3.12. Utilizando a ortonormalidade para simplificar as equações, a equação de Schrodinger de um elétron pode ser reescrita da seguinte forma (29),

$$\hat{H}_{eff}^i \psi_i(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta^2 + \hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) \right] \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{\sigma} \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.14)$$

com

$$\hat{V}_{eff}^{i,\sigma}(\mathbf{r}) = V_{ext}^{\sigma}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + \hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.15)$$

e o operador de troca $\hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r})$ é dado pela soma sobre todos os orbitais com o mesmo *spin* σ

$$\hat{V}_x^{i,\sigma}(\mathbf{r}) = - \left[\sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \frac{\psi_j^{\sigma}(\mathbf{r})}{\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (3.16)$$

A aproximação de Hartree-Fock é amplamente usada em cálculos de estrutura eletrônica. No entanto, o determinante de Slater não descreve exatamente a função de onda de muitos elétrons, pois todas as correlações, exceto aquelas requeridas pelo princípio de exclusão de Pauli, são negligenciadas. Na próxima seção é discutido outro método para o problema de muitos elétrons. Tal teoria leva em conta não apenas os efeitos de troca mas também os efeitos de correlação.

3.4 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Em 1964, Hohenberg e Kohn (117) propuseram a Teoria do Funcional da Densidade - DFT (do inglês *density functional theory*), como um novo método para resolver problemas

¹ Os termos podem ser escritos da forma mais simples com $m_e = e = 1/4\pi\epsilon_0 = 1$.

quânticos. A ideia central é utilizar a densidade eletrônica do sistema no estado fundamental como chave para resolver o problema eletrônico. Com isso, os termos do Hamiltoniano podem ser escritos como funcionais dessa densidade. Ao contrário de outras teorias que abordam o problema de muitos elétrons, a DFT é, a princípio, uma teoria exata. Contudo, diversas aproximações são feitas para se aplicar esse método na prática. Esta teoria teve os trabalhos de Thomas (113) e Fermi (118), em 1927, como precursores. Porém, a DFT alcançou sua forma definitiva com os trabalhos de Hohenberg e Kohn (117) e Kohn e Sham (119), na década de 1960, como será discutido a seguir.

3.4.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Os dois teoremas anunciados por Hohenberg e Kohn, em 1964, estabelecem as bases para a DFT (117). Neles é demonstrado que através da densidade eletrônica do estado fundamental é possível obter a energia exata do estado fundamental.

O primeiro teorema pode ser enunciado da seguinte forma:

1º Teorema: *Da densidade $\rho_o(\mathbf{r})$ do estado fundamental pode-se determinar, sem ambiguidade, o potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ de um sistema de muitos elétrons, a menos de uma constante.*

O 1º teorema permite considerar que a densidade eletrônica pode ser usada como uma entidade básica, que caracteriza de forma unívoca o sistema.

Prova: Considere dois potenciais externos

$$V_{ext}(\mathbf{r}) \text{ e } V'_{ext}(\mathbf{r}),$$

que diferem um do outro por uma quantidade não constante, mas que resultam na mesma densidade eletrônica ρ_0 para o estado fundamental. Os dois definem os Hamiltonianos

$$H \text{ e } H',$$

que possuem estados fundamentais descritos pelas funções de onda

$$\psi \text{ e } \psi',$$

correspondendo às energias E_0 e E'_0 , respectivamente. Assim, tem-se que:

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V_{ext} - V'_{ext} | \psi' \rangle, \\ E_0 &< E'_0 + \int \psi'^*(\mathbf{r}) [V_{ext}(\mathbf{r}) - V'_{ext}(\mathbf{r})] \psi'(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Por outro lado,

$$\begin{aligned} E'_0 &= \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V'_{ext} - V_{ext} | \psi \rangle, \\ E'_0 &< E_0 + \int \psi^*(\mathbf{r}) [V'_{ext}(\mathbf{r}) - V_{ext}(\mathbf{r})] \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Somando a Eq. 3.17 com a Eq. 3.18, os termos da integral se anulam. Logo, chega-se à seguinte inconsistência

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0. \quad (3.19)$$

A Eq. 3.19 demonstra que ao considerar dois potenciais externos distintos, V_{ext} e V'_{ext} , para uma mesma densidade de estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$, surge uma contradição, isso confirma que o potencial externo é determinado de forma unívoca pela densidade eletrônica do estado fundamental (117).

A energia, como um funcional da densidade eletrônica, pode ser escrita por meio de

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.20)$$

onde $T[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia cinética, $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ a energia de interação elétron-elétron e $E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ a interação elétron-núcleo e outras contribuições de campos externos. Os termos $T[\rho(\mathbf{r})]$ e $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ podem ser separados do último termo, pois são termos universais que independem do sistema. Reescrevendo a Eq. 3.20, têm se

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.21)$$

Aqui, F_{HK} é um funcional universal correspondendo à soma da energia cinética e da interação elétron-elétron.

O segundo teorema pode ser estabelecido como segue:

2º Teorema: *A densidade eletrônica ρ_0 do estado fundamental é aquela que minimiza o funcional da energia em termos da densidade. Esse funcional possui o valor mínimo $E[\rho_0(\mathbf{r})]$ que corresponde à energia do estado fundamental E_0 .*

Prova: Para um sistema de N partículas, pode-se considerar a seguinte equação:

$$E_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}, \quad (3.22)$$

onde E_{HK} é o funcional da energia. Considere um sistema com uma densidade do estado fundamental $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$, que corresponde ao potencial externo $V_{ext}^{(0)}(\mathbf{r})$ e com função de onda $\psi(\mathbf{r})$. O valor do funcional de energia pode ser obtido da seguinte forma:

$$E_0 = E_{HK}[\rho^{(0)}] = \langle \psi | H | \psi \rangle. \quad (3.23)$$

Considere agora uma densidade diferente $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ que corresponde a uma função de onda $\psi'(\mathbf{r})$ diferente daquela do estado fundamental. A energia E' desse estado é maior que E_0 , desde que

$$E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = E'. \quad (3.24)$$

Assim, a energia calculada pela Eq. 3.20 tem o seu menor valor para a densidade do estado fundamental $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$. Se o funcional F_{HK} for conhecido, pode-se encontrar a densidade exata do estado fundamental, e a sua energia, através de um processo de minimização do funcional da energia total do sistema (ver a Eq. 3.22) com respeito à variação na densidade $\rho(\mathbf{r})$. Por fim, esses dois teoremas mostram que todas as propriedades de um sistema podem ser determinadas a partir da densidade eletrônica do estado fundamental.

3.4.2 Equações de Kohn-Sham

Os teoremas de Hohenberg-Kohn sugerem uma solução exata do problema de muitos corpos através da densidade do estado fundamental. Porém, eles não fornecem um procedimento prático no uso dos funcionais para encontrar a densidades do estado fundamental. Em 1965, Kohn e Sham (119) sugeriram um caminho para solucionar este problema e contribuíram fortemente para a DFT.

Kohn e Sham propuseram substituir o sistema original, que apresenta elétrons interagentes, por um sistema auxiliar (fictício) com elétrons não interagentes. Neste *ansatz*, a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema original é igual à densidade eletrônica do sistema auxiliar. Na proposta de Kohn-Sham, todos os aspectos sem análogo clássico, presentes na interação elétron-elétron, recaem sobre um termo chamado de troca-correlação E_{xc} .

Dessa forma, o funcional universal descrito anteriormente tem a seguinte forma:

$$F_{HK}[\rho] = T_{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.25)$$

onde T_{KS} é a energia cinética das partículas independentes e $J[\rho]$ representa a contribuição de Hartree para a interação Coulombiana elétron-elétron com análogo clássico. Já o termo E_{xc} leva em conta todos os efeitos não clássicos da interação elétron-elétron (troca e correlação) e a parte da energia cinética do sistema real não descrita por T_{KS} . O mesmo pode ser escrito como (29):

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_{KS}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]). \quad (3.26)$$

Portanto, a energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ é a diferença entre a energia cinética do sistema real e a energia cinética do sistema auxiliar mais a contribuição não-clássica da interação elétron-elétron.

Se o funcional $E_{xc}[\rho]$ for conhecido, então a energia exata do estado fundamental pode ser obtida. Consequentemente, a precisão dos resultados é limitada por este funcional (29). Já a densidade do problema original pode ser encontrada (Hohenberg e Kohn (117)) através da densidade do sistema auxiliar, que é dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.27)$$

onde N^{σ} é o número de autoestados ocupados de Kohn-Sham $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ para cada *spin*. Os estados $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ podem ser obtidos resolvendo equações de partículas independentes.

Para obter tais equações, deve-se minimizar o funcional da energia com respeito à densidade (Eq. 3.25). Usando a regra da cadeia, pode-se derivar a seguinte expressão (29):

$$\frac{\delta E_{KS}[\rho]}{\delta \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{ext}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})} = 0. \quad (3.28)$$

Atendendo ao vínculo associado à ortonormalidade dos autoestados, pode-se obter m conjunto de equações mono-eletrônicas de Kohn-Sham, que são equações tipo de Schrodinger, dadas por:

$$(\hat{H}_{KS}^{\sigma} - \varepsilon_i^{\sigma}) \psi_i^{\sigma}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.29)$$

onde ε_i são os autovalores e ψ_i são os autoestados de Kohn-Sham. O termo \hat{H}_{KS} é o Hamiltoniano efetivo de Kohn-Sham e tem a seguinte forma (em unidades atômicas de Hartree):

$$\hat{H}_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}), \quad (3.30)$$

com

$$V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}). \quad (3.31)$$

onde $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo ($\delta E_{ext}/\delta \rho$), $V_{Hartree}(\mathbf{r})$ é o potencial de Hartree ($\delta J_{ext}/\delta \rho$) e $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca-correlação ($\delta E_{xc}/\delta \rho$). O potencial $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o único termo que

não possui uma forma analítica conhecida, sendo necessário fazer algum tipo de aproximação. Esta forma do potencial de Kohn-Sham ($V_{KS}^\sigma(\mathbf{r})$) pode ser deduzida com o uso do 2º teorema de Hohenberg e Kohn (117) e da densidade $\rho(\mathbf{r})$, obtida pela função de onda do sistema auxiliar.

As soluções das equações de Kohn-Sham (Eq. 3.29) nos permitem obter a densidade do sistema auxiliar $\rho(\mathbf{r})$ (ver a Eq. 3.27)). No entanto, para obter o potencial de Kohn-Sham (V_{KS}), é necessária a densidade do sistema no estado fundamental. Logo, uma maneira de contornar essa situação é obter a densidade do estado fundamental de forma auto-consistente, seguindo as etapas abaixo:

- Parte-se de uma densidade tentativa inicial ρ_1 , com a qual se determina o potencial efetivo de Kohn-Sham V_{KS}^σ ;
- Com V_{KS}^σ , obtém-se os autoestados de Kohn-Sham (ψ_i);
- Através dos autoestados de Kohn-Sham (ψ_i), obtém-se uma nova densidade ρ_2 ;
- Compara-se ρ_2 com ρ_1
- Se não for atendido o critério de convergência definido, volta-se ao item 1 com uma mistura de ρ_1 e ρ_2 no lugar de ρ_1 e o processo recomeça até que seja verificada a convergência.

Uma vez determinada a densidade de forma auto-consistente, pode-se obter a energia total do estado fundamental. Diferente do modelo de Hartree-Fock, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é, a princípio, exata. Porém, em termos práticos, aproximações são feitas na forma do funcional de energia de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$ e conseqüentemente no correspondente potencial V_{xc} . Algumas formas de se fazer essa aproximação serão vistas a seguir.

3.4.3 Funcional de Troca - Correlação

O maior problema para descrever as propriedades eletrônicas dos sistemas com muitas partículas é representar de modo preciso a interação eletrônica. Na descrição de Kohn-Sham, toda essa complicação é localizada no funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$. Esse funcional pode ser expresso da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r}), \quad (3.32)$$

onde ε_{xc} é a energia de troca e correlação por elétron na posição \mathbf{r} , a qual depende da densidade $\rho(\mathbf{r})$ nesse mesmo ponto. Para as equações de Kohn-Sham, o potencial de troca e correlação V_{xc}^σ é derivado do funcional E_{xc} , que pode ser escrito como (29)

$$V_{xc}^\sigma = \varepsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r}) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r})}{\delta \rho(\mathbf{r}, \sigma)}. \quad (3.33)$$

A forma exata do funcional na Eq. 3.32 é desconhecida. Com isso, se faz necessário utilizar formas aproximadas para esse termo. As duas formas mais conhecidas são a aproximação de densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). Elas serão descritas a seguir.

3.4.3.1 Aproximação de densidade local - LDA

Nesta aproximação, Kohn e Sham consideraram que os sólidos, em muitos casos, podem ser considerados próximos do limite de um gás de elétrons homogêneo. Nesse limite, os efeitos de troca-correlação são locais (29). Assim, na aproximação LDA, a energia de troca-correlação por elétron em cada ponto é igual à energia por elétron de um gás de elétrons homogêneo, com a mesma densidade deste dado ponto. Essa aproximação pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})), \quad (3.34)$$

onde $\varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação de um gás de elétrons com densidade uniforme $\rho(\mathbf{r})$. Pode-se separar as contribuições de troca e correlação da seguinte forma

$$\begin{aligned} \varepsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) &= \varepsilon_x^h(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c^h(\rho(\mathbf{r})) \\ E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] &= E_x^h[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_c^h(\rho(\mathbf{r})), \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde $E_x^h[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca de Hartree-Fock para um sistema de gás de elétrons livres com densidade $\rho(\mathbf{r})$ (29) e o termo $\varepsilon_c^h(\rho(\mathbf{r}))$ representa a energia de correlação de um gás de elétrons homogêneo, que tem a sua forma desconhecida.

Entretanto, os efeitos de troca e de correlação para um gás de elétrons livres foram estimados com alta precisão por Ceperley e Alder (120), usando métodos de Monte Carlo Quântico. Seus resultados foram parametrizados por Perdew e Zunger (121) através do raio de Wigner $\mathbf{r}_s = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{1}{\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$:

$$\begin{aligned} \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) &= \frac{-0.4582}{\frac{\mathbf{r}_s}{a_0}}, \\ \text{e } \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) &= \begin{cases} \frac{0.1423}{1 + 1.9529 \sqrt{\frac{\mathbf{r}_s}{a_0}} + 0.334 \frac{\mathbf{r}_s}{a_0}}, & \mathbf{r}_s \geq 1, \\ 0.0480 + 0.03111 n \frac{\mathbf{r}_s}{a_0} - 0.0116 \frac{\mathbf{r}_s}{a_0} + 0.0020 \mathbf{r}_s \ln \frac{\mathbf{r}_s}{a_0}, & \mathbf{r}_s < 1, \end{cases} \end{aligned}$$

onde a_0 é o raio de Bohr e $\varepsilon_x(\rho(\mathbf{r}))$ e $\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))$ estão em unidades atômicas de Hartree. Esta parametrização tem se mostrado muito eficiente para descrever as energias de correlação.

A aproximação LDA funciona bem para materiais sólidos (122, 123), especialmente para metais, e tem apresentado uma boa descrição mesmo em casos onde a variação da densidade é alta como em átomos e moléculas livres (124).

3.4.3.2 Aproximação do gradiente generalizado - GGA

Para sistemas reais, a densidade não é homogênea e a LDA pode falhar em dar resultados precisos. Uma forma de refinar essa aproximação é expressar o funcional $E_{xc}[\rho]$ em termos da densidade eletrônica e do seu gradiente. Esta aproximação é conhecida como GGA, tendo a seguinte forma funcional:

$$E_{xc}[\rho] \simeq E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}. \quad (3.36)$$

A parametrização dessa aproximação é muito mais complexa porque a forma funcional de f depende não só da densidade $\rho(\mathbf{r})$, mas também do gradiente ($|\nabla\rho(\mathbf{r})|$). As parametrizações propostas por Lee-Yang-Parr (125), Perdew-Yue (126), Perdew (126), Becke (127) e Perdew, Bunke e Erzenhof (GGA-PBE) (128), estão entre as mais conhecidas.

3.5 Outras aproximações em estrutura eletrônica

3.5.1 Aproximação do Pseudopotencial

A aproximação do pseudopotencial é bastante utilizada em cálculos de estrutura eletrônica. O uso de pseudopotenciais permite reduzir o número de equações envolvidas na descrição do problema, pois parte dos elétrons são considerados apenas de maneira indireta. Também são envolvidas funções mais suáveis que facilitam a integração no espaço real. Ela parte do princípio de que os elétrons que estão na parte mais interna dos átomos não participam efetivamente das ligações químicas. Esses elétrons mais internos são costumeiramente chamados de elétrons de caroço. Já os mais externos são chamados de elétrons de valência. A simplificação na descrição e na solução do problema é feita considerando explicitamente apenas os elétrons de valência e uma correção no Hamiltoniano de Kohn-Sham, ocasionada pelos elétrons do caroço que blindam parcialmente o potencial devido ao núcleo, como descrito nos trabalhos de Philips-Kleinman (129) e Austin (130).

Para resolver as equações de Kohn-Sham (ver a Eq. 3.29), pode-se dividir os orbitais em dois grupos, como segue:

$$\hat{H}^{KS} \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\alpha \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) \quad , i = 1, 2, \dots, N_\alpha, \quad \alpha = c, v \quad (3.37)$$

onde c e v referem-se aos elétrons do caroço e da valência, respectivamente. Para resolver as equações de Kohn-Sham, utiliza-se uma base para expandir as funções de onda, escrevendo assim o Hamiltoniano em uma forma matricial e diagonalizando a matriz. No entanto, a descrição dos estados eletrônicos na região do caroço é numericamente trabalhosa, pois o potencial fortemente atrativo dessa região gera rápidas oscilações nos orbitais de Kohn-Sham. A forma de contornar esse problema é substituir os estados de valência $\psi^v(\mathbf{r})$ por outros estados $\phi^v(\mathbf{r})$, que tenham um carácter mais suave na região do caroço, mas que forneçam os mesmos auto-valores ε_i^v .

Primeiramente, escreve-se um projetor sobre os estados de caroço da seguinte forma

$$\hat{P} = \sum_c |\psi^c\rangle \langle \psi^c|. \quad (3.38)$$

Assim, os estados de valência podem ser escritos como uma combinação linear de estados do tipo onda plana, mas que sejam ao mesmo tempo ortogonais aos estados de caroço. Esses estados são denominados de ondas planas ortogonalizadas (OPW, do inglês *Orthogonalized plane wave*) e são resultantes da aplicação do operador complemento $(1 - \hat{P})$ sobre uma onda plana, representada por $|\vec{k}_i\rangle$, isto é,

$$|\vec{k}_i\rangle_{OPW} = (1 - \hat{P})|\vec{k}_i\rangle. \quad (3.39)$$

Com isso, os estados de valência são escritos como uma combinação linear das OPWs na forma

$$|\psi^v\rangle = \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle_{OPW}, \quad (3.40)$$

com $\langle \psi^c | \psi^v \rangle = 0$. Substituindo estes estados de valência na Eq. 3.37, chega-se ao seguinte resultado

$$\left(\hat{H}^{KS} + \sum_c (\varepsilon^v - \varepsilon^c) |\psi^c\rangle \langle \psi^c| \right) \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle = \varepsilon^v \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle. \quad (3.41)$$

Após a organização dos termos, obtêm-se a seguinte expressão

$$\hat{H}^R \phi^v(\mathbf{r}) = (\hat{H}^{KS} + \hat{V}^R) \phi^v(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^v \phi^v(\mathbf{r}), \quad (3.42)$$

onde \hat{H}^R é o hamiltoniano efetivo que atua nos elétrons de valência, ε_i^v são os autovalores de valência originais, $\hat{V}^R = \sum_c (\varepsilon^v - \varepsilon^c) |\psi^c\rangle \langle \psi^c|$ é um potencial repulsivo e $\phi^v = \sum_i c_{k_i}^v |\vec{k}_i\rangle$ é a

pseudofunção do estado de valência v . Por fim, a equação de Kohn-Sham que deve ser calculada passa a ser:

$$(\hat{T}_e + \hat{V}^{PS})|\phi^v\rangle^{PS} = \epsilon^v|\phi^v\rangle^{PS}, \quad (3.43)$$

com

$$\hat{V}^{PS} = \hat{V} + \hat{V}_R \quad (3.44)$$

onde \hat{T}_e é a energia cinética dos elétrons de valência e \hat{V}^{PS} o pseudopotencial. Qualitativamente, este potencial apresenta uma atração menor, pois os elétrons de caroço blindam parcialmente o núcleo.

Existem na literatura diferentes métodos para se construir o pseudopotencial. Um deles é o chamado pseudopotencial semi-empírico (131), o qual envolve um conjunto de parâmetros que são ajustados de modo a reproduzir resultados experimentais desejados. A desvantagem desse método é a falta de transferibilidade². Há também os chamados pseudopotenciais *ab initio* (132). Atualmente, estes são os mais utilizados no meio científico e serão detalhados na próxima seção.

3.5.2 Pseudopotenciais *ab initio*

Os pseudopotenciais *ab initio* são ainda divididos em: 1) norma conservada e 2) norma não conservada (132, 133). Os pseudopotenciais de norma conservada foram propostos por Zunger e Cohen (134), sendo adicionalmente desenvolvidos nos trabalhos de Haman, Schluter e Chiang (HSC) (135). Eles foram tornados práticos nos trabalhos de Bachelet (136), Kerker (137) e Troullier-Martins (138). Estas diferentes contribuições serão abordadas nesta seção.

3.5.2.1 Pseudopotencial proposto por Zunger e Cohen

Zunger e Cohen (134) apresentaram um método para obter pseudopotenciais *ab initio* não-locais, dentro do contexto da DFT. Eles propuseram, a partir das funções de onda completas (caroço + valência) para um átomo isolado, inverter a equação de Schrodinger para achar o pseudopotencial, o qual reproduziria as pseudofunções. Estes pseudopotenciais conduzem

² A capacidade do pseudopotencial descrever com boa precisão o comportamento de um átomo em ambientes químicos diferentes.

ao estado fundamental exato da DFT para o espectro de autovalores de valência e das autofunções para o átomo isolado. Esse procedimento produz pseudopotenciais transferíveis para diferentes ambientes desejados.

3.5.2.2 Pseudopotencial esquematizado por Hamann-Shuluter-Chiang (HSC)

Já Hamann, Shuluter e Chiang (135) (HSC) introduziram o conceito de pseudopotenciais *ab-initio* de norma conservada, visando otimizar a transferabilidade nos mais variados ambientes químicos. Essa transferabilidade é alcançada levando-se em conta as seguintes considerações:

- Os autovalores da pseudofunção e da função real de valência concordam para uma dada configuração eletrônica;
- A função de onda real e a pseudofunção concordam a partir de um certo raio de corte r_c ;
- As integrais de 0 a r_c da função de onda real e da pseudofunção concordam para cada estado de valência (norma conservada);
- As derivadas logarítmicas da função de onda real e da pseudofunção concordam além de $r \geq r_c$ e as primeiras derivadas da energia concordam em $r \geq r_c$.

3.5.2.3 Pseudopotencial implementado por Kerker

Kerker (137) propôs um método alternativo para extrair pseudopotenciais *ab initio* de um cálculo atômico. Ao contrario de Hamann (135), ele fez imposições na própria forma da pseudofunção e não diretamente no pseudopotencial. Para que o método pudesse ser usado, ele considerou algumas restrições que os pseudopotenciais deveriam satisfazer. Nesse formalismo, a pseudofunção radial $F(r)$ deve possuir a seguinte forma, para $r < r_c$:

$$F(r) = rR_l^{PS}(r) = r^{l+1}f(r), \quad (3.45)$$

onde $R_l^{PS}(r)$ é parte radial da pseudofunção e $f(r)$ é igual a:

$$f(r) = \begin{cases} \exp(p(r)) \\ p(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta \end{cases}.$$

Para o polinômio $p(r)$, o termo linear foi eliminado a fim de evitar uma singularidade no potencial em $r = 0$. Os coeficientes de $p(r)$ são obtidos pela aplicação das seguintes condições (adaptadas dos pseudopotenciais *ab-initio* HSC):

- O átomo real e o pseudo-átomo devem ter os mesmos autovalores de valência para uma dada configuração eletrônica (normalmente, o estado fundamental);
- A pseudofunção $R_l^{PS}(r)$ não deve ter nodos e deve ser idêntica à função de onda de valência real além do raio de corte r_c ;
- A primeira e a segunda derivada da função de onda $F(r)$ devem ser iguais em r_c ;
- A pseudo carga deve ser idêntica à carga real na esfera de raio r_c .

Aplicando essas condições sobre a pseudofunções R_l^{PS} , Kerker chegou a quatro equações, sendo três lineares (resolvidas analiticamente) e uma não-linear (resolvida numericamente). Para manter a transferabilidade, Kerker propôs escolhas diferentes do raio de corte (r_c) para cada momento angular (137).

3.5.2.4 Pseudopotencial de Troullier - Martins

Por fim, Troullier e Martins (138, 139) obtiveram novas formas de pseudopotenciais generalizando o procedimento realizado por Kerker (137), onde eles substituíram o polinômio $p(\mathbf{r})$ da parte radial R_l^{PS} das pseudofunções por outro de ordem maior, da seguinte forma:

$$p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}. \quad (3.46)$$

Os setes coeficientes deste polinômio são determinados pelas mesmas condições de Kerker e pela continuidade das primeiras quatro derivadas da função de onda no raio de corte r_c , o qual impõe uma continuidade do potencial blindado e de suas duas primeiras derivadas em r_c . Essas condições resultam ainda em um potencial suave na origem. Estes tipos de pseudopotencias se mostraram muito mais eficientes e de rápida convergência quando comparados a outras propostas (ver Fig. 29). Este tipo de pseudopotencial foi utilizado nesta tese, implementado no código computacional SIESTA.

Por fim, há ainda o problema de se expandir as funções de onda de valência. Na próxima seção, algumas características das funções de base utilizadas nesta tese serão apresentadas.

3.5.3 Funções de base

O problema da DFT está concentrado na solução das equações de Kohn-Sham. Na prática, a solução é obtida expandindo os autoestados de Kohn-Sham ($\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$) em uma base. Com

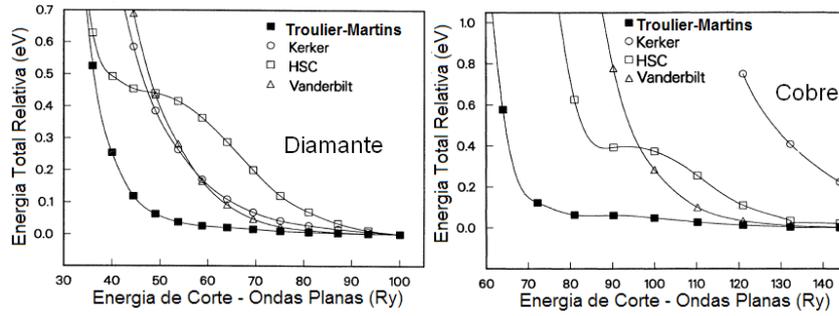


Figura 29 – Convergência da energia total do diamante e cobre (FCC) para os pseudopotenciais de Troullier-Martins comparados com os de Kerker, Hamann (HSC) e Vanderbilt, com ondas planas. Adaptada de (138).

isso, o Hamiltoniano pode ser escrito em forma matricial e, por um processo de diagonalização, são determinados os autovalores, os coeficientes da expansão e, por fim, as autofunções.

Pode-se utilizar uma base $\{\chi\}$ para expandir os autoestados de Kohn-Sham da seguinte forma:

$$\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_j C_{ij} \chi_j. \quad (3.47)$$

Em seguida, substitui-se essa expansão nas equações de Kohn-Sham (Eq. 3.25) para se obter uma solução não-trivial para os coeficientes por meio de uma equação de autovalor, como segue:

$$\sum_j (H_{ij}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{ij}) C_{ij} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.48)$$

$$\text{Det} \left[H_{ij}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{ij} \right] = 0, \quad (3.49)$$

com

$$H_{ij}^{KS} = \int \chi_i^* \hat{H}^{KS} \chi_j d\mathbf{r} \quad e \quad S_{ij}^{KS} = \int \chi_i^* \chi_j d\mathbf{r}. \quad (3.50)$$

Resolvendo a Eq. 3.49, obtemos os autovalores. Substituindo esses resultados na Eq. 3.48, os coeficientes e a densidade são determinados. Entretanto, esse etapa é repetida de forma auto-consistente até se alcançar a densidade do estado fundamental.

Com relação às funções de base utilizadas, as mais comuns são: ondas planas, orbitais atômicos numéricos, bases Gaussianas e as bases do tipo Slater (140). Para as bases do tipo ondas planas, por exemplo, os autoestados de Kohn-Sham podem ser expandidos da

seguinte forma:

$$\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^i \cdot e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.51)$$

As vantagens de se utilizar as ondas planas são: a simplicidade em manipular estas funções, a rápida convergência dos resultados e a capacidade de calcular eficientemente as forças sobre os átomos (141). Entretanto, essas bases apresentam alto custo computacional.

Outra base que pode ser utilizada é a de orbitais atômicos localizados. Os autoestados de Kohn-Sham podem ser descritos por uma combinação linear dos orbitais atômicos-LCAO (do inglês *Linear combination of atomic orbitals*) da seguinte forma:

$$\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \alpha} C_{\mu}^i \chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (3.52)$$

onde a função $\chi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$ representa o μ -ésimo orbital atômico centrado na posição \mathbf{R}_{α} com o índice α varrendo todos os núcleos. Essa função ainda pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\chi_{\mu}(r) = R_{\mu}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (3.53)$$

com $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ representando o harmônico esférico associado ao orbital μ e $R_{\mu}(r)$ sendo a parte radial descrita por funções exponenciais, gaussianas ou outras formas obtidas numericamente.

Neste formalismo, a integração direta entre essas funções será realizada apenas quando houver uma sobreposição entre as mesmas. Essa imposição melhora a eficiência e simplifica a descrição do problema eletrônico em moléculas ou sólidos. Para essa base são definidos alguns critérios fundamentais:

- As funções de base devem ser do tipo orbital atômico, uma parte radial multiplicada por um harmônico esférico;
- A parte radial deve ter um alcance finito, isto é, cada orbital deve anular-se além de um certo raio de corte \mathbf{r}_c ³.

No último item, o raio de corte \mathbf{r}_c é definido de forma geral para a parte radial por um único parâmetro, o *Energy Shift* ΔE . Ele representa o máximo deslocamento de energia que cada orbital experimenta quando é confinado em uma região finita. Esse confinamento é imposto por potenciais específicos (142).

Pode-se definir mais de uma função de base para cada canal de momento angular l . O caso mais simples é a *single - ζ* (SZ) (143), no qual há uma única função radial $R_{nl}^1(r)$

³ Não confundir com o raio de corte do pseudopotencial.

para cada valor de momento angular l . Uma flexibilização radial pode ser obtida adicionando uma segunda função de base $R_{nl}^2(r)$ ao conjunto, resultando na base *dupla* - ζ (DZ) (143). Para defini-la, é necessária uma função intermediária $R_{nl}^*(r)$:

$$R_{nl}^*(r) = \begin{cases} r^l(a - br^2), & \text{se } r < r_m \\ R_{nl}^1(r), & \text{se } r \geq r_m, \end{cases} \quad (3.54)$$

onde a e b são escolhidos de modo a garantir a continuidade da função e da sua derivada em r_m (*Split radius*). Com isso, a segunda função pode ser obtida da seguinte forma: $R_{nl}^2(r) = R_{nl}^1(r) - R_{nl}^*(r)$, a qual se anula para $r \geq r_m$. Esse procedimento pode ser generalizado para obter as bases *multiple* - ζ . A liberdade variacional angular é obtida adicionando uma função de momento angular de ordem mais alta, resultando nas bases SZP, DZP, TZP, e assim por diante. Esses orbitais são obtidos resolvendo o problema atômico via DFT na presença de um pequeno campo elétrico externo (144).

3.6 Detalhes computacionais

3.6.1 SIESTA

O pacote computacional SIESTA⁴ foi utilizado nos trabalhos desta tese para implementar o formalismo DFT e realizar os cálculos de estrutura eletrônica. Este programa permite a utilização dos funcionais LDA ou GGA para o termo de troca e correlação. O método é baseado na aproximação LCAO para a expansão das autofunções eletrônicas (143). As funções de base, do tipo orbital atômico, são compostas de uma parte radial multiplicada por um harmônico esférico e são finitas para além de um raio de corte. O tamanho da base define a qualidade dos cálculos, sendo utilizada a base padrão do tipo *double* - ζ (DZP). Os estados eletrônicos do caroço são substituídos por pseudopotenciais de norma conservada (135) na forma de Kleinman e Bylander (145). Com isso, o Hamiltoniano eletrônico de Kohn-Sham pode ser escrito como segue (143):

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_I V_I^{KB}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (3.55)$$

onde I é um índice atômico, \hat{T} é o operador energia cinética, $V_I^{local}(\mathbf{r})$ e $V_I^{KB}(\mathbf{r})$ são as partes do pseudopotencial local e nao-local (Kleinman-Bylander) (145), $V_H(\mathbf{r})$ e $V_{xc}(\mathbf{r})$ são os potenciais

⁴ do inglês, Spanish Initiative For Electronic with Thousands of Atoms

de Hartree e de troca-correlação do átomo I .

Na parte local do pseudopotencial, o operador que descreve as interações é de longo alcance. Para eliminar essa característica, a escolha do conjunto de funções de base passa a ser bastante importante. No formalismo proposto pelo método LCAO, o Hamiltoniano de Kohn-Sham é matematicamente mais simples, pois o alcance das pseudofunções de valência é limitado.

Na Eq. 3.55, os elementos da matriz referentes aos dois primeiros termos e as integrais de *overlap* que envolvem dois centros atômicos são calculados usando transformadas de Fourier. Os outros três últimos termos são calculados em um *grid* real tridimensional. A precisão desse *grid* é controlada pelo seguinte parâmetro:

$$E_{cut} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\Delta x} \right)^2, \quad (3.56)$$

onde Δx é o intervalo do *grid* e E_{cut} (*grid cutoff*) é a máxima energia das ondas planas que hipoteticamente poderiam ser representadas no *grid*. O SIESTA também realiza relaxação estrutural. Ele fornece as forças entre os átomos e o tensor de *stress* através do teorema de Hellmann-Feynman (146).

3.6.2 Simulações

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados com base na teoria do funcional da densidade (DFT). A aproximação do gradiente generalizado (GGA) foi empregada para descrever o potencial de troca-correlação, conforme implementado por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (128). O pseudopotencial de Troullier-Martins, de norma-conservada, foi aplicado para identificar os elétrons do caroço (138). As simulações utilizaram 400 Ry de *mesh-cutoff* para as integrações no espaço real. Os relaxamentos estruturais foram realizados usando uma tolerância de força máxima em cada átomo de 10^{-2} eV/Å, bem como uma tolerância de 0,1 GPa para o tensor de *stress*. O critério de convergência que foi usado para a matriz densidade foi $< 10^{-4}$. Os sistemas foram separados de suas imagens periódicas por uma distância de vácuo de pelo menos 30 Å. As integrais na zona de Brillouin foram realizadas seguindo o formalismo de Monkhorst-Pack (147) em um *grid* de pontos k com 18 pontos para o vetor de rede com menor célula primitiva.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES - TETRAGRAFENO

Neste capítulo apresentaremos uma nova classe de alótropos de carbono 2D, denominados de tetragrafenos, e investigaremos suas propriedades eletrônicas. Serão discutidos os resultados de cálculos de estrutura eletrônica e de dinâmica molecular, a fim de se avaliar o potencial de suas propriedades eletrônicas para aplicações em nanoeletrônica e a estabilidade estrutural desses sistemas, respectivamente. As diferentes formas de tetragrafenos tem como base a inserção de setores do grafeno entre setores compostos por carbonos sp^3 (57), o que altera significativamente o seu comportamento eletrônico.

4.1 Estruturas estudadas

O sistema básico da família de estruturas propostas e estudadas neste capítulo, denominadas de tetragrafenos (TGs), é formado por quadrados e hexágonos em um arranjo estrutural de três camadas. No plano central, os átomos de carbono são tetra-coordenados e apresentam uma hibridização do tipo " sp^3 "¹. Esta camada mantém juntos os outros dois planos, que são formados por átomos de carbono tri-coordenados, com uma hibridização do tipo *quasi- sp^2* , denominados de sp^γ . Uma ilustração da sua estrutura atômica, vista de cima e da lateral, é mostrada na Fig. 30. Os átomos tetra-coordenados (sp^3) são representados na cor cinza. Já os átomos tri-coordenados (sp^γ) do plano acima (abaixo) estão na cor verde (vermelha). Uma característica estrutural marcante são faixas (ou linhas) de quadrados alternando com faixas de hexágonos. As regiões compostas de hexágonos formam o que será chamado de setor grafítico do sistema.

Esse sistema apresenta uma rede retangular centrada (gerada por dois vetores primitivos com o mesmo tamanho, mas fazendo um ângulo $\theta \neq 60^\circ$ entre si), com a célula unitária primitiva tendo uma base de seis átomos. A célula primitiva é ilustrada em azul no lado esquerdo da Fig. 30 e seus vetores de rede podem ser escritos como

$$\mathbf{a}_1 = a\left(\cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2}\right) \quad \mathbf{a}_2 = a\left(\cos \frac{\theta}{2}, -\sin \frac{\theta}{2}\right). \quad (4.1)$$

A espessura δ é ilustrada no painel superior direito da Fig. 30, enquanto o painel inferior direito ilustra os parâmetros a , b , c , representando a distância entre dois átomos sp^γ vizinhos, a distância entre dois átomos sp^3 ao longo da direção $\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2$ (considerando os vetores

¹ Na verdade, essa hibridização é semelhante (mas não idêntica) àquela presente no diamante. Entretanto, por uma questão de convenção, iremos nos referir a esses átomos como sendo do tipo sp^3 .

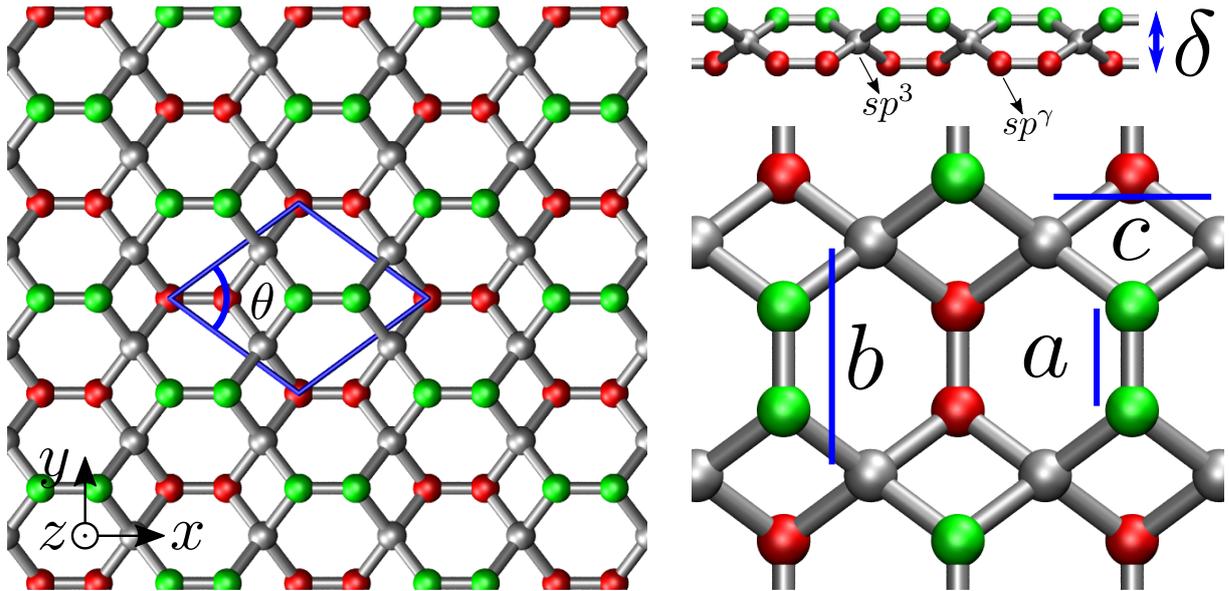


Figura 30 – Folha de tetragrafeno (estrutura TG-2-*odd*) vista de cima e da lateral. Os átomos no plano acima (abaixo) [centro] são representados na cor verde (vermelho) [cinza]. Os parâmetros geométricos δ , a , b e c são ilustrados no lado direito, representando a espessura, a distância entre dois átomos sp^γ vizinhos, a distância entre dois átomos sp^3 de linhas de quadrados vizinhas e a distância entre dois átomos sp^3 seguidos dentro da mesma linha, respectivamente.

da rede do caso *odd*) e a diagonal do quadrado ao longo do vetor $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ (distância mais próxima entre dois átomos sp^3 dentro de uma linha de quadrados), respectivamente. Esse sistema foi estudado e chamado de *Tetrahexcarbon* anteriormente por Ram et al., na Ref. (103). Entretanto, como estudamos uma família mais ampla de estruturas distintas do *Tetrahexcarbon*, decidimos chamá-los de tetragrafenos.

Uma estrutura alternativa pode ser obtida movendo-se, por exemplo, o átomo do lado direito de cada ligação $sp^\gamma - sp^\gamma$ para o plano atômico oposto. A vista de cima desta segunda estrutura é mostrada na Fig. 31a. Uma análise na simetria translacional desse sistema indica que ele tem uma célula primitiva retangular (também com seis átomos na base), como ilustrado em azul na Fig. 31a. Para esta célula, nós usamos a escolha mais simples dos vetores de rede

$$\mathbf{a}_1 = (a_x, 0) \quad \mathbf{a}_2 = (0, a_y). \quad (4.2)$$

As zonas de Brillouin (BZs) para estas duas estruturas são ilustradas na Fig. 31b. Os pontos especiais para as BZs são rotulados de acordo com a Ref. (148). O primeiro e o segundo sistema serão denominados de *TG-2-odd* e *TG-2-even*, respectivamente.

A denominação *even-odd* se origina do fato de que átomos sp^γ sucessivos ao longo de uma direção perpendicular às linhas tetragonais (não) trocam de planos para o caso (*even*) *odd*. Acontece que se l é a distância entre os centros de duas linhas tetragonais sucessivas, uma

translação de l ao longo da direção x é uma operação de simetria para os sistemas *even*. Para os sistemas *odd*, um plano de reflexão adicional (sobre o plano de átomos sp^3) é necessário para completar a operação de simetria, de modo que eles seguem uma simetria de *glide plane* ($2l$ é a simetria mínima de translação ao longo de x para os sistemas *odd*). A razão para o índice 2 da nomenclatura encontra-se no fato de que cada linha de hexágonos pode ser vista como duas linhas adjacentes de átomos em *zigzag*. Neste sentido, nós expandimos este estudo considerando sistemas contendo linhas *zigzags* adicionais entre as linhas de quadrados. Como explicaremos mais à frente, os átomos dessas faixas *zigzags* adicionais serão chamados de carbono sp^2 . Nós chamamos estes sistemas de $TG - n - x$, onde n representa o número de faixas *zigzag* e $x = odd$ ou *even*. A Fig. 31c ilustra as estruturas nos casos $n = 4, 5$ (com suas respectivas células unitárias primitivas), onde nós destacamos n com marcas amarelas *zigzags*. Observa-se que as estruturas *odd* e *even* são equivalentes quando $n = 2i + 1$ (com i inteiro). Os sistemas $TG - 2i - odd$ apresentam uma rede retangular centrada, enquanto $TG - 2i - even$, e $TG - 2i + 1$ são redes retangulares simples. A célula unitária primitiva para $TG - 2i + 1$, porém, envolve duas linhas de quadrados (com $TG - 2i - even$ contendo apenas uma). Neste estudo, nós investigamos os sistemas $n = 2, 3, \dots, 9$. As BZs para estes sistemas são ilustradas na Fig. 31d. Todos os sistemas $TG - 2i - odd$ pertencem ao grupo espacial *cm2*. Para os sistemas $TG - 2i - even$ ($TG - 2i + 1$), nós temos o grupo de simetria espacial *pmg2* (*pg*).

O número de átomos contidos na célula unitária pode ser obtido pela expressão $N_{atoms} = 2(2n - 1)$ para os casos $n = 2i$. Para $n = 2i + 1$, temos $N_{atoms} = 4(2n - 1)$, pois esses sistemas possuem duas linhas de quadrados dentro da célula primitiva. Os valores de N_{atoms} para os sistemas estudados são resumidos na tabela 1, junto com o número N_{sp^3} (N_{sp^γ}) [N_{sp^2}] de átomos sp^3 (sp^γ) [sp^2] para cada estrutura.

Tabela 1 – Número de átomos (N_{atoms}) dentro da célula unitária primitiva para todos os sistemas TG estudados. Esse total de átomos é também separado nas contribuições N_{sp^3} , N_{sp^γ} e N_{sp^2} .

$TG - n$	2	3	4	5	6	7	8	9
N_{atoms}	6	20	14	36	22	52	30	68
N_{sp^3}	2	4	2	4	2	4	2	4
N_{sp^γ}	4	8	4	8	4	8	4	8
N_{sp^2}	0	8	8	24	16	40	24	56

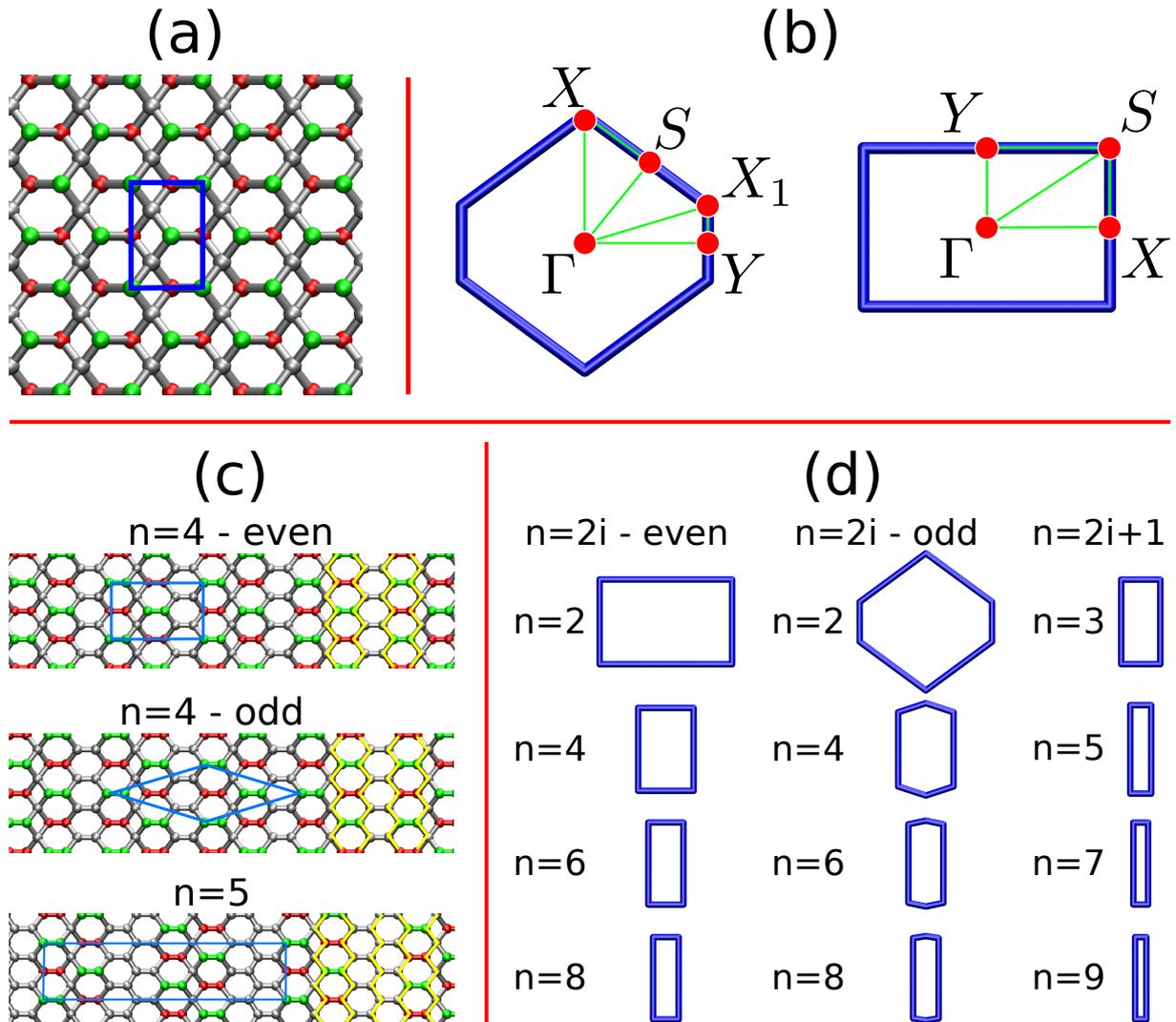


Figura 31 – (a) Folha de tetragrafeno para o caso TG-2-*even* vista de cima. (b) Ilustrações das zonas de Brillouin e dos pontos especiais para os sistemas TG-2-*odd* e TG-2-*even*. (c) Estruturas atômicas dos sistemas TG-4-*even*, TG-4-*odd* e TG-5, com suas células unitárias destacadas em azul e o número n de linhas *zigzag* destacadas em amarelo. (d) Ilustração das zonas de Brillouin de todos os sistemas estudados.

4.1.1 Propriedades estruturais

Nós iniciaremos a discussão dos resultados apresentando as propriedades estruturais do caso TG-2-*odd*. Os parâmetros geométricos descritos na Fig. 30 assumem os seguintes valores: $a = 1,35\text{\AA}$, $b = 3,06\text{\AA}$, $c = 2,27\text{\AA}$ e $\delta = 1,18\text{\AA}$. Observa-se que a (correspondendo à distância entre dois átomos sp^{γ}) é significativamente mais curto em comparação com a ligação C-C do grafeno ($\sim 1,43\text{\AA}$, como calculado pelo mesmo método). Isto é uma consequência do arranjo das ligações fora do plano na estrutura do tetragrafeno. Um comportamento similar ocorre, por exemplo, para as ligações $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ no pentagrafeno (51).

Em uma tendência oposta, a hibridização não-trivial sp^γ aumenta a distância de ligação d_{34} entre um átomo sp^γ e um átomo sp^3 para $1,54\text{\AA}$, que é maior em relação ao grafeno. Isso indica um caráter p mais forte para essa ligação em relação à ligação $sp^\gamma - sp^\gamma$ e resulta em um estado remanescente semi-preenchido tipo π , propenso a ter uma influência significativa nos níveis eletrônicos de fronteira, como será discutido mais adiante. Isso pode ser racionalizado em termos da teoria do vetor do eixo do orbital π (POAV) (149, 150) aplicado aos átomos sp^γ , onde o caráter p contido nos orbitais σ é dado por n_i em sp^{n_i} (i identificando a ligação), e o caráter s contido no orbital tipo- π é dado por m em " $s^m p^{n_i}$ ". De acordo com a análise POAV2 (149), temos $n_i = 0,29$ para as ligações entre átomos sp^γ (explicando qualitativamente um comprimento menor para essa ligação) e $n_i = 11,14$ para as ligações $sp^\gamma - sp^3$ (a maior ligação no sistema). Por outro lado, $m \sim 0,07$ para o orbital tipo π (observe que $m = 0$ para hibridização sp^2 pura e $m = 1/3$ para hibridização sp^3 pura). O ângulo otimizado θ entre os vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede retangular centrada é $\sim 73,15^\circ$. Como resultado, a célula de Wigner-Seitz é um hexágono deformado que possui quatro lados com o mesmo comprimento, enquanto os outros dois lados tem comprimentos diferentes (ver Fig. 32).

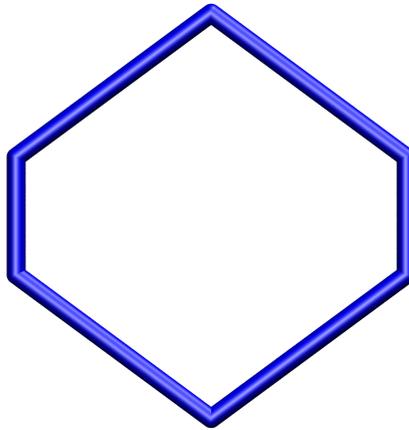


Figura 32 – Célula de Wigner-Seitz para a estrutura $TG-2-odd$. Um hexágono deformado com quatro lados iguais e dois lados com comprimento diferente.

No caso $TG-2-even$, observamos uma estrutura com uma espessura menor, com valor de $0,72\text{\AA}$ para δ . Para os parâmetros geométricos análogos àqueles definidos na Fig. 30, nós encontramos $a = 1,41\text{\AA}$, $b = 3,06\text{\AA}$, $c = 2,37\text{\AA}$ e $d_{34} = 1,54\text{\AA}$. Observe que esta estrutura é mais larga ao longo das linhas tetragonais (com o valor de c maior do que no caso $TG-2-odd$), enquanto que o comprimento na outra dimensão permanece aproximadamente o mesmo, como

² Observe que $n_i = 2$ (3) para a hibridização sp^2 (sp^3).

demonstrado pelo valor de b . Observe que a é aqui definido como a distância real entre dois átomos sp^{γ} (a projeção desta distância no plano é $1,21\text{\AA}$). O caráter p contido nesta ligação de acordo com a análise POAV2 é $n_i = 1,13$, que explica qualitativamente porque esta distância $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ é maior que a correspondente distância no caso $TG - 2 - odd$. Devido à distribuição de carbonos sp^{γ} , a célula primitiva muda para este sistema com relação à rede retangular centrada do caso odd . Aqui, nós temos uma rede retangular simples, com vetores de rede $|\mathbf{a}_1| = 3,06\text{\AA}$ e $|\mathbf{a}_2| = 4,74\text{\AA}$.

Para as outras estruturas $TG - n - x$, as espessuras δ assumem valores dentro do intervalo $1,02 \pm 0,02 \text{\AA}$, correspondendo ao deslocamento para fora do plano dos átomos sp^{γ} do quadrado. As primeiras linhas de átomos dentro da região gráfrica são mais próximas do plano de átomos sp^3 , e os demais átomos desta região apresentam distâncias negligenciáveis deste plano. Isso justifica chamá-los de átomos do tipo sp^2 , por convenção. A Tabela 2 (Tabela 3) apresenta os parâmetros de rede relaxados para os sistemas $TG - 2i - even$ e $TG - 2i + 1$ ($TG - 2i - odd$). Observe, que para os casos $TG - 2i - even$ e $TG - 2i + 1$, o parâmetro a_y gradualmente aproxima-se de duas vezes o parâmetro de rede do grafeno ($2a_{CC}\sqrt{3} \sim 4,95\text{\AA}$) com o aumento de n . Isto é esperado, pois a região gráfrica torna-se a porção predominante da estrutura com o aumento de n .

Tabela 2 – Parâmetros de rede a_x e a_y para os sistemas $TG - 2i - even$ e $TG - 2i + 1$, e as densidades atômicas (σ).

n	a_x (Å)	a_y (Å)	σ (at/Å ²)	$n - even$	a_x (Å)	a_y (Å)	σ (at/Å ²)
3	10,37	4,75	0,41	2	3,06	4,74	0,41
5	18,91	4,87	0,39	4	7,31	4,85	0,39
7	27,50	4,90	0,38	6	11,60	4,89	0,39
9	36,09	4,92	0,38	8	15,90	4,91	0,38

Tabela 3 – Parâmetros de rede a e ângulos θ para os sistemas $TG - 2i - odd$, e densidades atômicas (σ).

$n - odd$	a (Å)	θ	σ (at/Å ²)
2	3,81	73,15°	0,43
4	7,71	36,48°	0,40
6	11,86	23,80°	0,41
8	16,09	17,56°	0,38

4.1.2 Estabilidade estrutural

Como uma forma de avaliar a estabilidade dos tetragrafenos, calculamos as energias de formação por átomo E_{form} , aqui definidas como

$$E_{form} = \frac{E_{TG} - N_{at} \cdot \mu_C}{N_{at}}, \quad (4.3)$$

onde E_{TG} é a energia total das estruturas dos tetragrafenos e μ_C é o potencial químico do carbono, dado aqui pela energia total por átomo no grafeno, calculado pelo mesmo método. Na tabela 4, nós observamos uma tendência geral na E_{form} como uma função de n , de modo que as estruturas TG com maiores setores grafíticos demonstram menores energias de formação. Além disso, à medida que as linhas de quadrados encontram-se distantes umas das outras (com o aumento de n), as diferenças na energia entre as estruturas *odd* e *even* tornam-se negligenciáveis. A maior diferença ocorre para o caso $n = 2$, onde a energia de formação do sistema *even* é 0,57 eV por átomo maior que a do sistema *odd*. Isto é devido à forte torção na ligação $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ no $TG - 2 - even$ e ao pouco espaço para acomodação desta ligação entre as linhas de quadrados. Exceto para o caso $TG - 2 - even$, todos os sistemas estudados tem E_{form} menor que o caso do pentagrafeno, previamente estudado (51), para o qual nós encontramos $E_{form} = 0,87$ eV (calculado pelo método apresentado aqui).

Tabela 4 – Energias de formação por átomo E_{form} (em eV) para todos os sistemas TG .

	odd	even
$TG - 2$	0,84	1,41
$TG - 3$	0,75	—
$TG - 4$	0,57	0,59
$TG - 5$	0,46	—
$TG - 6$	0,38	0,38
$TG - 7$	0,32	—
$TG - 8$	0,28	0,28
$TG - 9$	0,25	—

Em relação à estabilidade dinâmica, nós realizamos cálculos de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (BOMD) para as estruturas $n = 2, 3, 4$. Nós usamos o ensemble canônico (NTV) com 300K de temperatura. O esquema de Nosé foi o escolhido para controlar o termostato. Utilizamos um incremento de tempo de 0,5fs e um tempo total de simulação de 3ps. Nas Figs.33a,b, apresentamos a estrutura $TG - 2 - odd$ antes e depois da simulação, respectivamente.

O $TG - 2 - even$ antes e depois da simulação são apresentados nas Figs. 33c,d, respectivamente. Da mesma forma, para os mesmos casos $TG - 3$, são mostrados nas Figs.33e,f. Observamos que, na temperatura ambiente ($300K$), os sistemas mantiveram o arranjo *quasi*-planar com poucas modificações estruturais. Durante toda a dinâmica não houve reconstruções estruturais, sugerindo a estabilidade dos tetragrafenos.

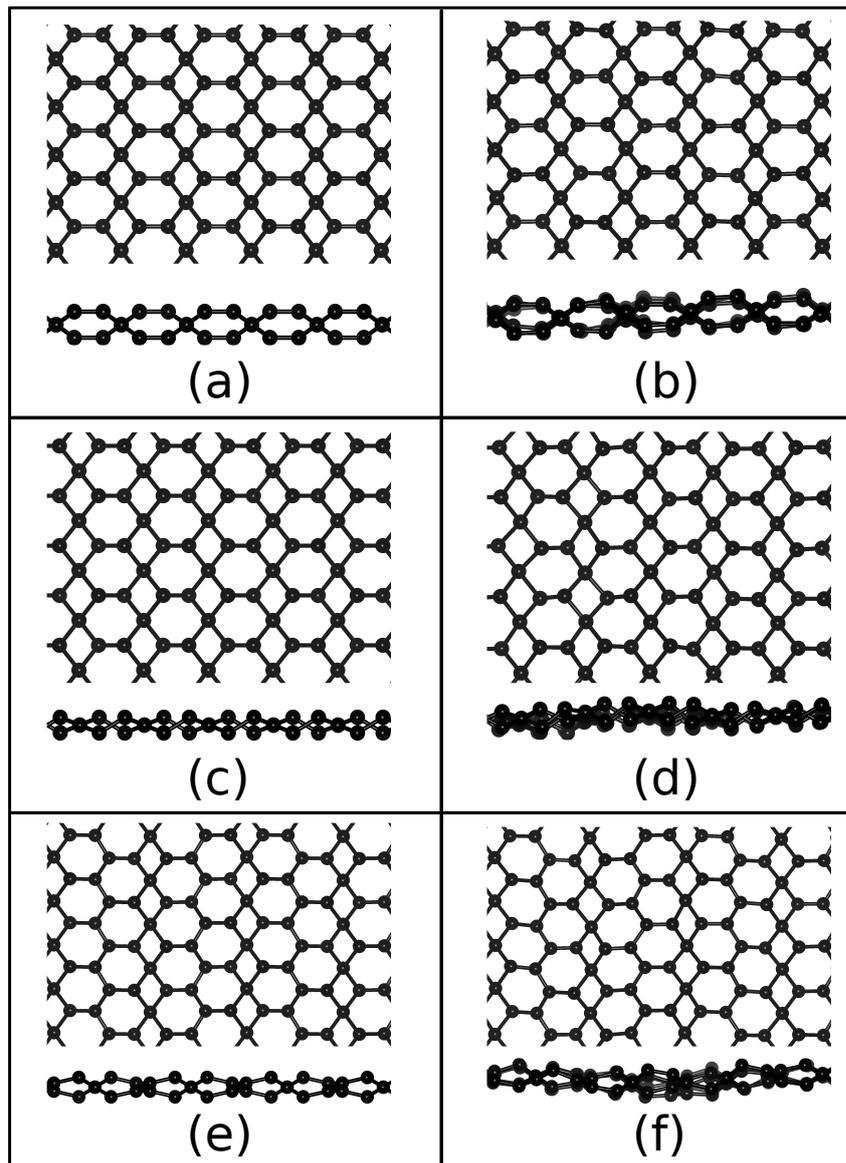


Figura 33 – Configurações atômicas das super-células (vistas superior e lateral) dos TGs. $TG - 2 - odd$ em (a) e (b), no início e no final da dinâmica molecular durante $3ps$ à temperatura ambiente ($300K$), respectivamente. O sistema $TG - 2 - even$ em (c) e (d), no início e no final da dinâmica molecular de $3ps$ à temperatura ambiente ($300K$), respectivamente. O caso $TG - 3$ em (e) e (f), no início e no final da dinâmica molecular de $3ps$ à temperatura ambiente ($300K$), respectivamente.

Embora não existam evidências experimentais para a síntese das estruturas de TG ,

nossos resultados sugerem que esses sistemas são termicamente estáveis. Além disso, com base em pesquisas experimentais recentes, outras sugestões podem ser feitas para o crescimento de sistemas mistos de carbono $sp^2 - sp^3$, como a esfoliação de novas formas de carbono sp^3 como as obtidas por compressão a frio de precursores grafíticos (151, 152, 153). Outras possibilidades foram recentemente exploradas experimentalmente em grafeno com poucas camadas sob pressão (154). Esses recentes avanços experimentais abrem caminho para a síntese de tais estruturas em um futuro próximo.

4.1.3 Estruturas eletrônicas

No tocante às propriedades eletrônicas, iniciamos com o sistema $TG - 2 - odd$. Na Fig. 34a apresentamos a banda de valência e a banda de condução sobre toda a BZ, para este sistema, tanto por gráficos de superfície como por mapas de cores. A Fig. 34b mostra um conjunto maior de bandas ao longo de caminhos especiais no espaço k , juntamente com a densidade projetada de estados (PDOS) para os átomos sp^γ e sp^3 , separadamente. Observamos um *gap* direto de 1,47 eV no ponto Γ . Como esperado por uma simples inspeção da estrutura atômica, as relações de dispersão eletrônica demonstram características anisotrópicas ao compararmos os caminhos $\Gamma - X$ e $\Gamma - X_1$, bem como ao analisarmos os caminhos $\Gamma - X$ e $\Gamma - Y$. Observando as bandas de valência (condução), notamos que elas demonstram uma dispersão significativamente menor ao longo da direção $\Gamma - X$ ($\Gamma - Y$) em comparação com $\Gamma - Y$ ($\Gamma - X$). Essas características estão relacionadas aos diferentes valores de mobilidades de elétrons e de buracos nessas duas direções, conforme discutido na literatura (103). Esse resultado também é observado em outras nanoestruturas, por exemplo, fósforo negro (155), arsenico negro (156), TiS3 (157), onde as mobilidades demonstram grande variações em diferentes direções, que por meio de direções preferenciais de polarização as propriedades de absorção e emissão da luz são modificadas. Além disso, as informações presentes na PDOS mostram que os estados em torno da energia de Fermi (E_F) são principalmente devido aos átomos sp^γ . Eles estão relacionados aos orbitais do tipo π que não estão envolvidos nas ligações com orbitais do tipo σ formados pelos átomos sp^γ . O maior pico da DOS sobre o intervalo de energia apresentado na Fig. 34b está localizado em torno de $E = -1,55$ eV. Nesta energia, nós também observamos a mais significativa contribuição dos átomos sp^3 , embora os níveis nessa energia ainda sejam dominados por contribuições dos átomos tri-coordenados. A Fig. 34c mostra a distribuição espacial desse pico (III), bem como para o pico mais próximo do VBM, aqui indicado por I, e do pico localizado em torno de $E = -1,12$

eV (II). Esses gráficos confirmam o caráter sp^γ desses estados, pois as densidades de carga apresentam pouca amplitude em torno dos átomos sp^3 . Esses gráficos de LDOS se espalham entre os átomos tri-coordenados. Além disso, esses estados representam ligações do tipo π , pois a nuvem eletrônica não se estende ao longo da linha que une dois átomos sp^γ , mas se espalha acima ou abaixo dos segmentos $C - C$. Para os estados no topo da banda de valência (pico I), sua densidade de carga correspondente se espalha principalmente para fora, com um comportamento oposto ao que ocorre para os estados correspondentes aos picos II e III. Essas características podem fortemente influenciar fenômenos como uma funcionalização química, uma vez que as interações podem ser favoráveis em diferentes locais dos TG, dependendo do perfil dos níveis de energia dos agentes funcionalizadores específicos.

A estrutura $TG - 2 - even$ apresenta características diferentes, como é visto nas suas bandas de valência e de condução apresentadas sobre toda a BZ na Fig. 35a. A estrutura de bandas ao longo das direções especiais da BZ, incluindo todas as bandas no intervalo $[-4, +4]$ eV, é mostrada na Fig. 35b junto com a PDOS, separada em contribuições dos átomos sp^3 e sp^γ . O sistema é metálico, pois a banda de valência cruza o nível de Fermi nas proximidades do ponto Y (o VBM fica próximo ao ponto Y ao longo do caminho $Y - \Gamma$), enquanto o CBM fica no meio do caminho entre os pontos Γ e X . Como no caso do $TG - 2 - odd$, a maioria dos estados ao redor do nível de Fermi se origina de átomos de carbono sp^γ (ver o gráfico da PDOS na Fig. 35b). As contribuições dos átomos sp^3 são semelhantes às dos átomos sp^γ apenas para energias superiores a 3,50 eV. Gráficos de LDOS são mostrados na Fig. 35c, correspondendo ao pico da DOS em $-1,50$ eV (chamado de pico (I), próximo à energia do pico mais alto no caso $TG - 2 - odd$), bem como aos dois picos (II) e (III) acima de E_F , conforme indicado na Fig. 35b. Os estados do pico (I) mostram um caráter de ligação entre dois átomos vizinhos sp^γ , sobrepostos quase paralelos ao segmento entre os átomos de carbono. Os picos (II) e (III) se assemelham a orbitais tipo p com lóbulos assimétricos e um aspecto anti-ligante.

Entre todas as estruturas com $n > 2$, o caso $TG - 3$ é o único que mostra um comportamento semicondutor. A Fig. 36a apresenta sua estrutura de banda ao longo das linhas de alta simetria, juntamente com os *plots* de superfície e de cor das bandas de valência e condução. O CBM está localizado no ponto Γ da BZ. Também identificamos dois VBMs posicionados simetricamente ao longo da direção $Y - \Gamma - Y$. Essas duas bandas mostram muito pouca dispersão ao longo do caminho $\Gamma - Y$, em contraste com o comportamento observado ao longo de $\Gamma - X$, para o qual ambas as bandas mostram dispersão significativamente maior. O caminho $\Gamma - X$

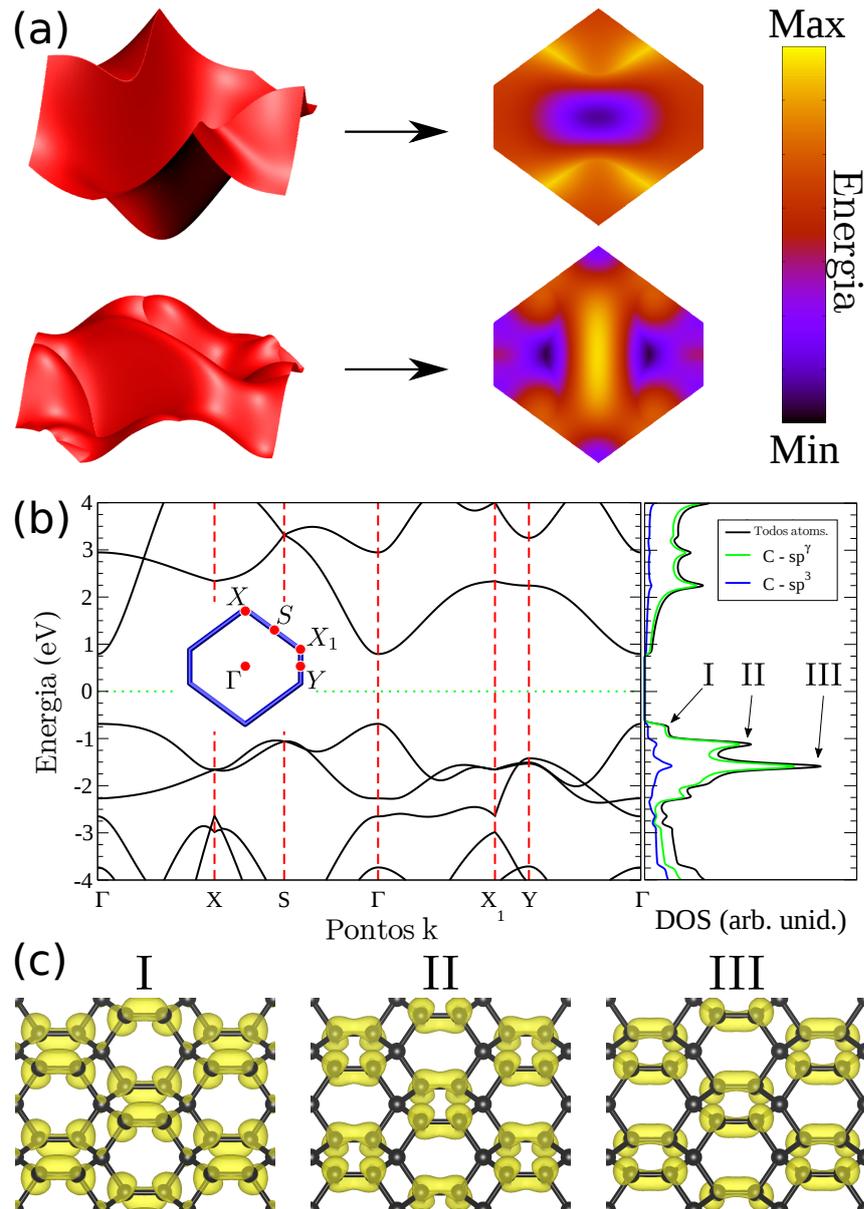


Figura 34 – (a) Bandas de valência e condução para o sistema $TG-2-odd$ sobre toda a zona de Brillouin (*plots* de superfície e cor). (b) Estrutura eletrônica ao longo dos caminhos especiais e contribuições da PDOS para átomos de carbono com hibridizações sp^3 (linha azul) e sp^2 (linha verde) juntamente com a DOS total (linha preta). (c) LDOS para os picos I, II e III indicados na PDOS.

sobre o espaço k corresponde à direção x no espaço real (ortogonal às linhas dos quadrados). A maior dispersão nessa direção indica que temos uma interação significativa entre os diferentes setores hexagonais de TG, que é mediada pelos átomos sp^3 . Surpreendentemente, a dispersão é superior à da região semelhante ao grafeno do sistema (correspondente às linhas de hexágonos). Como a dispersão para as bandas de valência e de condução mostra um perfil semelhante ao longo dessas duas direções ortogonais ao longo da BZ, esperamos que as mobilidades de elétrons e buracos sigam tendências semelhantes uns aos outros, em contraste com o caso do sistema

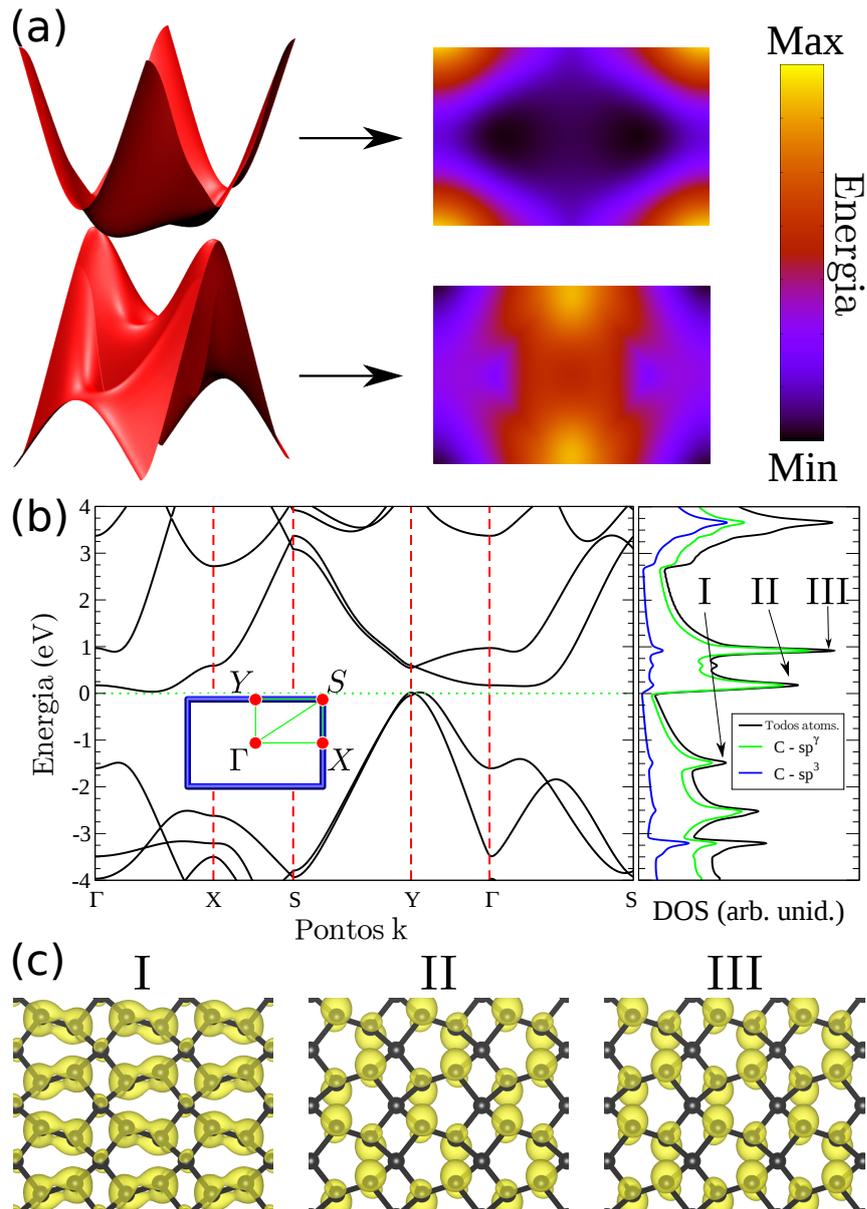


Figura 35 – (a) Bandas de valência e de condução para o sistema $TG-2-even$ em toda a zona de Brillouin (*plots* de superfície e cor). (b) Estrutura eletrônica ao longo dos caminhos especiais e contribuições da PDOS para átomos de carbono com hibridizações sp^3 (linha azul) e sp^2 (linha verde) juntamente com a DOS total (linha preta). (c) LDOS para os picos I, II e III indicados na PDOS.

$TG-2-odd$ (103), para o qual o sistema apresenta uma alta anisotropia, quando comparamos as direções ortogonais. Finalmente, observamos que a estrutura de bandas apresenta um *gap* indireto para o $TG-3$, com o valor de 0,82 eV, e um *gap* direto no ponto Γ de 0,90 eV.

Ambas as estruturas $n = 4$ apresentam bandas cruzando E_F (Figs. 36b,c). Para o $TG-4-odd$, as bandas de valência e de condução apresentam um perfil semelhante ao observado para a estrutura $TG-3$ ao longo da direção \mathbf{b}_2 (com a banda de condução tendo um mínimo em Γ e a banda de valência mostrando dois máximos). No entanto, também existem

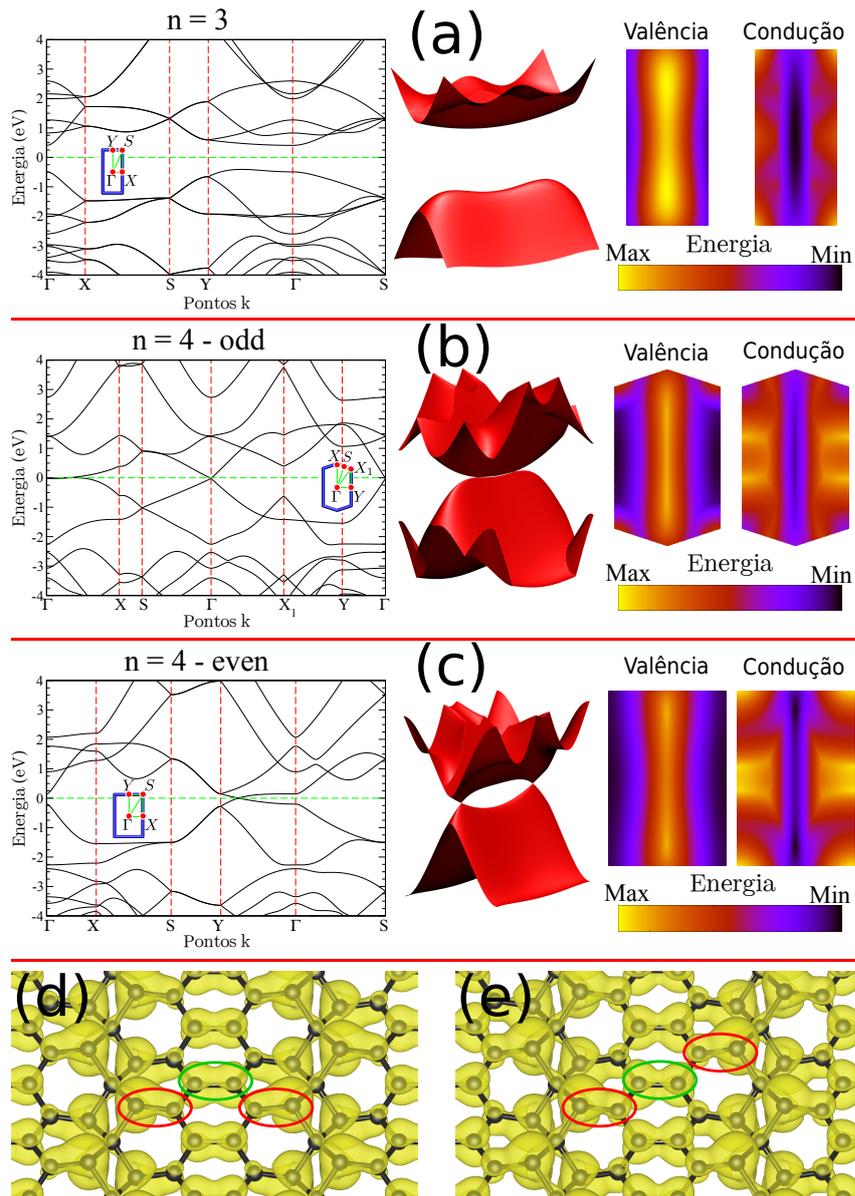


Figura 36 – Estrutura eletrônica ao longo das linhas especiais, e bandas de valência e de condução em toda a zona de Brillouin (*plots* de superfície e cor) para os sistemas $TG-3$ (a), $TG-4-odd$ (b) e $TG-4-even$ (c). LDOS para os sistemas $TG-4-odd$ (d) e $TG-4-even$ (e) no nível de Fermi.

diferenças marcantes, pois essas bandas se tocam em dois pontos ao longo do caminho $X-\Gamma-X$. Além disso, essas bandas permanecem próximas uma da outra ao longo dessa linha no espaço k , com ambas cruzando E_F . Por outro lado, essas bandas mostram baixa (alta) dispersão ao longo de $\Gamma-X$ ($\Gamma-Y$), como no caso $n=3$.

Embora o $TG-4-even$ também seja metálico (como o $TG-4-odd$), as bandas mostram características diferentes nos níveis de fronteira, pois observamos dois cones Dirac em posições simétricas relativamente a Γ ao longo da direção $\Gamma-Y$ (próximo a $\mathbf{k} = 0, 38 \cdot \mathbf{b}_2$). A fim de se entender qualitativamente a posição destes cones no espaço k , fazemos uma extrapolação do

caso do grafeno. Espera-se que o ponto de Dirac para o sistema $TG - n - even$ (que é relacionado ao setor grafítico da estrutura) se aproxime assintoticamente do valor $\mathbf{b}_2/3$ para $n \rightarrow \infty$, de modo que a posição $0,38 \cdot \mathbf{b}_2$ deste cone para $n = 4$ é um valor intermediário, que surge das condições de contorno finitas. Obtemos o limite $\mathbf{b}_2/3$ começando com a posição k do cone de Dirac no grafeno, que tem a componente y dada por $k_y = 2\pi/3a$ (com a sendo o parâmetro da rede do grafeno). Considerando que o ponto Dirac para um sistema $TG - n - odd$, com $n \rightarrow \infty$, encontra-se em $\mathbf{k} = \alpha\mathbf{b}_2$ (com $|\mathbf{b}_2| = \pi/a$), obtemos $\alpha = 2/3$, que é equivalente a $\alpha = 1/3$ ao desdobrá-lo para ficar dentro da zona de Brillouin. Embora esperemos propriedades de transporte anisotrópicas para essa estrutura (baseado em sua estrutura atômica), esses cones indicam que o sistema é propenso a mostrar alta mobilidade eletrônica em todas as direções (diferentemente do caso $TG - 4 - odd$). Isso é devido ao fato da parte hexagonal do sistema exibir cada vez mais características semelhantes ao grafeno ao longo do caminho $\Gamma - Y$ à medida que n aumenta. Informações adicionais sobre as diferenças entre os sistemas $n = 4$ também podem ser obtidas a partir de uma análise das distribuições espaciais dos níveis de fronteira, conforme mostrado nas Figs. 36d,e para esses sistemas em E_F .

Observa-se que a contribuição da LDOS sobre as ligações $sp^2 - sp^2$ (com características π , conforme destacado pelas elipses verdes nas Figs. 36d,e) ligam-se às porções dos orbitais moleculares correspondentes às ligações $sp^2 - sp^\gamma$ em linhas de quadrados vizinhas (como indicado por elipses vermelhas nas Figs. 36d,e). No entanto, o acoplamento para duas ligações $sp^2 - sp^\gamma$ ocorre em uma configuração tipo *cis* em relação ao dímero $sp^2 - sp^2$ para o caso $TG - 4 - odd$ (Fig. 36d), restringindo o acoplamento ao longo da direção \mathbf{a}_1 . No sistema $TG - 4 - even$ (Fig. 36e), o dímero $sp^2 - sp^2$ acopla as ligações $sp^2 - sp^\gamma$ em uma configuração *trans*, favorecendo delocalização de carga nas duas direções da estrutura.

Esses gráficos da LDOS também mostram que esses níveis de baixa energia se originam de uma porção cada vez maior da seção grafítica do sistema. Esses setores grafíticos mostram estrutura eletrônica significativamente diferente das nanofitas de grafeno, pois temos um acoplamento mediado pelos átomos sp^3 entre os setores vizinhos sp^2 , em vez de terminações. Aqui, a interação mediada pelos átomos sp^3 entre os setores grafíticos desempenha um papel importante na formação dos cones de Dirac nessa estrutura. Não é de se surpreender que todos os sistemas para $n > 4$ (*odd* e *even*) também apresentem cones de Dirac semelhantes aos de $TG - 4 - even$ (ver Fig. 37).

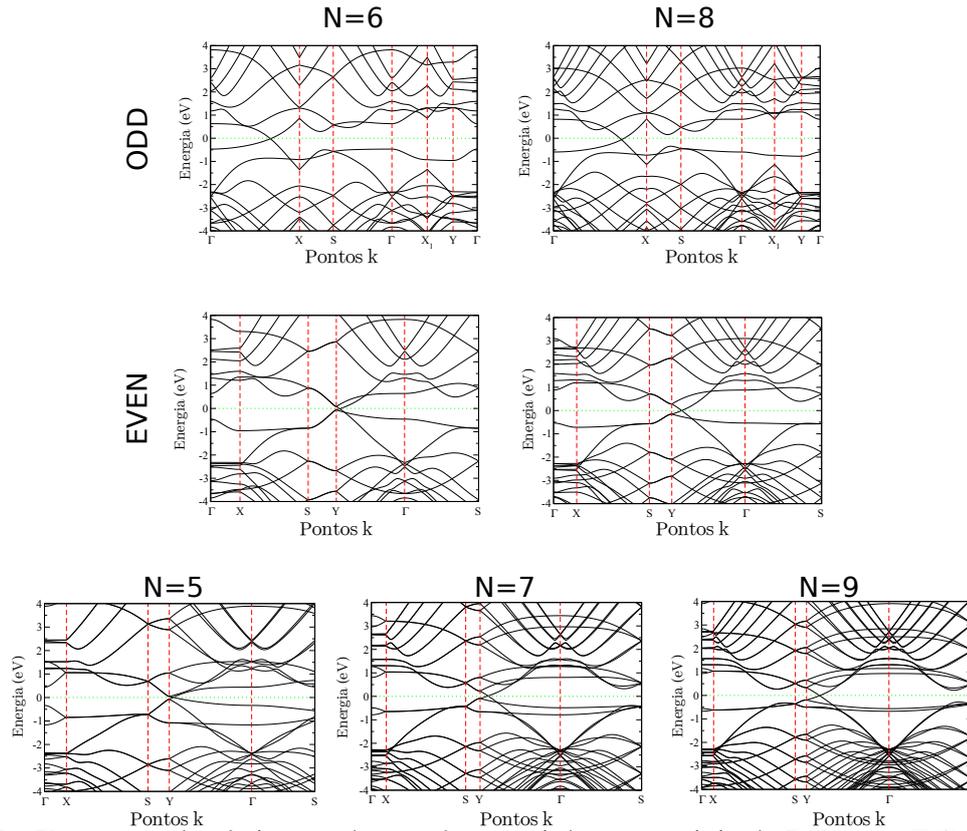


Figura 37 – Estrutura eletrônica, ao longo dos caminhos especiais da BZ, para $TG-6-odd$, $TG-6-even$, $TG-8-odd$, $TG-8-even$, $TG-5$, $TG-7$ e $TG-9$.

4.1.4 Efeito da hidrogenação

A passivação com hidrogênio é um mecanismo bem conhecido para estabilizar bordas de estruturas gráficas, como amplamente estudado na literatura (31, 158, 159, 160). A saturação com átomos de hidrogênio nas bordas resulta em uma ligação do tipo σ com átomos de carbono sp^2 , permitindo que o orbital π do carbono seja semi preenchido e participe de estados eletrônicos delocalizados (34, 33). A hidrogenação também pode alterar drasticamente as propriedades físicas da rede gráfica quando ocorre na parte interna do sistema. O grafeno hidrogenado, ou *graphane*, por exemplo, apresenta um largo *gap* de energia na sua estrutura de bandas devido à transição do carbono sp^2 para sp^3 e à eliminação dos estados estendidos π (161, 162, 163). Além disso, a hidrogenação do pentagrafeno nos átomos sp^γ mostra que esse recurso aumenta a estabilidade da estrutura (164).

Kilic et al. investigaram a possibilidade de manipulação das propriedades físicas e químicas do $TG-2-odd$ pelo processo de hidrogenação (165). Eles estudaram diferentes configurações, partindo de uma hidrogenação simples até uma hidrogenação total dos átomos sp^γ . Ao analisar as configurações propostas, foi observado um controle no *gap* de energia da

estrutura eletrônica, com transições de *gap* direto-indireto-direto, sugerindo a possibilidade de modulação dessa propriedade. Motivados por estes exemplos, consideramos aqui o impacto da hidrogenação nas propriedades físicas das nanoestruturas de tetragrafeno.

Na Fig. 38, mostramos a estrutura eletrônica ao longo dos caminhos especiais da BZ, para as estruturas de tetragrafeno hidrogenadas (*HTG* – *n*) com $n = 2, 3$, para uma mono-hidrogenação dos sítios sp^{γ} . A estrutura *HTG* – 2 – *odd* não apenas conserva o caráter semiconductor, mas também mostra um *gap* de energia muito maior (4,42 eV) em comparação com o caso não hidrogenado (1,47 eV). Além disso, o sistema *HTG* – 2 – *odd* apresenta um *gap* indireto. Por outro lado, o sistema *HTG* – 2 – *even* se torna semiconductor, com um *gap* de energia de 4,02 eV, diferente do caso *TG* – 2 – *even*, que é metálico. Esse *gap* de energia também é indireto. A hidrogenação também aumenta o *gap* de energia do sistema $n = 3$ para 2,30 eV. Essa tendência geral de aumentar ou abrir o *gap* de energia para $n = 2, 3$ pode ser entendida em termos de orbitais e ligações químicas. Observe que as três ligações que envolvem o átomo sp^{γ} estão fortemente fora de plano. Uma vez que os átomos de hidrogênio são inseridos, eles formam uma forte ligação do tipo σ com os orbitais restantes do tipo π a partir dos carbonos sp^{γ} . Isso move os estados correspondentes para valores menores de energia, pois agora eles fazem parte de fortes ligações do tipo σ , afastando-os da energia de Fermi. Esse mecanismo de abertura ou aumento dos *gaps* de energia é semelhante ao que acontece em sistemas puros com átomos sp^2 , pois a hibridização do tipo sp^3 causada pela hidrogenação abre um *gap* de banda no *graphane* quando comparada ao grafeno (162), por exemplo.

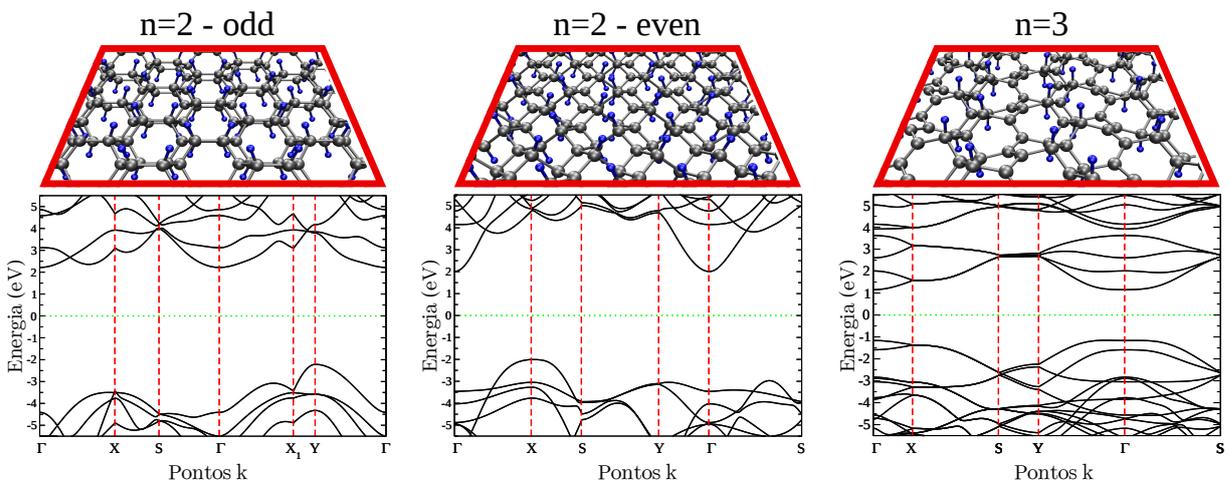


Figura 38 – Estrutura eletrônica ao longo das linhas de alta simetria, para os sistemas *HTG* – 2 – *odd*, *HTG* – 2 – *even* e *HTG* – 3.

Para o caso $n = 4$, considerando hidrogenação apenas nos átomos sp^{γ} , obtemos uma

seção gráfica grande o suficiente para aproximar os estados do nível de Fermi, como ocorre nos sistemas não hydrogenados. Mostramos a estrutura de bandas eletrônica para $HTG-4-odd$ e $HTG-4-even$ na Fig. 39. De fato, os sistemas $n=4$ não apenas preservam seu comportamento metálico, mas também mantêm os cones Dirac. Vale ressaltar que os cones, presentes em $TG-4-odd$, também estão presentes no sistema $HTG-4-even$. No entanto, $HTG-4-even$ apresenta 4 cones (em vez de 2, como no caso $TG-4-even$). Dois deles estão próximos ao ponto Γ ao longo do caminho $\Gamma-Y$, enquanto os outros estão ao longo do caminho $X-S$.

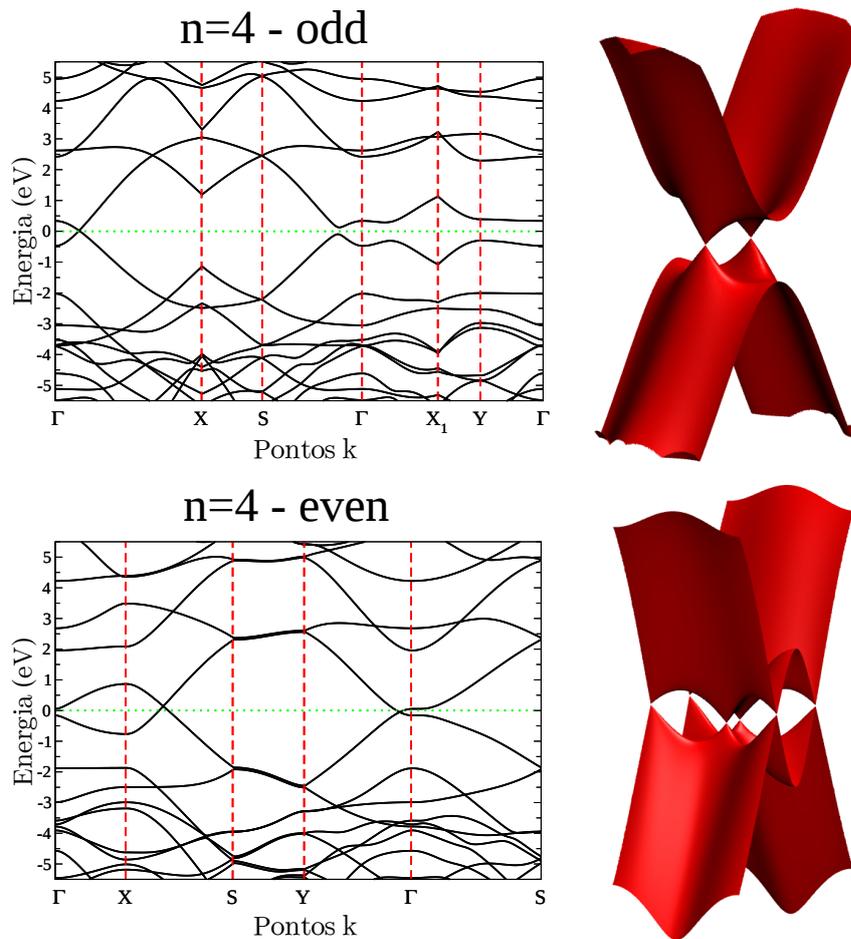


Figura 39 – Estrutura eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da BZ, juntamente com as bandas de valência e de condução sobre toda a BZ, para $HTG-4-odd$ e $HTG-4-even$.

Para as estruturas com $n > 4$, o perfil das bandas mantém-se praticamente o mesmo, independente do aumento do número de linhas *zigzag* (n) para o mesmo tipo de simetria (ver Fig. 40) exceto pelos sistemas $HTG-2i-even$, que passam a ter apenas os dois cones de Dirac ao longo de $X-S$. Em todos os sistemas HTG , para $n > 4$, os cones Dirac também estão presentes.

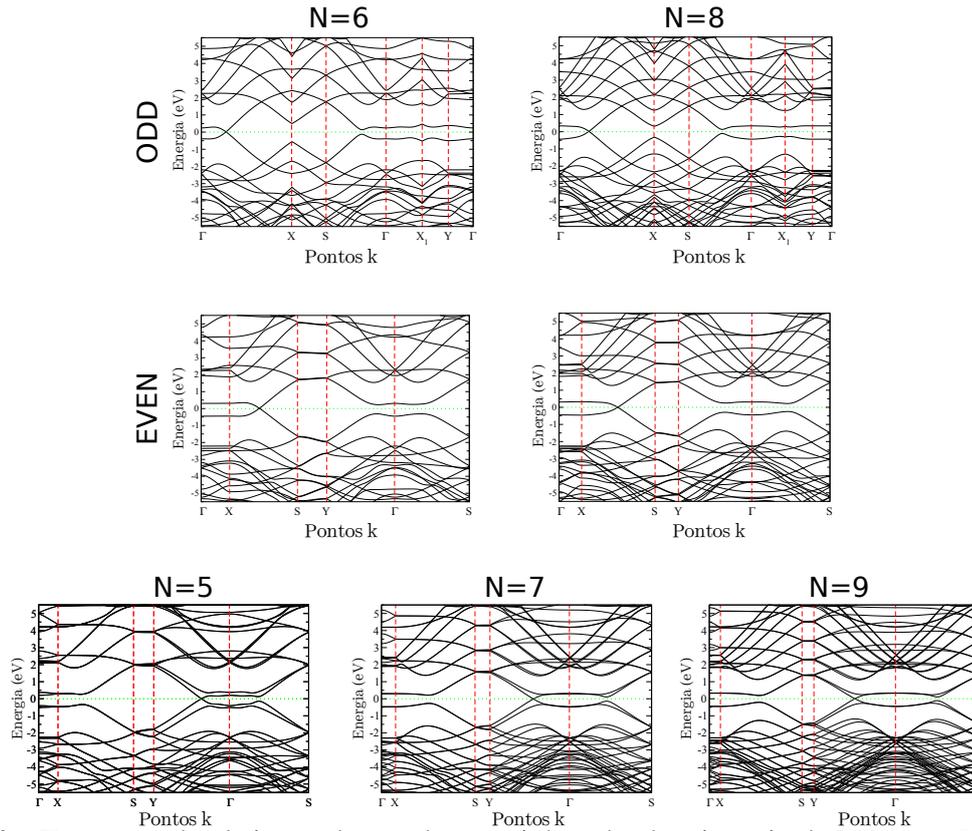


Figura 40 – Estrutura eletrônica ao longo dos caminhos de alta simetria da BZ, para $HTG - 6 - odd$, $HTG - 6 - even$, $HTG - 8 - odd$, $HTG - 8 - even$, $HTG - 5$, $HTG - 7$ e $HTG - 9$.

Em relação à energia de formação, a mesma é calculada pela seguinte relação

$$E_{form} = \frac{E_{HTG} - N_C \cdot \mu_C - N_H \cdot \mu_H}{N_C + N_H}, \quad (4.4)$$

com N_C (N_H) correspondendo ao número de átomos de carbono (hidrogênio) e μ_H sendo o potencial químico do hidrogênio, dado pela energia total por átomo na molécula H_2 . Os valores E_{form} correspondentes para os sistemas HTG são mostrados na Tabela 5. Da mesma forma que no caso não hydrogenado, as principais diferenças entre os sistemas *odd* e *even* são para $n = 2$, enquanto essa diferença se torna negligenciável para valores maiores de n .

Os efeitos da temperatura nos $HTGs$ são estudados de forma semelhante, como nos casos não hydrogenados. Foram realizados cálculos de dinâmica molecular para as estruturas $n = 2, 3, 4$. Nas Figs. 41a,b, temos a estrutura $HTG - 2 - odd$ antes e depois da simulação, respectivamente. Da mesma forma, as Figs. 41c,d demonstra a estrutura $HTG - 2 - even$ antes e depois da simulação, respectivamente. Já nas Figs. 41e,f, temos o caso $HTG - 3$ antes e depois da simulação, respectivamente. Observamos que na temperatura ambiente (300K), todos os sistemas $HTGs$ mantêm as suas estruturas íntegras e com pouca deformação, quando comparado com os sistemas sem hidrogênio (ver Fig. 33). Como dito anteriormente, a inserção

Tabela 5 – Energia de formação por átomo E_{form} (em eV) para todas as estruturas *HTG* estudadas.

	odd	even
<i>HTG</i> – 2	0,002	0,16
<i>HTG</i> – 3	0,12	—
<i>HTG</i> – 4	0,15	0,16
<i>HTG</i> – 5	0,13	—
<i>HTG</i> – 6	0,12	0,12
<i>HTG</i> – 7	0,10	—
<i>HTG</i> – 8	0,10	0,10
<i>HTG</i> – 9	0,08	—

dos átomos de hidrogênio formam fortes ligações do tipo σ com os átomos sp^{γ} . Estas ligações são determinantes para manter o arranjo *quasi*-planar dessas estruturas, como podemos ver na Fig. 41. Finalmente, as simulações realizadas (semelhantes às dos casos não hidrogenados) não mostraram reconstruções para as mesmas.

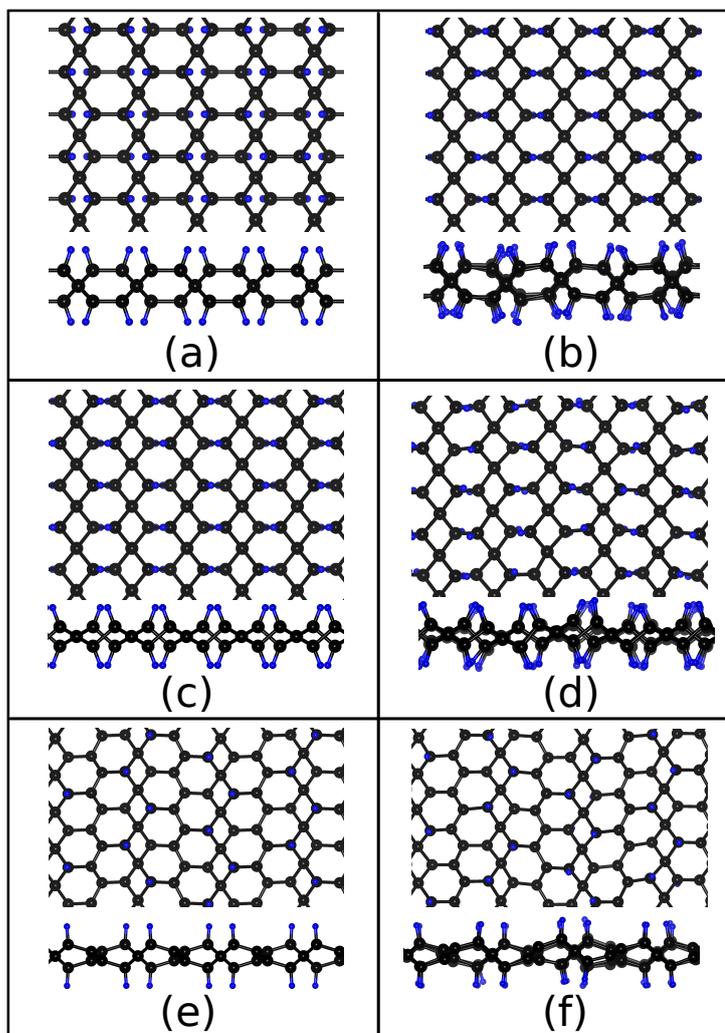


Figura 41 – Configurações atômicas das super-células (vistas superior e lateral) dos *HTGs*. *HTG-2-odd* em (a) e (b), no início e no final da dinâmica molecular após $3ps$ à temperatura ambiente (300 K), respectivamente. O sistema *HTG-2-even* em (c) e (d), no início e no final da dinâmica molecular de $3ps$ à temperatura ambiente (300 K), respectivamente. O caso *HTG-3* em (e) e (f), no início e no final da dinâmica molecular de $3ps$ à temperatura ambiente (300 K), respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES - NANOFITAS DE TETRAGRAFENO

Neste capítulo iremos investigar as propriedades físicas de nanofitas de tetragrafeno. Esses sistemas são baseados no caso $TG - 2 - odd$ e foram classificados em seis diferentes tipos de famílias de acordo com a geometria das bordas. Foram ainda investigadas nanofitas com diferentes larguras. Realizamos também cálculos de estrutura eletrônica com polarização de *spin*, revelando distribuições não triviais para o *spin* eletrônico. Com relação a essas distribuições eletrônicas, foram estudadas diferentes possibilidades de orientação de *spin* nas bordas (58).

5.1 Estruturas estudadas

A Fig. 42a mostra a estrutura atômica do $TG - 2 - odd$ em sua forma 2D, onde estão destacadas as direções achirais (*armchair* (\vec{D}_1) e *zigzag* (\vec{D}_2)). Aqui consideramos nanofitas conceitualmente obtidas a partir de cortes no tetragrafeno com as bordas orientadas ao longo das direções \vec{D}_1 e \vec{D}_2 . Nós iremos simplificar a nomenclatura das nanofitas de tetragrafeno estudadas, adotando a sigla TGNRs (do inglês *Tetragraphene Nanoribbons*). Cada direção apresenta diferentes configurações possíveis para a estrutura da borda. Para o caso *armchair*, por exemplo, as bordas podem ser terminadas por hexágonos ou quadrados, resultando em sistemas que serão chamados de AH-TGNRs (AH, do inglês *armchair-hexagon*) e AS-TGNRs (AS, do inglês *armchair-square*). No caso das AS-TGNRs, consideramos dois tipos diferentes de saturação de hidrogênio, a saber, quando cada átomo de carbono das bordas é saturado com um ou dois átomos de hidrogênio (AS1-TGNRs e AS2-TGNRs, respectivamente). Como resultado, os átomos de carbono da borda dessas nanofitas exibem estados hibridizados tipo- sp^2 e $-sp^3$ para AS1-TGNRs e AS2-TGNRs, respectivamente. As Figs. 42b-d mostram exemplos representativos dessas três classes de estruturas, AH-TGNRs, AS1-TGNRs e AS2-TGNRs, respectivamente. As caixas tracejadas em vermelho marcam uma célula unitária em cada sistema e a largura da fita é definida aqui como o número inteiro w de linhas C-C ao longo da direção não periódica do sistema. As Figs. 42b-d mostram exemplos de AH-TGNRs, AS1-TGNRs e AS2-TGNRs com $w = 6$. Estudamos sistematicamente sistemas com w variando de 2 a 10.

Para a direção *zigzag*, também podemos ter sistemas terminando em hexágonos ou quadrados, que chamamos de ZH-TGNRs (ZH, do inglês *zigzag-hexagon*) e ZS-TGNRs (ZS, do inglês *zigzag-square*). Para os sistemas ZH, também consideramos os casos em que os átomos da borda estão saturados com um ou dois átomos de hidrogênio (ZH1-TGNRs e

ZH2-TGNRs), onde os átomos da borda do carbono adotam uma hibridização tipo- sp^2 e $-sp^3$, respectivamente. Exemplos representativos de ZS-TGNRs, ZH1-TGNRs e ZH2-TGNRs são mostrados nas Figs. 42e-g, respectivamente. Como no caso *armchair*, as caixas tracejadas em vermelho indicam uma célula unitária para cada sistema. A largura para essas TGNRs é definida como o número inteiro w de linhas de hexágonos ao longo da direção não periódica do sistema. As TGNRs representadas nas Figs. 42e-g têm $w = 4$. Além disso, como no caso dos sistemas *armchair*, investigamos sistemas com w variando de 2 a 10.

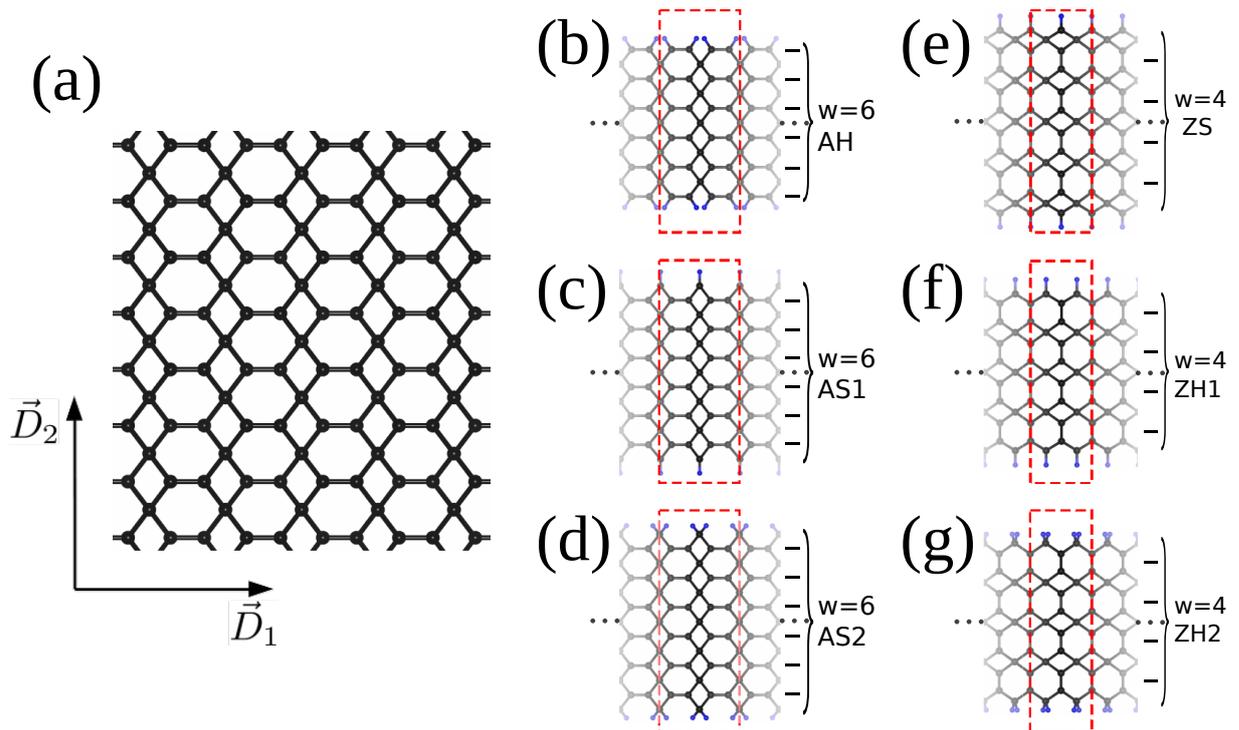


Figura 42 – (a) Estrutura do TG-2-odd, com \vec{D}_1 e \vec{D}_2 indicando as orientações de corte *armchair* e *zigzag*, respectivamente. As seis famílias de TGNRs, com diferentes configurações de borda, são indicadas como (b) AH-TGNR, (c) AS1-TGNR, (d) AS2-TGNR, (e) ZS-TGNR, (f) ZH1-TGNR e (g) ZH2-TGNR. Os retângulos tracejados vermelhos indicam uma célula unitária para cada TGNR. As esferas pretas e azuis representam átomos de carbono e hidrogênio, respectivamente.

5.2 Estrutura atômica

A Fig. 43 mostra uma vista superior e lateral das estruturas atômicas relaxadas das seis estruturas com $w = 7$, ou seja, 7-AH-TGNR, 7-AS1-TGNR, 7-AS2-TGNR, 7-ZS-TGNR, 7-ZH1-TGNR e 7-ZH2-TGNR. Observamos que esses sistemas mantêm a estrutura quase 2D da folha original. No caso da 7-AH-TGNR, apenas os dímeros de carbono das bordas se afastam um pouco do plano central da estrutura de $0,92 \text{ \AA}$ a mais do que os outros dímeros

localizados na parte interna da nanofita. Isso é diferente dos sistemas construídos usando pentagrafeno como estrutura base (100), pois estes tendem a mostrar curvatura significativa. Essas curvaturas foram observadas por Avramov et al., (166) em uma nanofita de pentagrafeno com 400 átomos, no seu estado de mais baixa energia. Também He et al. (167) investigaram como as propriedades eletrônicas dessas nanofitas de pentagrafeno mudaram para diferentes curvaturas, demonstrando que esse efeito associado à aplicação de um campo elétrico vertical muda a configuração magnética de ferromagnético para antiferromagnético, o que é útil em dispositivos de memória. Além disso, os átomos de carbono nas bordas do sistema AH assumem uma configuração do tipo- sp^2 , em que as distâncias C-C envolvendo esses átomos variam de 1,35 Å a 1,51 Å. Observe também que as ligações que eles fazem estão todas no mesmo plano. Características semelhantes são encontradas no sistema AS1 (nesse caso, as ligações C-C envolvendo os átomos da extremidade possuem 1,40 Å de comprimento). O caso AS2 mostra características um tanto diferentes, pois as ligações C-C envolvendo átomos de carbono das extremidades são alongadas para 1,52 Å, como resultado da hibridização do tipo- sp^3 . As ligações C-C paralelas à direção periódica (excluindo as que estão nas bordas) em todos os três sistemas *armchair* com $w = 7$ estão no intervalo de 1,34 Å a 1,36 Å, enquanto as outras ligações (envolvendo os átomos tetra-coordenados) estão dentro do intervalo de 1,53 Å a 1,54 Å. Como discutido no capítulo anterior, a POAV2 (149) forneceu uma compreensão qualitativa dos comprimentos de ligações $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ e $sp^{\gamma} - sp^3$. Dessa maneira, através de uma análise semelhante, temos uma explicação qualitativa do encurtamento ou do aumento das ligações nas nanofitas em comparação com uma estrutura como o grafeno, por exemplo, para o qual a distância C - C é $\approx 1,43$ Å.

Para compreender algumas propriedades físicas das nanofitas de tetragrafeno, é necessário entender as operações de simetria envolvidas nos sistemas. Uma simetria importante a se considerar aqui é o *glide plane*. Em cristalografia, ela é compreendida como uma translação fracionada do vetor de rede, acompanhada de uma reflexão através de um plano. Após a aplicação deste conjunto de operações, o sistema retorna à sua configuração inicial. Para exemplificar o *glide plane*, na Fig. 44 aplicamos um conjunto de operações de simetria para a nanofita 7-AH-TG NR. As operações seguem a seguinte ordem: inicia-se com uma translação de $(L/2)$ na direção da periodicidade da nanofita, onde L é o parâmetro de rede, levando os átomos da cor verde para a posição dos átomos de cor vermelha e, logo após, é realizada uma reflexão através do plano σ_h que passa pelos átomos com hibridização sp^3 (átomos da cor cinza), fazendo

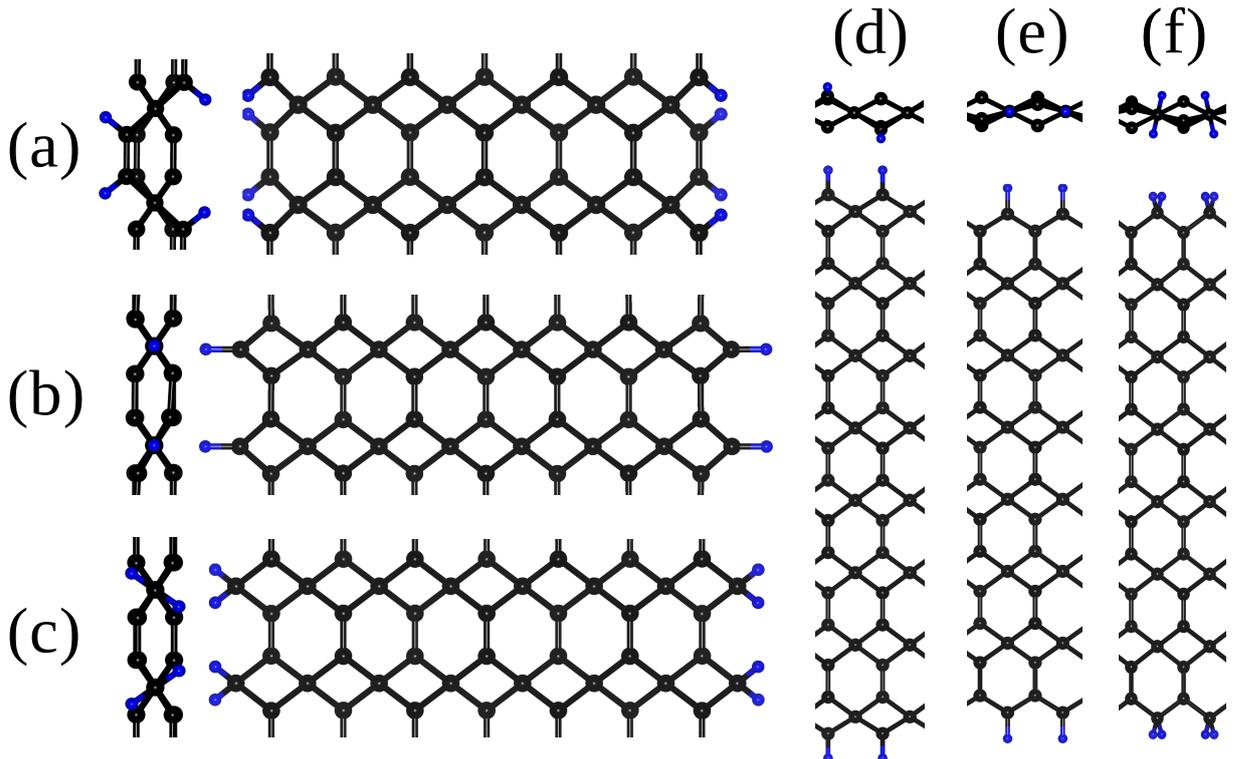


Figura 43 – Vistas superior e lateral das estruturas atômicas otimizadas dos sistemas (a) 7-AH-TGNR, (b) 7-AS1-TGNR, (c) 7-AS2-TGNR, (d) 7-ZS-TGNR, (e) 7-ZH1-TGNR e (f) 7-ZH2-TGNR.

o sistema retornar à sua configuração inicial.

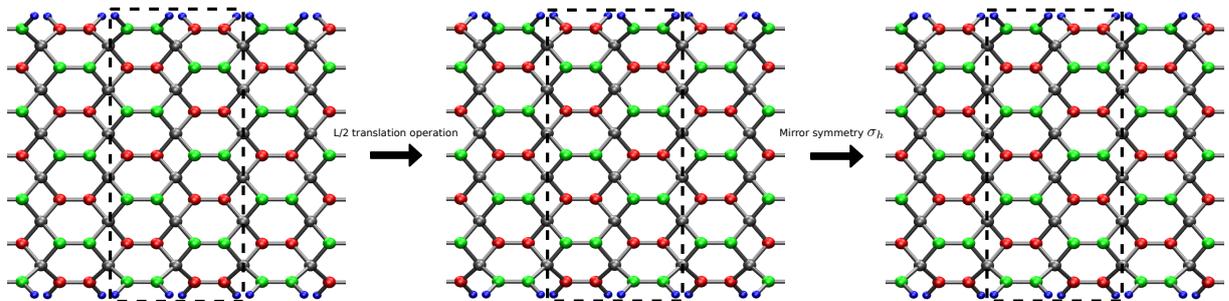


Figura 44 – Ilustração de uma operação de simetria de *glide plane* para a nanofita 7-AH-TGNR.

No caso dos sistemas com borda *zigzag*, observamos que os átomos de carbono da borda também apresentam uma configuração do tipo- sp^2 nos sistemas ZS e ZH1, onde os comprimentos de ligação C-C são de 1,51 Å e 1,40 Å, respectivamente. Os comprimentos de ligação C-C (1,45 Å) nas bordas do sistema ZH2 são maiores em relação ao sistema ZH1, como resultado da hibridização do tipo- sp^3 . Em todos os três sistemas *zigzag*, as ligações C-C ortogonais à direção periódica ficam na faixa de 1,35 Å a 1,42 Å, enquanto as outras ligações envolvendo os átomos tetra-coordenados estão na faixa de 1,53 Å a 1,55 Å.

As outras estruturas com largura variando de $w = 2$ a $w = 10$ mostram características semelhantes em relação ao caso $w = 7$. Devido à geometria do tetragrafeno, os ângulos entre as ligações podem diferir significativamente dos sistemas puros sp^2 (120°) e sp^3 ($109^\circ 28'$). De fato, os ângulos de ligação podem atingir valores tão baixos (altos) quanto $84,80^\circ$ ($119,30^\circ$). Essa distribuição complexa de comprimentos e ângulos de ligação tem um impacto significativo nas propriedades eletrônicas dessas estruturas, como mostramos em detalhes na próxima seção.

5.3 Estrutura eletrônica

Agora, passaremos a investigar as propriedades eletrônicas das nanoestruturas discutidas na seção anterior. Começaremos com a estrutura eletrônica das TGNRs com bordas *armchair*. As Figs. 45a-c mostram as estruturas de bandas eletrônicas para as AH-, AS1- e AS2-TGNRs com $w = 7$, respectivamente. Neste ponto, ainda não levaremos em consideração o grau de liberdade do *spin*. Primeiramente, observamos que as fitas AH e AS2 são semicondutoras, com *gaps* de energia no valor de 2,10 eV e 1,87 eV, respectivamente, maiores que o *gap* de energia de 1,47 eV para o sistema $TG - 2 - odd$ (57). Suas estruturas de bandas mostram muitas semelhanças, pois o seu VBM e CBM, por exemplo, estão localizados no ponto Γ (condizente com um resultado básico da física do estado sólido (168)). Além disso, enquanto a banda de valência se mistura com outros estados quando nos deslocamos de Γ para X , sua banda de condução se degenera com outro ramo no limite da BZ. De fato, todas as bandas dos sistemas AH e AS2 são degeneradas aos pares no ponto X da BZ para o intervalo de energia mostrado na Fig. 45. Essa degenerescência se deve à presença de uma simetria de *glide plane* que caracteriza a configuração atômica desses sistemas.

A Fig. 45a mostra a LDOS para o CBM (I) e VBM (II) da 7-AH-TGNR. As informações correspondentes para a 7-AS2-TGNR são mostradas na Fig. 45c. Observe que ambos CBMs e VBMs apresentam LDOS semelhantes, com uma perceptível distribuição localizada na parte interna da nanofita. A nanofita AS2 é mais larga que a AH, de modo que a LDOS mostra uma maior delocalização em comparação com o sistema com bordas hexagonais. Esse caráter interno dos estados de bordas nas AH- e AS2-TGNRs também explica outras características das bandas de valência e condução. Examinando as Figs. 45a,c, observamos que as bandas de valência são significativamente mais dispersivas que as de condução. Esses estados estão espalhados na região interna da nanofita e estão relacionados aos estados de *bulk* do $TG - 2 - odd$, que é a estrutura básica da qual as nanofitas são construídas. No caso do sistema 2D, ao considerar

os vetores \mathbf{k} ao longo da direção *armchair*, as bandas de valência são mais dispersivas que a banda de condução (103). Isto é o contrário do que observaremos para as TGNRs *zigzag*, como demonstrado mais à frente.

Além disso, pode-se entender porque a estrutura eletrônica é fracamente influenciada pelos detalhes da configuração da borda ao comparar AH e AS2, pois esses são estados internos. Devido ao caráter sp^3 dos átomos da borda do caso AS2, os estados da borda não são trazidos para a vizinhança da energia de Fermi. Como resultado, espera-se que, uma vez inseridas em geometrias mais complexas, as propriedades de transporte eletrônico desses sistemas estejam relacionadas à condução dentro da nanofita e não ao longo de suas bordas (como é o caso das nanofitas de grafeno com borda em *zigzag* (33, 169)). Para o caso AH, embora os carbonos da borda sejam tipo- sp^2 , eles estão divididos em dímeros (destacados pelos círculos vermelhos na Fig. 45), que são separados por átomos tipo- sp^3 . Isso evita a delocalização dos estados π e esses orbitais formam estados localizados longe do E_F . Essa característica pode desempenhar um papel importante em configurações específicas para transporte eletrônico, onde as nanojunções podem ser compostas por uma região com uma constrição (170).

A característica eletrônica é notavelmente diferente para o caso AS1, pois este sistema apresenta átomos de carbono na borda com uma hibridização semelhante a sp^2 ao longo de toda a borda, como mostrado pelos átomos em destaque na Fig. 45b. De fato, a estrutura de bandas da 7-AS1-TGNR, mostrada na Fig. 45b, é semelhante aos dois sistemas apresentados anteriormente, com exceção de um par de bandas que se aproximam uma da outra no ponto X, mas que mantêm um *gap* de 0,32 eV no limite da BZ. Essas bandas estão marcadas em azul na Fig. 45b. Esses estados são do tipo- π originados dos átomos de borda do tipo- sp^2 . Isso é confirmado pelo gráfico da LDOS do CBM (I) e VBM (II), mostrados na Fig. 45b, onde observamos uma forte localização nas bordas. As figuras de LDOS para o CBM e VBM (Fig. 45b) também revelam que os estados de borda do sistema AS1 não seguem a simetria de *glide plane* da estrutura atômica (como as regiões do CBM e VBM com alta LDOS alternam-se ao longo dos átomos de carbono de uma borda). Como resultado, essas bandas não apresentam os padrões dobrados no ponto X (como ocorre nas outras bandas deste sistema e nos sistemas AH e AS2). Em vez disso, elas vêm em pares (degeneradas), resultantes da simetria entre as duas bordas.

Os detalhes dos estados hibridizados para átomos de borda também desempenham um papel importante na determinação das propriedades eletrônicas dos sistemas *zigzag*. Nas

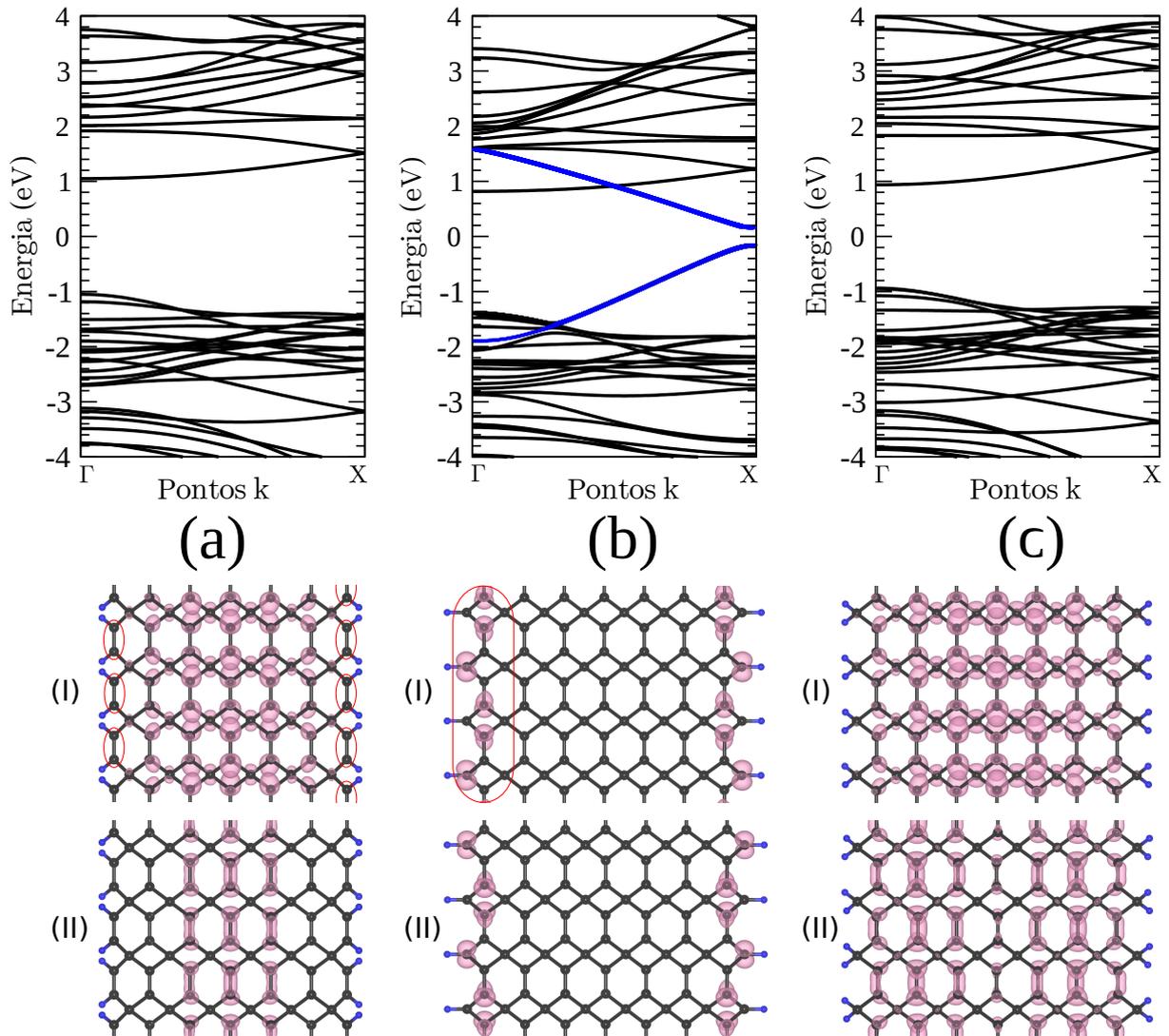


Figura 45 – Estrutura eletrônica das nanofitas (a) 7-AH-TGNR, (b) 7-AS1-TGNR e (c) 7-AS2-TGNR. As bandas azuis em (b) representam estados provenientes dos átomos de borda sp^2 . LDOS (I) / (II) correspondendo ao CBM / VBM das estruturas acima. O valor usado para as isosuperfícies foi $0,0001e\text{\AA}^{-3}$.

Figs. 46a-c, mostramos a estrutura eletrônica dos sistemas ZS-, ZH1- e ZH2-TGNR com $w = 7$, respectivamente. Os sistemas ZS e ZH1 (aqueles em que os átomos de carbono nas bordas apresentam uma configuração *quasi- sp^2*) mostram um comportamento metálico. Esses dois casos apresentam uma banda quase *flat*, próxima ao nível de Fermi, que se degenera com outra banda mais dispersiva no ponto X da BZ. Essas bandas *flats* e suas parceiras (dispersivas) estão marcadas em vermelho nas Figs. 46a,b. Mostramos a LDOS para as bandas *flats* das fitas ZS e ZH1 nas Figs. 46d,e. As imagens mostram que elas correspondem a estados de borda. Além disso, diferente do caso AS1, esses estados podem ser escolhidos como auto-estados do operador de simetria *glide plane*, como mostrado pela estrutura atômica, resultando na degeneração da

banda *flat* e da sua parceira no ponto Y da BZ. Como essas bandas podem ser vistas como duas ramificações de uma única banda em uma BZ estendida (com o dobro do tamanho da BZ mostrada nas Figs. 46a,b), chamamos esses pares de estados de estados de banda estendida (EBS, do inglês *extended band states*). Por outro lado, esses EBSs são semelhantes aos estados do sistema AS1, no sentido em que também vêm em pares (degenerados) devido à simetria entre as duas bordas (tal degenerescência se torna quádrupla ao consideramos implicitamente o grau de liberdade do *spin*). Por fim, observamos que o ramo dispersivo do EBS no caso ZS se estende da E_F aos níveis ocupados à medida que passamos de Y para Γ na BZ. Por outro lado, para o caso ZH1, observamos que o ramo dispersivo inicialmente se estende a energias negativas à medida que passamos de Y para Γ , mas ele sobe e cruza a banda *flat* em um ponto k posicionado próximo ao centro da BZ, estendendo-se a energias superiores ao nível de Fermi à medida que avançamos para Γ . Como resultado, o caso ZH1 mostra uma faixa de energia proibida abaixo do fundo do EBS, uma região que se estende de $-0,26$ eV a $-1,65$ eV. Essa característica pode desempenhar um papel importante, por exemplo, nas propriedades de transporte eletrônico de sistemas que possuam essas nanofitas como partes ativas ou como eletrodos, pois podem induzir fenômenos como uma resistência negativa diferencial (171).

O sistema ZH2, mostrado na Fig. 46c, se comporta de maneira diferente, pois acaba sendo um semicondutor com um *gap* de energia de $1,51$ eV. Aqui não observamos a ocorrência do EBS em torno da energia de Fermi como nos sistemas ZS e ZH1. Isso é uma consequência direta da hibridização dos átomos de carbono da borda, uma vez que eles são agora sp^3 . Assim, não há estados π distribuídos na borda, pois seus orbitais correspondentes agora estão envolvidos em fortes ligações σ e seus níveis associados mudam para energias mais baixas, abrindo um *gap* de energia. Também observamos que a banda de condução é significativamente mais dispersiva que as bandas de valência. Isso está relacionado ao comportamento das bandas de fronteira no $TG-2-odd$ ao longo da direção *zigzag* (103). Observe que isso é diferente no caso das TGNRs *armchair*, para os quais as bandas de condução apresentam um caráter menos dispersivo. Com exceção dos EBSs, as bandas das três famílias *zigzag* são semelhantes e comparáveis entre si.

Em termos qualitativos, as propriedades eletrônicas das TGNRs de diferentes larguras se comportam de maneira semelhante àquelas com $w = 7$. Em termos quantitativos, os *gaps* para as TGNRs semicondutores são moduladas em função de w . Essa relação é ilustrada na Fig. 47, onde mostramos o *gap* em função da largura w para as nanofitas *armchair* e as nanofitas ZH2.

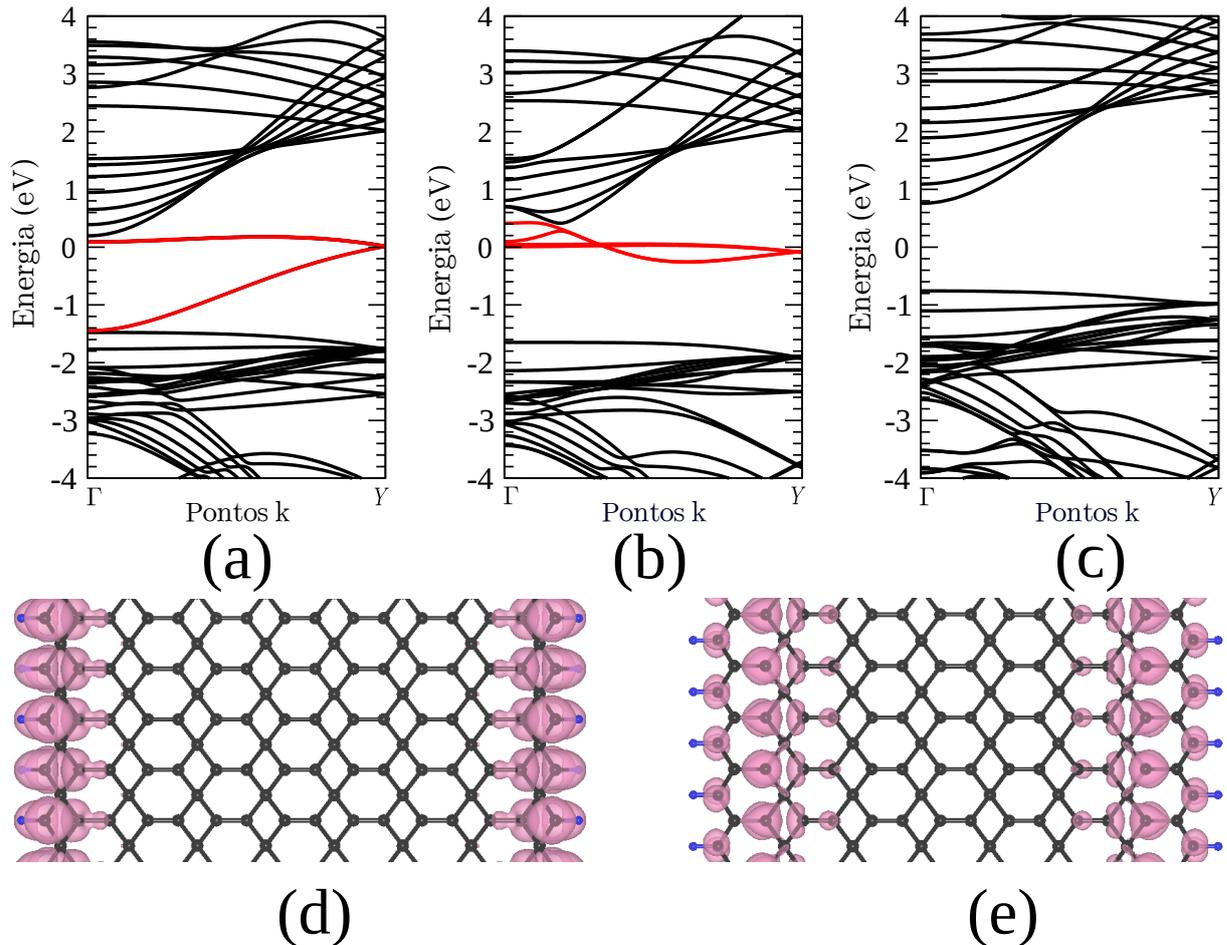


Figura 46 – Estrutura eletrônica dos sistemas (a) 7-ZS-TGNR, (b) 7-ZH1-TGNR e (c) 7-ZH2-TGNR. As bandas *flat* vermelhas próximas ao nível de Fermi representam estados de borda. LDOS correspondentes às bandas *flat* para (d) 7-ZS-TGNR e (e) 7-ZH1-TGNR, respectivamente. O valor usado para as isosuperfícies foi $0,002e\text{\AA}^{-3}$.

Devido aos fortes efeitos de confinamento quântico, notamos diferentes tendências para os *gaps* dos sistemas $w = 2, 3$ em comparação com os sistemas mais largos. À medida w cresce, cada sistema mostra uma dependência característica do *gap* com a largura do sistema. Observe que as famílias AH (linha verde com quadrados), AS2 (linha preta com círculos) e ZH2 (linha violeta com triângulos para baixo) apresentam tendências semelhantes para o *gap* em torno da E_F como função de w para $w > 3$. Isso se deve ao fato dos estados VBM e CBM serem níveis internos, de modo que *gap* da nanofita reflete os estados correspondentes do $TG - 2 - odd$ à medida que a largura aumenta. De fato, as três curvas (AH, AS2 e ZH2) se aproximam assintoticamente do valor de *gap* de 1,47 eV do sistema 2D (representado pela linha azul horizontal na Fig. 47) com o aumento da largura (exceto por uma pequena flutuação de 0,04 eV para o caso da 10-ZH2-TGNR). Observamos um comportamento diferente para o caso AS1 (linha vermelha com triângulos para cima na Fig. 47), pois o mesmo apresenta um *gap* sistematicamente menor do que o das outras

famílias semicondutoras. Observe que gap no ponto Γ , para esses sistemas AS1, depende da largura de maneira semelhante às outras nanofitas semicondutoras (ver a linha amarela com diamantes na Fig. 47).

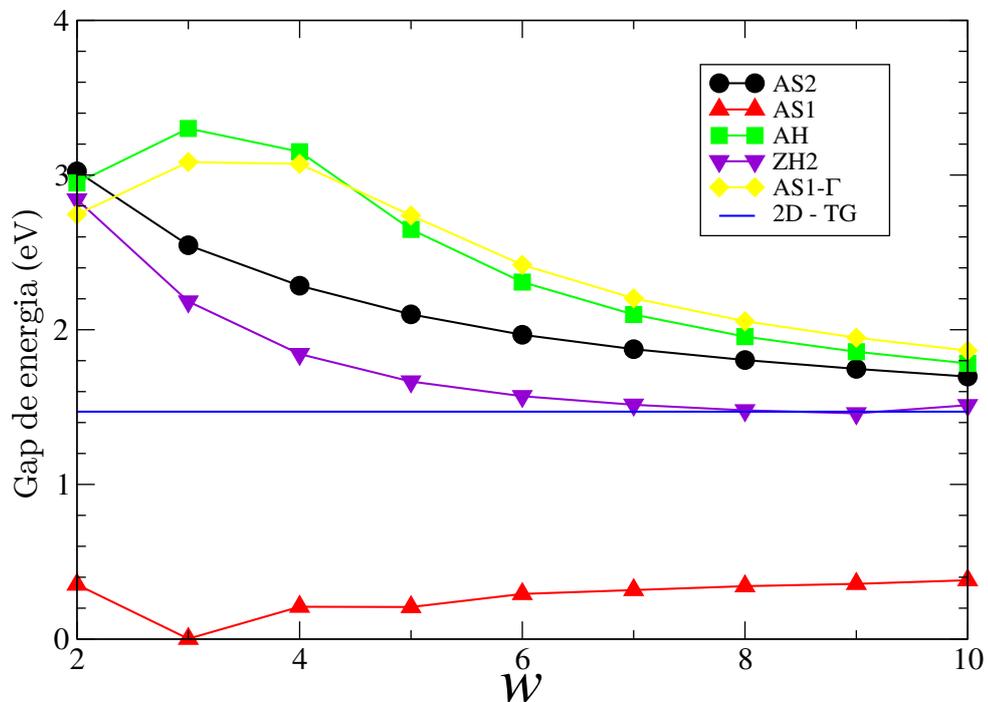


Figura 47 – Gap de energia em função de sua largura w , para os sistemas AH (linha verde com quadrados), AS2 (linha preta com círculos), ZH2 (linha violeta com triângulos para baixo) e AS1 (linha vermelha com triângulos). No caso dos sistemas AS1, também traçamos o GAP no ponto Γ (linha amarela com diamantes). O gap para o tetragrafeno 2D é representada pela linha azul horizontal.

Como discutido anteriormente, as propriedades eletrônicas observadas para TGNRs semicondutoras são influenciadas principalmente pelo confinamento quântico. Como resultado, elas têm $gaps$ que podem ser ajustados em função da largura da nanofita com uma tendência semelhante para a maioria das famílias TGNR (isto é, aproximando-se rapidamente do gap do sistema 2D, à medida que as nanofitas se tornam mais largas). No entanto, para a família AS1, os detalhes específicos da estrutura da borda desempenham um papel mais significativo, uma vez que os átomos de carbono na borda (aqueles onde ocorre a hidrogenação) exibem hibridização semelhante ao caso sp^2 . Além disso, esses átomos de carbono de fronteira são ligados a outros átomos de carbono quasi- sp^2 da nanofita, promovendo uma significativa delocalização de carga e a formação de bandas π (aquelas marcadas em azul na Fig. 45b para a 7-AS1-TGNR). É um resultado fundamental da ciência do carbono que essas bandas se relacionem com orbitais que formam ligações mais fracas do que as outras ligações σ do sistema (59). Estes resultam em

níveis mais próximos da energia de Fermi e determinam o *gap* da estrutura (ao invés dos estados semelhantes ao *bulk*, como nas outras famílias de TGNRs). Isso é diferente, por exemplo, do caso AH, onde também temos átomos de carbono de fronteira sp^2 , mas eles estão ligados a outros átomos de carbono de sp^3 das nanofitas, limitando a delocalização de carga e evitando a formação de bandas π estendidas.

5.3.1 Cálculos com spin polarizado

Um aspecto importante relacionado às propriedades eletrônicas das ZS- e ZH1-TGNRs é a banda *flat* que eles exibem no entorno de E_F . É provável que elas resultem em configurações com *spin* polarizado, em analogia aos casos das bordas *zigzag* em nanofitas de grafeno (33, 169). Confirmamos isso considerando explicitamente o grau de liberdade do *spin* para todos os sistemas estudados. Os estados magnéticos foram obtidos considerando a densidade de *spin* inicial para um cálculo de *spin* polarizado. Adota-se um valor inicial de polarização de *spin* máxima possível para cada átomo ou apenas para átomos específicos da estrutura e através de um ciclo autoconsistente os sistemas convergem para as configurações mais estáveis. Essas duas geometrias das bordas foram as únicas a resultar em diferentes configurações de preenchimento de *spin* (ZS e ZH1). Além disso, elas apresentam duas configurações eletrônicas diferentes que, utilizando a convenção usual, são denominadas da seguinte forma: anti-ferromagnética (AFM) e ferromagnética (FM). Como mostramos na Fig. 48, semelhante ao caso do grafeno, os spins são alinhados ferromagneticamente ao longo de cada borda, enquanto o alinhamento dos *spins* entre as bordas podem ser paralelos (FM) ou anti-paralelos (AFM). Suas estruturas de bandas com polarização de *spin* são mostradas nas Figs. 48a,b para os casos 7-ZS- e 7-ZH1-TGNR (os estados de *spin-up* são representados por curvas cheias pretas, enquanto os estados *spin-down* são representados por curvas tracejadas em vermelho), respectivamente.

Examinando os quatro EBSs no estado AFM do sistema ZS, observamos que dois deles são preenchidos, um com elétrons de *spin-up* e o outro com elétrons de *spin-down*, com ambos sendo deslocados para as energias $E < E_F$. Esses dois últimos estados permanecem degenerados e "empurram" os dois EBSs restantes (um de cada componente de *spin*) para acima do nível de Fermi, abrindo um *gap* de energia de 1,26 eV em torno de E_F em Γ . Este *gap* está entre o ramo *flat* ocupado (valência) de um EBS e a parte dispersiva desocupada (condução) do outro EBS. O *gap* mínimo neste sistema (de 1,00 eV) é indireto e ocorre entre o EBS ocupado em Y e a parte inferior do EBS de condução em Γ . No caso do estado AFM no sistema ZH1, o

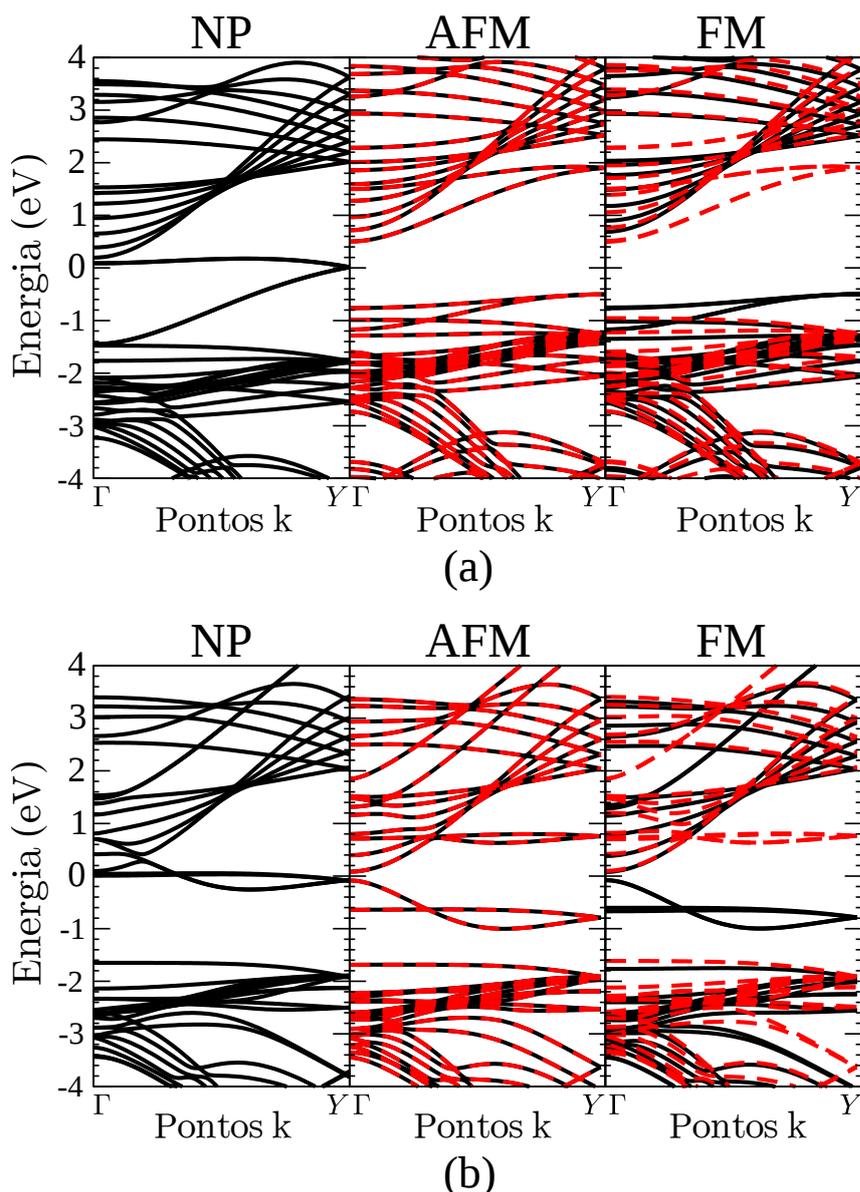


Figura 48 – Estrutura eletrônica das (a) 7-ZS-TGNR e (b) 7-ZH1-TGNR nas configurações não polarizada (NP), antiferromagnética (AFM) e ferromagnética (FM). As curvas pretas cheias representam os estados de *spin-up*, enquanto as curvas tracejadas vermelhas representam os estados de *spin-down*. A energia Fermi está localizada em $E = 0$.

gap está no ponto Γ , sendo $\approx 0,17$ eV entre a banda dispersiva do EBS ocupado (valência) e uma banda *bulk* (condução).

Ocorre que os dois EBSs ocupados no estado AFM, para cada uma das fitas ZS e ZH1, correspondem a dois estados localizados nas bordas opostas do sistema. Como resultado, uma borda é polarizada com elétrons de *spin-up* e a outra com elétrons de *spin-down*, como ilustrado nas Figs. 49a,c pela representação gráfica da polarização em roxo para *spin-up* e em vermelho para *spin-down*. Observe que em ZH1, as polarizações de *spin* são mais pronunciadas nos átomos de carbono da borda e nos outros dois átomos de carbono da mesma sub-rede no

mesmo hexágono. Finalmente, o átomo de carbono da borda mostra a principal contribuição para o desequilíbrio entre as cargas de *spin-up* e *spin-down* no caso ZS.

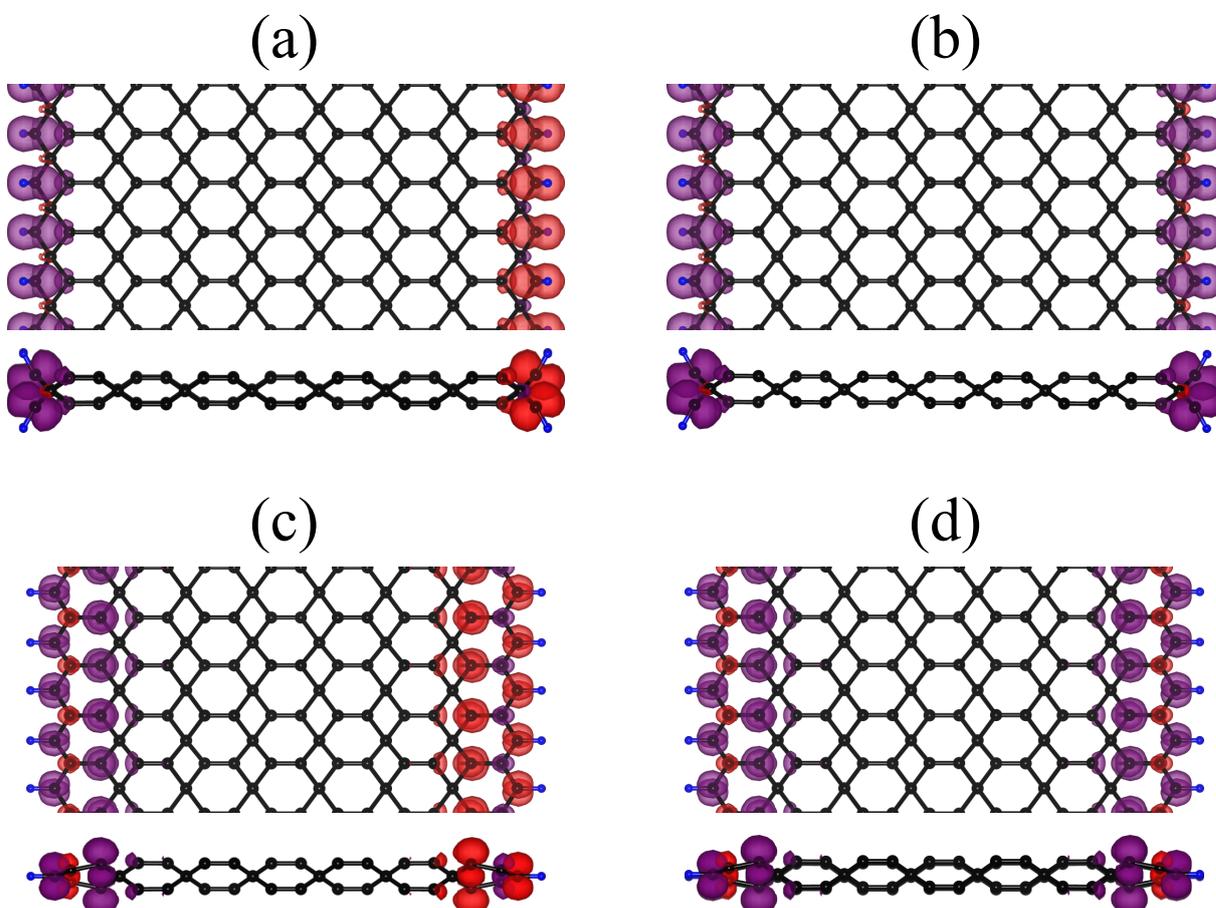


Figura 49 – Distribuição de carga polarizada para os *spins* nas configurações AFM e FM para 7-AS-TGNR (a-b) e 7-AH1-TGNR (c-d), respectivamente. As cores vermelho e roxo denotam componentes de *spin-down* e *spin-up*, respectivamente. O valor da isosuperfície é $0,05e\text{\AA}^{-3}$.

A segunda configuração eletrônica, o estado FM, surge quando dois EBSs (de bordas diferentes) são preenchidos com o mesmo *spin* (*spin-up*, por exemplo), repelindo as outras duas bandas do *spin* oposto (*spin-down*, por exemplo) para a região de energias desocupadas. Isso é refletido nas bordas, que exibem *spins* paralelos. Tal distribuição espacial para o *spin* eletrônico é mostrada nas Figs. 49b,d para os sistemas ZS e ZH1, respectivamente. As estruturas de banda correspondentes são mostradas na Fig. 48. Observe que, para ambos os sistemas, os *gaps* no estado FM (0,99 eV / 0,15 eV para ZS / ZH1, respectivamente) são muito semelhantes ao caso AFM (1,00 eV / 0,17 eV para ZS / ZH1, respectivamente).

A dependência dos *gaps* de energia com a largura do sistema para as nanofitas ZS e ZH1 nas configurações de *spins* polarizados é mostrada na Fig. 50. Observe que as condições de contorno resultam em fortes variações do *gap* para os sistemas $w = 2, 3$, mas os mesmos seguem

tendências claras para nanofitas mais largas. Os *gaps* para as configurações AFM e FM nas ZH1-TGNRs são muito semelhantes um ao outro à medida que a largura da fita aumenta (conforme mostrado pela linha azul com triângulos para cima e pela linha vermelha com triângulos para baixo, na Fig. 50). Além disso, os *gaps* se aproximam de zero no limite de largura muito grande. Por outro lado, os *gaps* para os estados de polarização de *spin* nas nanofitas ZS-TGNRs variam em uma janela muito mais estreita e se aproximam de valores próximos a 1,00 eV para as nanofitas mais largas. Como no caso ZH1, os *GAPs* dos estados AFM e FM se assemelham para as nanofitas maiores.

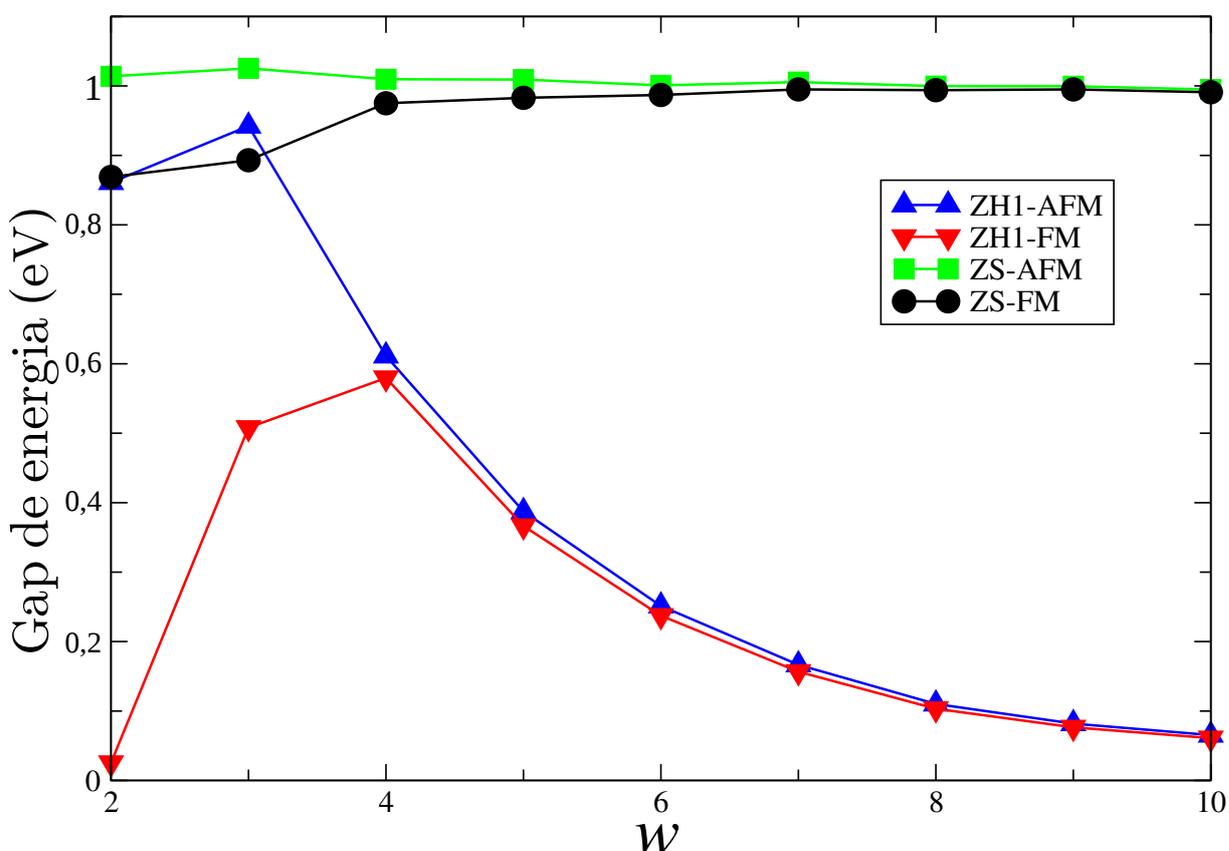


Figura 50 – *Gap* de energia para as ZH1- e ZS-TGNRs, com configurações de *spin* polarizados, em função da largura da nanofita (w). Valores para os sistemas AFM-ZH1-TGNR (linha azul com triângulos para cima), FM-ZH1-TGNR (linha vermelha com triângulos para baixo), AFM-ZS-TGNR (linha verde com quadrados) e FM-ZS-TGNR (linha preta com círculos).

Observe que as bandas dos estados AFM e FM são muito semelhantes entre si nas geometrias ZS e ZH1, diferindo quase que exclusivamente pelo preenchimento dos *spins* dos EBSs. Isso sugere uma pequena interação entre as diferentes bordas do sistema uma vez que o preenchimento de *spin* de uma borda não perturba significativamente a outra. O alcance dessa interação magnética entre as bordas pode ser estimado calculando-se a diferença de energia

ΔE^{FM-AFM} , entre os estados FM e AFM. Isso é mostrado nas Figs. 51a,b para as ZS- e ZH1-TGNRs como função de w . Observamos que ΔE^{FM-AFM} é muito pequeno para os sistemas ZS. Encontramos $\Delta E^{FM-AFM} = 5$ meV para $w = 2$, enquanto essa diferença atinge valores não superiores a 3 meV para $w > 2$. Isso ocorre devido à presença das linhas de átomos de carbono com hibridização do tipo- sp^3 entre as bordas. Como esses átomos são ligados por fortes ligações σ , eles impedem a delocalização característica de cargas dos átomos do tipo- sp^2 , enfraquecendo as interações eletrônicas entre os estados de bordas opostas. Tal efeito é tão eficaz nas ZS-TGNRs que ΔE^{FM-AFM} é praticamente independente da largura, mesmo para sistemas estreitos. As ZH1-TGNRs se comportam de maneira semelhante aos sistemas ZS para $w > 4$ (ΔE^{FM-AFM} não é maior que 4 meV). Para fitas estreitas, encontramos $\Delta E^{FM-AFM} = 0,23$ eV para $w = 2$ e esse valor diminui para 0,02 eV à medida que avançamos para $w = 4$. A razão pela qual as ZH1-TGNRs mais estreitas se comportam de maneira diferente do caso ZS é devido ao fato de seus estados de borda se espalharem um pouco mais profundamente na nanofita em comparação com as ZS-TGNRs (como visto na Fig. 49).

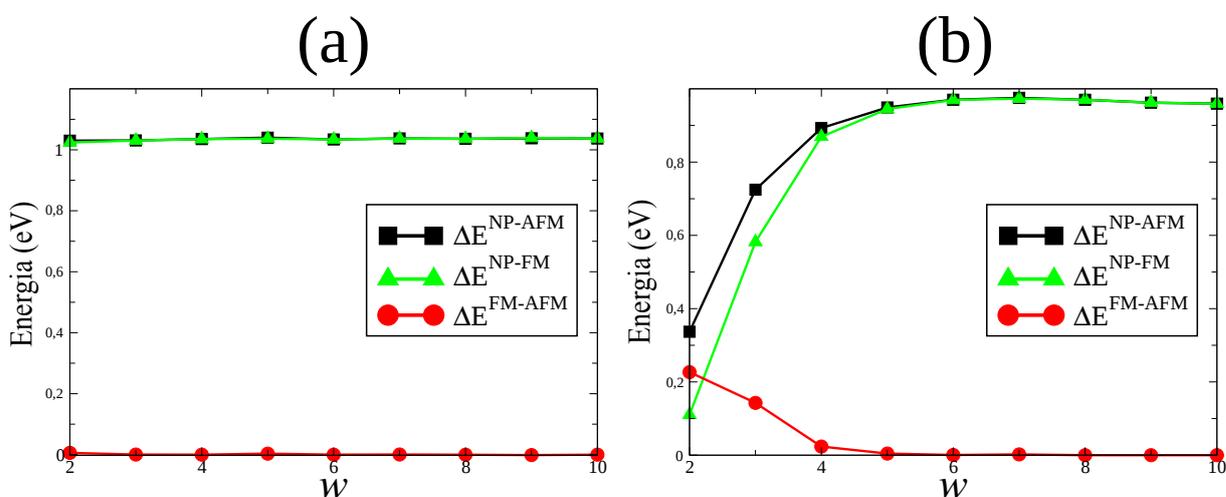


Figura 51 – Diferenças de energia E^{NP-AFM} (linha preta com quadrados), E^{NP-FM} (linha verde com triângulos) e E^{FM-AFM} (linha vermelha com círculos) como um função da largura w para (a) ZS-TGNRs e (b) ZH1-TGNRs.

Além disso, os estados AFM e FM são muito mais baixos em energia em relação ao caso não polarizado (NP). Também calculamos as diferenças de energia ΔE^{NP-AFM} e ΔE^{NP-FM} entre o caso NP e os estados AFM e FM. Eles estão representados nas Figs. 51a,b, com ΔE^{NP-AFM} (ΔE^{NP-FM}) indicado por linhas pretas com quadrados (linhas verdes com triângulos). Observamos que ΔE^{NP-AFM} e ΔE^{NP-FM} não mudam muito, para diferentes valores de w para as ZS-TGNRs, com um valor em torno de 1,04 eV (por célula unitária). Além disso, ΔE^{NP-AFM}

e ΔE^{NP-FM} flutuam em torno de 0,96 eV para $w > 4$ em ZH1-TGNRs. Ainda para as ZH1-TGNRs, esses valores são $\Delta E^{NP-AFM} = 0,34$ eV e $\Delta E^{NP-FM} = 0,11$ eV para $w = 2$ e aumentam rapidamente para $w = 3,4$. Estes resultados mostram que os estados com *spin* polarizados desempenham um papel importante em relação à estabilidade das ZH1- e ZS-TGNRs.

5.4 Energias de coesão

Finalmente, calculamos energias de coesão E_{coh} para todos os sistemas estudados usando a seguinte relação

$$E_{coh} = \frac{(E_{TGNR} - n_C E_C - n_H E_H)}{n_C + n_H}, \quad (5.1)$$

onde E_{TGNR} é a energia total de uma única célula da TGNR, E_C (E_H) é a energia de um átomo isolado de C (H) e n_C (n_H) indica o número de átomos de carbono (hidrogênio) na correspondente super-célula, respectivamente. Os valores calculados da E_{coh} estão representados na Fig. 52 para todas as TGNRs investigados neste estudo. Observe que todos os valores de E_{coh} estão entre $-7,0$ eV e $-9,0$ eV para todo o intervalo de $w = 2$ a $w = 10$. Esses valores não são apenas negativos (como esperado para sistemas estáveis), mas também comparáveis com outros sistemas baseados no grafeno estudados anteriormente. Como comparação, os valores correspondentes calculados para nanofitas de grafeno *zigzag* (ZGNRs), nanofitas de grafeno *armchair* (AGNRs) e nanofitas de pentagrafeno (PGNRs), com faixa de largura semelhante, situam-se na faixa de $-7,9$ eV a $-9,2$ eV (100), enquanto o $TG-2-odd$ tem $E_{coh} = -9,25$ eV (calculada usando a mesma metodologia). Esses dados sugerem fortemente que as TGNRs podem ser realizados experimentalmente, especialmente para larguras suficientemente grandes.

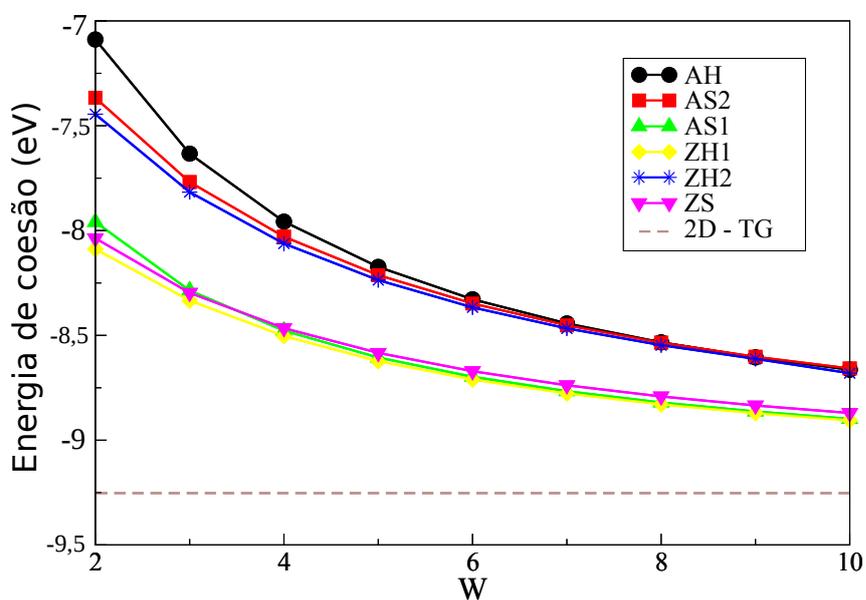


Figura 52 – Energia de coesão E_{coh} em função da largura w para as diferentes famílias de TGNRs estudadas, a saber, AH (linha preta com círculos), AS2 (linha vermelha com quadrados), AS1 (linha verde com triângulos), ZH1 (linha amarela com losango) e ZH2 (linha azul com estrela) e ZS (linha violeta com triângulos para baixo). O valor de E_{coh} para o $TG-2-odd$ é representado pela linha tracejada marrom em $E = -9,25$ eV.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES - NANOTUBOS DE TETRAGRAFENO

Neste capítulo, iremos investigar as propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas dos nanotubos tendo a estrutura do $TG-2-odd$ como base. As duas famílias de nanotubos estudadas foram *armchair* e *zigzag*. Elas foram obtidas por meio de direções específicas que o vetor quiral assume. Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para diferentes diâmetros dos nanotubos.

6.1 Estruturas estudadas

A Fig. 53a mostra o sistema $TG-2-odd$, que será usado como base para a proposta teórica de obtenção dos nanotubos. Como descrito em capítulo anterior, ele apresenta uma rede retangular centrada (gerada por dois vetores primitivos com o mesmo tamanho (a), mas fazendo um ângulo $\theta \neq 60^\circ$ entre si). Os vetores de rede (\vec{a}_1 e \vec{a}_2 , destacados em vermelho) podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = a\left(\cos\frac{\theta}{2}, \sin\frac{\theta}{2}\right) \quad \vec{a}_2 = a\left(\cos\frac{\theta}{2}, -\sin\frac{\theta}{2}\right). \quad (6.1)$$

Pelo enrolamento deste sistema 2D, podemos obter diversos nanotubos. Esta diversidade de nanotubos tem paralelo, por exemplo, com o caso do grafeno, para o qual os nanotubos de carbono de diversas geometrias podem ser obtidos (60). O parâmetro que especifica o tipo de nanotubo que será formado é o vetor quiral (C_h) (ver Fig. 53a). Ele é expresso em termos dos vetores primitivos do sistema 2D da seguinte forma:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (n = m, \text{ inteiros}). \quad (6.2)$$

Outro parâmetro que especifica a célula unitária do nanotubo é o vetor translacional (\vec{T}). Ele é paralelo ao eixo do nanotubo e corresponde ao menor vetor perpendicular a \vec{C}_h , sendo obtido pela seguinte combinação dos vetores da rede:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2. \quad (6.3)$$

Como o vetor translacional é perpendicular ao vetor quiral, como ilustrado na Fig. 53a, os coeficientes t_1 e t_2 podem ser obtidos através da relação de ortogonalidade entre os vetores, isto é, $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$.

Nós investigamos as propriedades física de apenas dois tipos de nanotubos de tetragrafeno. Para simplificar a nomenclatura deles, iremos adotar a seguinte sigla TGNTs (do

inglês *Tetragraphene Nanotubes*). Limitamos nosso estudo aos nanotubos aquirais, que são eles: *armchair* (aTGNT-(n,n)) e *zigzag* (zTGNT-(n,n)). Na Fig. 53a, mostramos a célula unitária de um aTGNT-(3,3) projetada sobre a folha do $TG-2-odd$. Ela é representada pelo retângulo OAB'B, e é obtida por meio dos vetores \vec{C}_h e \vec{T} . Na Fig. 53b, nós ilustramos a geometria do aTGNT-(5,5). Já a geometria do zTGNT-(4,-4) é apresentada na Fig. 53c.

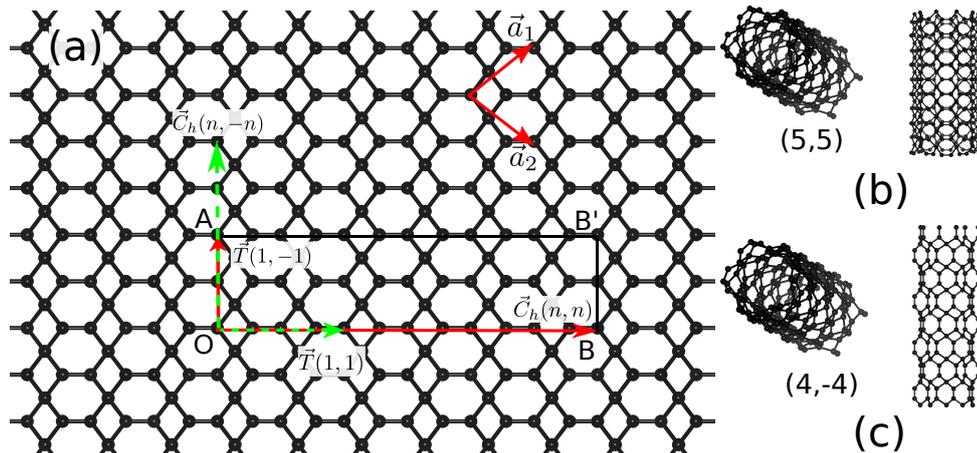


Figura 53 – (a) Estrutura atômica do $TG-2-odd$. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede. Os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são os vetores quiral e translacional dos nanotubos, respectivamente. Na estrutura atômica do $TG-2-odd$, é projetada a célula unitária de um aTGNT-(3,3). Em (b) temos a estrutura atômica de um nanotubo *armchair* (5,5) e em (c) temos a estrutura atômica de um nanotubo *zigzag* (4,-4).

Através dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 pode-se definir a área de uma célula unitária do $TG-2-odd$ por meio da seguinte expressão ($|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$). Quando dividimos a área da célula unitária do nanotubo obtida da seguinte forma, ($|\vec{C}_h \times \vec{T}|$), pela área da célula unitária do $TG-2-odd$, obtemos o número de células unitárias de $TG-2-odd$ no nanotubo η em função de n e m . Uma expressão fechada para o η é possível apenas para os nanotubos aquirais, onde $|n| = |m|$, obtida desta forma, a expressão obtida tem a seguinte a seguinte forma:

$$\eta = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 2|n|. \quad (6.4)$$

Assim, o número de átomos de carbono N_{atom} existentes em uma célula unitária do nanotubo de $TG-2-odd$, para as direções aquirais, é definido por $N_{atom} = 6\eta$.

6.2 Estrutura atômica

Iniciaremos investigando as propriedades estruturais dos TGNTs. Nossos estudos foram realizados para os nanotubos *armchair*-(n,n) e *zigzag*-(n,n), com n variando de 4 até 12.

Na tabela 6, apresentamos os valores do número de átomos em cada célula unitária dos TGNTs e os diâmetros de cada nanotubo, após a relaxação.

Tabela 6 – Números de átomos (N_{atom}) e diâmetros (d_{relax}) após relaxação, em Å.

$aTGNT$	N_{atom}	d_{relax} (Å)	$zTGNT$	N_{atom}	d_{relax} (Å)
(4,4)	48	7,95	(4,-4)	48	5,91
(5,5)	60	9,86	(5,-5)	60	7,32
(6,6)	72	11,79	(6,-6)	72	8,74
(7,7)	84	13,73	(7,-7)	84	10,18
(8,8)	96	15,66	(8,-8)	96	11,6
(9,9)	108	17,60	(9,-9)	108	13,05
(10,10)	120	19,55	(10,-10)	120	14,50
(11,11)	132	21,26	(11,-11)	132	15,29
(12,12)	144	22,60	(12,-12)	144	17,23

Para investigar as distâncias de ligação presente nos nanotubos, nós tomamos como referência os valores $d_{33} \approx 1,35$ Å e $d_{34} \approx 1,53$ Å que são as distâncias entre os átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ e $sp^3 - sp^{\gamma}$, para o $TG - 2 - odd$, respectivamente. O arranjo dos átomos tri-coordenados (C3) e tetra-coordenados (C4) no $TG - 2 - odd$ encurta a ligação d_{33} com relação ao comprimento de ligação $C - C$ no grafeno. Uma explicação qualitativa deste comportamento foi obtida por meio da teoria do vetor do eixo do orbital π (POAV) (149, 150), descrita no capítulo 4. Uma vez inserindo a curvatura no sistema para formar os nanotubos, as diferentes ligações $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ (o mesmo para as ligações $sp^3 - sp^{\gamma}$) tornam-se não equivalentes. Consequentemente, acabamos com dois valores para d_{33} , (d_{33}^{in} e d_{33}^{out}), e para d_{34} (d_{34}^{in} e d_{34}^{out}), definidos como dentro e fora do nanotubo. Estas distâncias são representadas na Fig. 54, destacadas pelas setas verde.

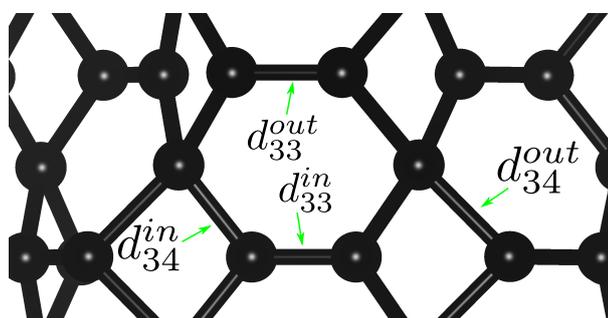


Figura 54 – Identificação dos diferentes tipos de ligação $C - C$. Cada tipo de ligação é identificada por d_{33}^{in} , d_{33}^{out} , d_{34}^{in} e d_{34}^{out} .

Na Fig. 55, nós mostramos as distribuições dos comprimentos de ligação para os nanotubos $aTGNT-(n,n)$ e $zTGNT-(n,-n)$, com $n = 4, 8, 12$. Para os casos $aTGNTs$ (ver Fig. 55a), os valores d_{33}^{out} são maiores que o correspondente valor d_{33} no $TG - 2 - odd$. Para o menor valor

de n , a distância d_{33}^{out} se aproxima da distância $C - C$ no grafeno $\approx 1,42\text{\AA}$. Este fato se deve à curvatura do nanotubo permitir acomodar os ângulos entre as ligações. Por outro lado, o valor d_{33}^{in} é levemente mais próximo do valor d_{33} do $TG - 2 - odd$, e à medida que aumentamos o diâmetro, as duas ligações se aproximam do respectivo valor d_{33} no $TG - 2 - odd$. De maneira semelhante, a ligação d_{34}^{out} (d_{34}^{in}) torna-se maior (menor) que o valor de d_{34} no $TG - 2 - odd$, por causa da acomodação das camadas externas (internas) dos átomos C3. Com o aumento de n , todas as ligações se aproximam dos seus respectivos valores no $TG - 2 - odd$. Para os casos zTGNTs (ver Fig. 55b), é observado um comportamento semelhante. Porém, a ligação d_{33}^{out} , que agora é paralela ao eixo do nanotubo, é levemente menor que as mesmas ligações nos nanotubos aTGNTs.

6.3 Estrutura eletrônica

Passaremos, agora, a investigar as propriedades eletrônicas dos TGNTs. Para diferentes valores de n , todos os nanotubos estudados apresentaram um comportamento semicondutor. A estrutura eletrônica dos nanotubos *zigzag* ($n, -n$) e *armchair* (n, n), com $n = 4, 8, 12$, e o valor do *gap* como função de todos os valores de n dos nanotubos são mostrados na Fig. 56. Com o aumento do diâmetro, isto é, para n maiores, o *gap* dos nanotubos se aproxima do valor do *gap* do $TG - 2 - odd$ ($E_{gap} = 1,47$ eV), só que em tendência oposta, ou seja, os aTGNTs (zTGNTs) apresentam valores de *gap* menor (maior) que o sistema $TG - 2 - odd$. À medida que aumentamos o diâmetro, o *gap* dos sistemas aTGNTs se aproxima do valor do *gap* do $TG - 2 - odd$ em um ritmo mais rápido que o caso dos sistemas zTGNTs. Além disso, todos os nanotubos apresentam um *gap* direto no ponto Γ , como observado nas estruturas de bandas dos três casos mostrados na Fig. 56. Em todos os casos estudados, as bandas de condução são bem mais (menos) dispersivas nas estruturas aTGNTs (zTGNTs), ao longo do caminho $\Gamma - Z$. Essas características dispersivas tem relação direta com a propriedade eletrônica do sistema $TG - 2 - odd$ usado como base (ver Fig. 34). Para o nanotubo *zigzag*, essa banda tem o mesmo perfil da banda de condução do sistema 2D ao longo do caminho $\Gamma - Y$, que é a direção *zigzag* dessa folha. Já para o nanotubo *armchair*, ela se assemelha a banda de condução do sistema 2D ao longo do caminho $\Gamma - X$ (direção *armchair* da folha). Assim, o comportamento eletrônico dos nanotubos aquirais pode ser compreendido de forma qualitativa por meio de uma análise das propriedades eletrônicas do sistema 2D, usado como base. A ausência de bordas nesses sistemas favorece essa comparação. O que não é observado nas nanofitas, onde os estados π delocali-

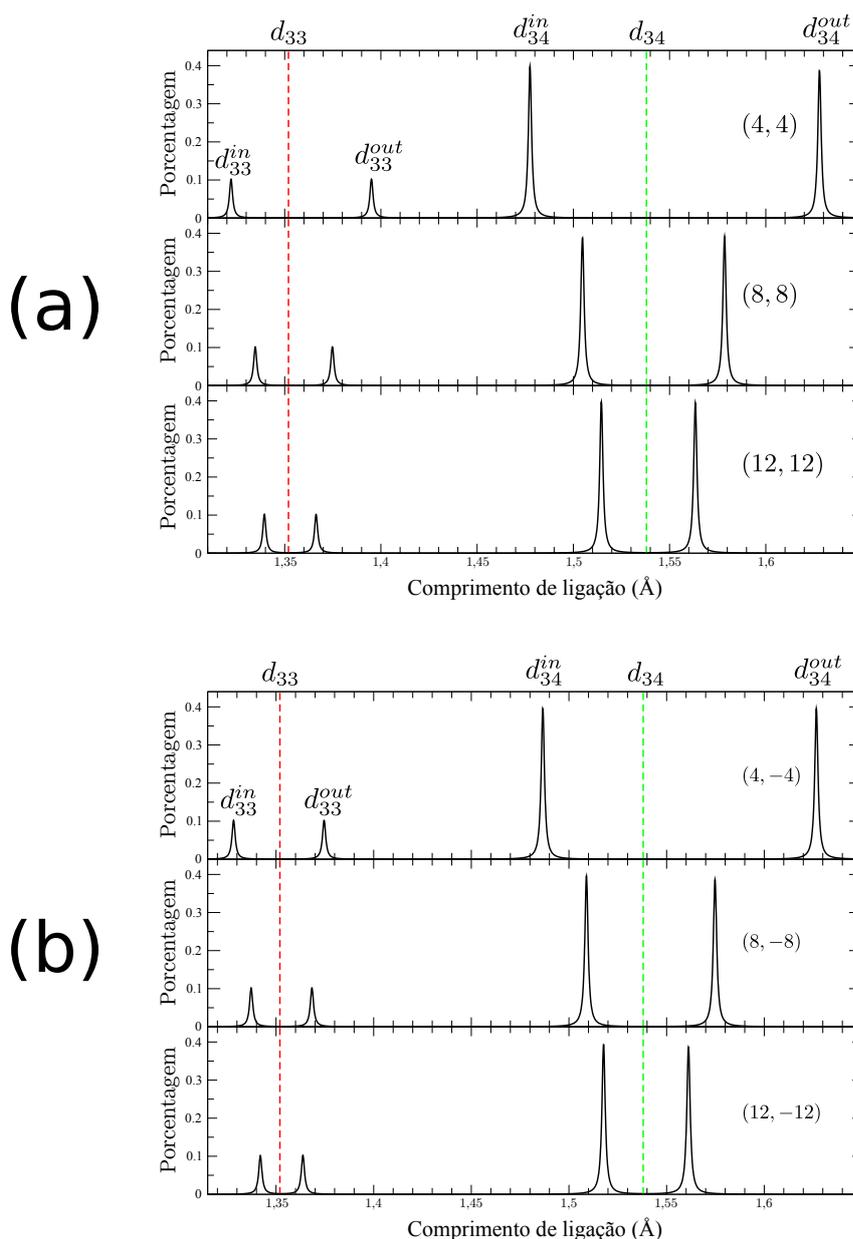


Figura 55 – Porcentagens das ligações d_{33}^{in} , d_{33}^{out} , d_{34}^{in} e d_{34}^{out} nos nanotubos de tetragrafeno estudados. Em (a) aTGNTs-(n,n) e em (b) zTGNTs-(n,n), com $n = 4, 8, 12$. À medida que n aumenta, as distâncias se aproximam dos seus respectivos valores no sistema $TG-2-odd$ marcados pelas linhas verticais tracejadas.

zados nos átomos sp^2 das bordas adiciona um fator importante na descrição das propriedades eletrônicas das mesmas. Também é necessário destacar que uma descrição das propriedades eletrônicas dos nanotubos por meio da aproximação de *zone folding* não seria apropriada, pois a curvatura presente nos nanotubos, juntamente com a espessura do sistema, modifica as distâncias dos átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$, que são os responsáveis pelas propriedades eletrônicas próximo ao nível de Fermi do sistema 2D usado como base.

Na Fig. 57, demonstramos a densidade local de estados (LDOS) para o mínimo da

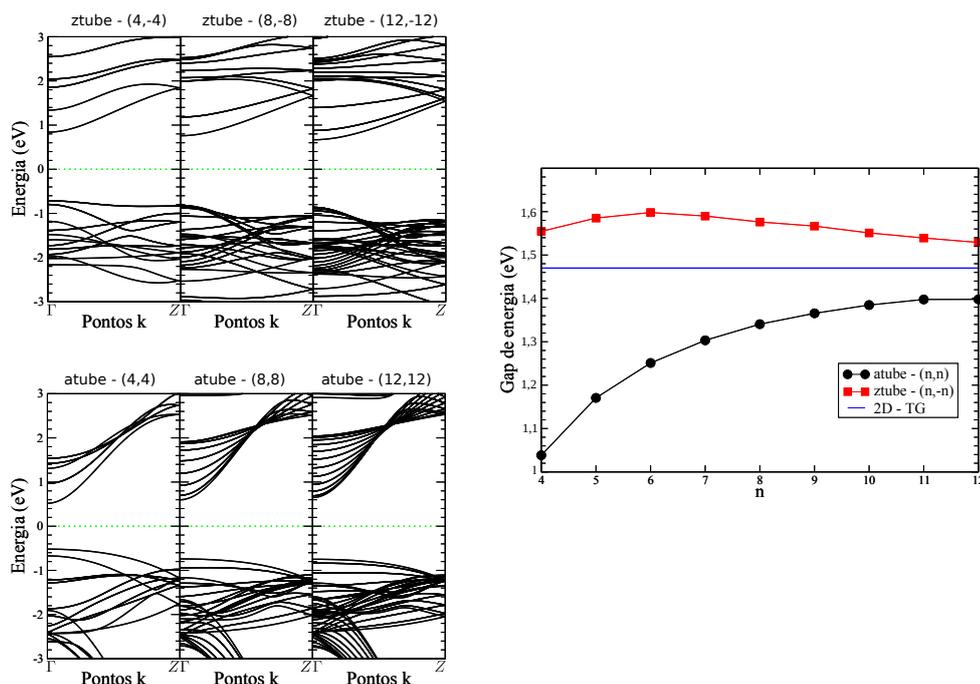


Figura 56 – Estrutura de bandas dos nanotubos de tetragrafeno aTGNTs-(n,n) e zTGNTs-(n,-n), com $n = 4, 8, 12$, e o *gap* de energia como função do índice (n) dos nanotubos para valores de 4 até 12.

banda de condução (CBM) e o máximo da banda de valência (VBM), no caso dos nanotubos zTGNT-(8,-8) e aTGNT-(8,8). Para o nanotubo zTGNT, a LDOS do CBM demonstra que os elétrons formam orbitais que se assemelham ao tipo p nos átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ mais externos do nanotubo, e a LDOS do VBM demonstra um caráter ligante entre dois átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$, sobrepostas, acima e quase paralelas aos segmentos entre os átomos de carbono, presentes nos dímeros internos e externos. Já no caso do nanotubo aTGNT, o comportamento dos elétrons é um pouco diferente. Na LDOS do CBM, os orbitais que se assemelham ao tipo p nos átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$ e estão presentes nos dímeros internos e externos do nanotubo (diferente do caso zTGNT). Já na LDOS do VBM, os elétrons são distribuídos ao longo das ligações dos átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$. Porém, para os dímeros mais externos, a distribuição dos elétrons se dá acima e abaixo da ligação $C - C$ entre os átomos $sp^{\gamma} - sp^{\gamma}$, que difere do caso zTGNT.

6.4 Estabilidade energética

Para estimar a estabilidade energética dos nanotubos, nós calculamos a energia de coesão por átomo (E_{coh}) para cada sistema. Ela é definida por meio da seguinte equação:

$$E_{coh} = \frac{(E_{TGNT} - n_C E_C)}{n_C}, \quad (6.5)$$

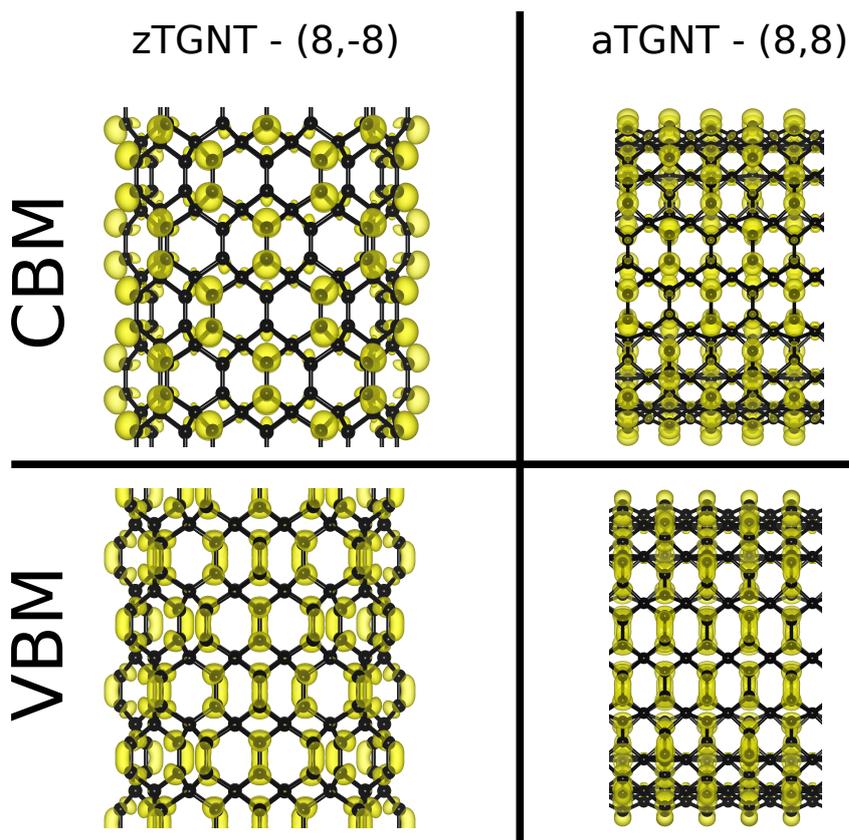


Figura 57 – Densidade local de estado (LDOS) para os nanotubos zTGNT-(8,-8) e aTGNT-(8,8), para o mínimo da banda de condução (CBM) e o máximo da banda de valência (VBM).

onde E_{TGNT} é a energia total da célula unitária do TGNT, E_C é a energia do átomo de carbono isolado e n_C é o número de átomos de carbono na célula unitária. Na Fig. 58, nós mostramos os valores calculados da E_{coh} para todos os TGNTs investigados. Com o parâmetro n variando de 4 até 12, todos os valores de E_{coh} estão entre $-9,24$ eV e $-9,0$ eV. Esses valores não são apenas negativos (como esperado para sistemas estáveis), mas também comparáveis com outros sistemas baseados no grafeno estudados anteriormente (54). Para comparar a energia dos nanotubos com a energia do sistema 2D, nós destacamos no gráfico, em azul, o valor de energia de $E_{coh} = -9,25$ eV, para o $TG-2-odd$, obtida seguindo a mesma metodologia. Esses dados sugerem fortemente que os TGNTs podem ser realizados experimentalmente, em especial, para as estruturas com maiores diâmetros, que se aproximam do valor de energia do $TG-2-odd$.

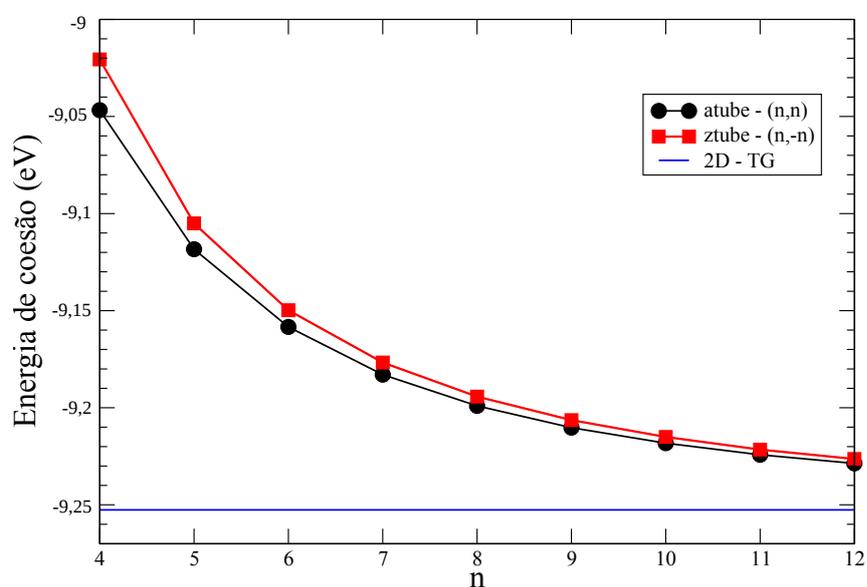


Figura 58 – Energia de coesão E_{coh} em função do parâmetro n para os dois tipos de nanotubos estudados, a saber, aTGNT (linha preta com círculos) e zTGNT (linha vermelha com quadrados). O valor de E_{coh} para o TG – 2 – odd é representado pela linha tracejada azul em $E_{coh} = -9,25$ eV.

7 CONCLUSÕES

Em resumo, investigamos as propriedades eletrônicas, dinâmicas, energéticas e estados de polarização de *spin* de uma nova classe de alótropos de carbono, denominados tetragrafenos.

For 2-dimensional systems, estudamos as propriedades eletrônicas e estruturais da família de tetragrafenos, que são alótropos de carbono formados por uma mistura de átomos com hibridizações $sp^2 - sp^3$. Esses sistemas exibiram comportamentos semicondutores para os casos com as maiores proporções de átomos com hibridização sp^3 (mostrando um *gap* de energia variando de 0,82 eV a 4,43 eV), bem como dispersões anisotrópicas para as bandas de energia.

O *gap* de energia diminuiu progressivamente à medida que o setor gráfitico se torna maior e observamos um conjunto de sistemas com cones de Dirac semelhantes aos observados no grafeno. Isso se deve à interação fraca entre os setores gráfiticos, mediada pelos átomos sp^3 , promovendo a delocalização eletrônica entre os setores hexagonais vizinhos. Apesar da conexão ser fraca, ela é significativa o suficiente para o sistema ter comportamento diferente de um sistema com bordas.

Esses novos alótropos de carbono são considerados estáveis, pois não apenas apresentam energia de formação comparável a de outros alótropos de carbono, como também mostraram estabilidade dinâmica, conforme revelado pelos cálculos de dinâmica molecular.

Nós também investigamos as propriedades eletrônicas das nanofitas de tetragrafeno construídas a partir do $TG - 2 - odd$. Elas apresentaram diferentes estruturas de bordas, sendo elas: AH (*armchair*-hexagon), AS (*armchair*-square), ZH (*zigzag*-hexagon) e ZS (*zigzag*-square). As propriedades eletrônicas das estruturas podem variar de metálico a semicondutor, com *gap* de energia atingindo valores de até 3,30 eV. Quando os átomos de borda são hibridizados em uma configuração sp^3 , seus estados próximos ao nível de Fermi correspondem a estados internos, ou seja, com pouca contribuição da borda.

Por outro lado, para sistemas com carbono sp^2 nas bordas, observamos nanofitas com estados próximo ao nível de Fermi e distribuídos espacialmente nas bordas. Essa classe de sistemas corresponde àqueles com menor *gap* de energia ou que apresentam um comportamento metálico nas configurações sem polarização de *spin*. Isso ocorre por conta da delocalização eletrônica dos estados π nos átomos sp^2 da borda, que apresentam energias mais fracas que os estados σ dos átomos sp^3 .

Além disso, para configurações específicas, verificamos o surgimento de estados

com *spin* polarizado (devido a seus elétrons- π nas bordas). Isso ocorre quando são observados estados localizados próximos do nível de Fermi, o que favorece a transição eletrônica reduzindo a repulsão eletrônica e maximizando o momento magnético. A orientação de *spins* são semelhantes à observada em nanofitas de grafeno com bordas *zigzag*. No entanto, as possíveis configurações de *spin* têm *gaps* de energia semelhantes (em contraste com o caso do grafeno). Elas apresentam uma diferença de energia pouco significativa, devido a uma interação fraca entre as bordas. Tais propriedades podem permitir implementações estratégicas em possíveis configurações experimentais para nanodispositivos com essas nanofitas como peças fundamentais.

Outro estudo realizado foi a investigação das propriedades eletrônicas dos nanotubos de tetragrafeno (TGNTs), obtidos através da proposta teórica de enrolamento do $TG - 2 - odd$. Investigamos duas quiralidades de nanotubos, a saber, *armchair* (aTGNT) e *zigzag* (zTGNT). Todos os nanotubos estudados apresentaram um comportamento semicondutor com o *gap* de energia variando no intervalo de 1,03 eV a 1,59 eV. Isso se dá porque apesar da curvatura ter modulado o *gap* de energia, a ausência de bordas e de seus estados π delocalizados nos átomos sp^2 , como ocorre em nanofitas, mantém as propriedades semicondutoras do sistema 2D. Para os níveis de fronteira (CBM e VBM), a distribuição eletrônica se concentra nos sobre átomos sp^2 ou nas ligações $C - C$ entre eles.

Finalmente, nossos resultados sugerem que esses sistemas do tipo tetragrafeno são estáveis e, portanto, tem potencial para serem obtidos experimentalmente. Essas estruturas podem oferecer novas possibilidades no desenvolvimento de aplicações em nanoeletrônica e *spintrônica* baseadas em nanomateriais de carbono.

8 PERSPECTIVAS

Esta tese teve como objetivo investigar e descrever as propriedades físicas de sistemas baseados no carbono com diferentes tipos de hibridizações. Utilizando metodologia semelhante, outros tipos de nanoestruturas uni- e bi-dimensionais podem ser propostas e estudadas.

Um estudo iniciado recentemente busca descrever as propriedades eletrônicas e energéticas de nanoestruturas com hibridização sp^2 em blocos do tipo "coroneno". Percebemos que mudanças estruturais desses setores levam a quatro famílias distintas, com diferentes propriedades eletrônicas.

Outra possível ampliação deste estudo é a possibilidade de investigar as velocidades de Fermi nos sistemas tetragráficos com cones de Dirac, semelhante ao grafeno. Essa investigação mais detalhada descreveria completamente o acoplamento entre os setores grafíticos com os setores do tetragrafeno. Também é possível quantificar a anisotropia presente nos sistemas semicondutores por meio das massas efetivas presente nas bandas de valência e condução e, assim, obter as mobilidades eletrônicas para as nanofitas.

Outras possibilidades de estudos que surgem desta tese são investigar a mudança das propriedades físicas das nanofitas magnéticas quando um campo elétrico é aplicado transversalmente a direção periódica e o bi-magnetismo presente em nanofitas que possuem misturas de átomos sp^2 e sp^3 nas bordas.

Por fim, a abordagem utilizada neste trabalho para as nanofitas e nanotubos pode ser aplicada para outros sistemas uni-dimensionais obtidos teoricamente de sistemas bi-dimensionais. Por exemplo, em trabalhos recentes, foram demonstradas as propriedades físicas dos sistemas bi-dimensionais *penta-hexa-grafeno* (PH-grafeno) (101) e C568 (102), que são novos alótropos de carbono formados por uma mistura de átomos com hibridizações sp^2 e sp^3 . Utilizando metodologia semelhante à aplicada nos estudos dos sistemas uni-dimensionais obtidos através do *TG-2-odd*, foi iniciado os estudos das propriedades físicas das nanofitas desses dois sistemas.

9 PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM ESSA TESE

- F. M. de Vasconcelos, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. *Electronic properties of tetragraphene nanoribbons*. PHYSICAL REVIEW MATERIALS 3(6), 066002 (2019). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.066002> (58)

- F. M. de Vasconcelos, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. *Electronic and structural properties of tetragraphenes*. CARBON. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.030> (57)

REFERÊNCIAS

- 1 KEYES, R. W. Physical limits of silicon transistors and circuits. **Reports on Progress in Physics**, v. 68, n. 12, p. 2701, 2005.
- 2 ZHANG, T.; WU, S.; YANG, R.; ZHANG, G. Graphene: Nanostructure engineering and applications. **Frontiers of Physics**, v. 12, n. 1, p. 127206, 2017.
- 3 MANZELI, S.; OVCHINNIKOV, D.; PASQUIER, D.; YAZYEV, O. V.; KIS, A. 2d transition metal dichalcogenides. **Nature Reviews Materials**, v. 2, p. 17033, 2017.
- 4 FIORI, G.; BONACCORSO, F.; IANNACCONI, G.; PALACIOS, T.; NEUMAIER, D.; SEABAUGH, A.; BANERJEE, S. K.; COLOMBO, L. Electronics based on two-dimensional materials. **Nature Nanotechnology**, v. 9, p. 768–779, 2014.
- 5 NOORDEN, R. V. The trials of new carbon. **Nature**, 469, n. 7328, p. 14–16, 2011.
- 6 TERRONES, H.; LV, R.; TERRONES, M.; DRESSSELHAUS, M. S. The role of defects and doping in 2d graphene sheets and 1d nanoribbons. **Reports on Progress in Physics**, v. 75, n. 6, 2012.
- 7 CAO, Y.; CONG, S.; CAO, X.; WU, F.; LIU, Q.; AMER, M. R.; ZHOU, C. Review of electronics based on single-walled carbon nanotubes. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 5, p. 75, 2017.
- 8 Han Wei; Kawakami Roland K.; Gmitra Martin; Fabian Jaroslav. Graphene spintronics. **Nature Nanotechnology**, v. 9, n. 10, p. 794–807, 2014.
- 9 WANG, J.; QIU, J. A review of carbon dots in biological applications. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 10, p. 4728–4738, 2016.
- 10 RAUNIKA, A.; RAJ, S. A.; JAYAKRISHNA, K.; SULTAN, M. T. H. Carbon nanotube: A review on its mechanical properties and application in aerospace industry. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 270, n. 1, p. 012027, 2017.
- 11 TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. **Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2020.
- 12 TERRONES, M.; BOTELLO-MÉNDEZ, A. R.; CAMPOS-DELGADO, J.; LÓPEZ-URÍAS, F.; VEGA-CANTÚ, Y. I.; RODRÍGUEZ-MACÍAS, F. J.; ELÍAS, A. L.; MUNOZ-SANDOVAL, E.; CANO-MÁRQUEZ, A. G.; CHARLIER, J.-C. *et al.* Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, Elsevier, v. 5, n. 4, p. 351–372, 2010.
- 13 KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C-60 - Buckminsterfullerene. **Nature**, 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- 14 HERNÁNDEZ, E.; ORDEJÓN, P.; TERRONES, H. Fullerene growth and the role of nonclassical isomers. **Physical Review B**, v. 63, p. 193403, 2001.
- 15 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

- 16 IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. **Nature**, 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.
- 17 BETHUNE, D.; KIANG, C. H.; VRIES, M. D.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VAZQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, Springer, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.
- 18 NOVOSELOV, K.; GEIM, A.; MOROZOV, S.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.; GRIGORIEVA, I.; FIRSOV, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- 19 HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: topological insulators. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 82, n. 4, p. 3045, 2010.
- 20 KÖNIG, M.; WIEDMANN, S.; BRÜNE, C.; ROTH, A.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W.; QI, X.-L.; ZHANG, S.-C. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 318, n. 5851, p. 766–770, 2007.
- 21 MAYOROV, A. S.; GORBACHEV, R. V.; MOROZOV, S. V.; BRITNELL, L.; JALIL, R.; PONOMARENKO, L. A.; BLAKE, P.; NOVOSELOV, K. S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T. *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 11, n. 6, p. 2396–2399, 2011.
- 22 SCHAIBLEY, J. R.; YU, H.; CLARK, G.; RIVERA, P.; ROSS, J. S.; SEYLER, K. L.; YAO, W.; XU, X. Valleytronics in 2d materials. **Nature Reviews Materials**, Nature Publishing Group, v. 1, n. 11, p. 1–15, 2016.
- 23 WANG, Q. H.; KALANTAR-ZADEH, K.; KIS, A.; COLEMAN, J. N.; STRANO, M. S. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- 24 BUTLER, S. Z.; HOLLEN, S. M.; CAO, L.; CUI, Y.; GUPTA, J. A.; GUTIÉRREZ, H. R.; HEINZ, T. F.; HONG, S. S.; HUANG, J.; ISMACH, A. F. *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.
- 25 MUELLER, T.; MALIC, E. Exciton physics and device application of two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors. **2D Materials and Applications**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 1, p. 1–12, 2018.
- 26 NOVOSELOV, K.; MISHCHENKO, A.; CARVALHO, A.; NETO, A. C. 2d materials and van der waals heterostructures. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 353, n. 6298, 2016.
- 27 NETO, A. C.; NOVOSELOV, K. New directions in science and technology: two-dimensional crystals. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 74, n. 8, p. 082501, 2011.
- 28 BUTLER, S. Z.; HOLLEN, S. M.; CAO, L.; CUI, Y.; GUPTA, J. A.; GUTIÉRREZ, H. R.; HEINZ, T. F.; HONG, S. S.; HUANG, J.; ISMACH, A. F. *et al.* Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013.

- 29 MARTIN, R. M. **Electronic structure: Basic Theory and Practical Methods**. [S.l.]: Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- 30 PALMA, C.-A.; SAMORI, P. Blueprinting macromolecular electronics. **Nature Chemistry**, 3, n. 6, p. 431–436, 2011.
- 31 CAI, J.; RUFFIEUX, P.; JAAFAR, R.; BIERI, M.; BRAUN, T.; BLANKENBURG, S.; MUOTH, M.; SEITSONEN, A. P.; SALEH, M.; FENG, X.; MUELLEN, K.; FASEL, R. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. **Nature**, 466, n. 7305, p. 470–473, 2010.
- 32 AO, E. C. G.; LIANG, L.; CRUZ-SILVA, E.; FILHO, A. G. S.; MEUNIER, V. Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 107, p. 135501, 2011.
- 33 PISANI, L.; CHAN, J. A.; MONTANARI, B.; HARRISON, N. M. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. **Physical Review B**, 75, n. 6, p. 064418, 2007.
- 34 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, 97, n. 21, p. 216803, 2006.
- 35 LAHIRI, J.; LIN, Y.; BOZKURT, P.; OLEYNIK, I. I.; BATZILL, M. An extended defect in graphene as a metallic wire. **Nature Nanotechnology**, 5, n. 5, p. 326–329, 2010.
- 36 MA, Y.; LEHTINEN, P.; FOSTER, A. S.; NIEMINEN, R. M. Magnetic properties of vacancies in graphene and single-walled carbon nanotubes. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 6, n. 1, p. 68, 2004.
- 37 ZHANG, Y.; LI, S.-Y.; HUANG, H.; LI, W.-T.; QIAO, J.-B.; WANG, W.-X.; YIN, L.-J.; BAI, K.-K.; DUAN, W.; HE, L. Scanning tunneling microscopy of the π magnetism of a single carbon vacancy in graphene. **Physical Review Letters**, APS, v. 117, n. 16, p. 166801, 2016.
- 38 WEI, D.; LIU, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H.; HUANG, L.; YU, G. Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 9, n. 5, p. 1752–1758, 2009.
- 39 OHTA, T.; BOSTWICK, A.; SEYLLER, T.; HORN, K.; ROTENBERG, E. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 313, n. 5789, p. 951–954, 2006.
- 40 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: **Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals**. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- 41 CRESPI, V. H.; BENEDICT, L. X.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Prediction of a pure-carbon planar covalent metal. **Physical Review B**, APS, v. 53, n. 20, p. R13303, 1996.
- 42 DEZA, M.; FOWLER, P. W.; SHTOGRIN, M.; VIETZE, K. Pentaheptite modifications of the graphite sheet. **Journal of Chemical Information and Computer Sciences**, ACS Publications, v. 40, n. 6, p. 1325–1332, 2000.

- 43 TERRONES, H.; TERRONES, M.; HERNANDEZ, E.; GROBERT, N.; CHARLIER, J.; AJAYAN, P. New metallic allotropes of planar and tubular carbon. **Physical Review Letters**, 84, n. 8, p. 1716–1719, 2000.
- 44 YANG, J.; MA, M.; LI, L.; ZHANG, Y.; HUANG, W.; DONG, X. Graphene nanomesh: new versatile materials. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 22, p. 13301–13313, 2014.
- 45 PASSOS, F. I. L.; FILHO, J. G. da S.; SARAIVA-SOUZA, A.; FILHO, A. G. S.; MEUNIER, V.; GIRÃO, E. C. One-and two-dimensional carbon nanostructures based on unfolded buckyballs: An ab initio investigation of their electronic properties. **Physical Review B**, APS, v. 95, n. 19, p. 195124, 2017.
- 46 SILVA, P. V.; FILHO, A. G. S.; MEUNIER, V.; GIRÃO, E. C. Structural and electronic properties of nanotubes constructed from fragmented fullerenes. **Carbon**, Elsevier, v. 147, p. 616–627, 2019.
- 47 PAZ, M. L. Á.; SARAIVA-SOUZA, A.; MEUNIER, V.; GIRÃO, E. C. Naphthylenes: 1d and 2d carbon allotropes based on naphthyl units. **Carbon**, Elsevier, v. 153, p. 792–803, 2019.
- 48 FITZGIBBONS, T. C.; GUTHRIE, M.; XU, E.-s.; CRESPI, V. H.; DAVIDOWSKI, S. K.; CODY, G. D.; ALEM, N.; BADDING, J. V. Benzene-derived carbon nanothreads. **Nature Materials**, Nature Publishing Group, v. 14, n. 1, p. 43–47, 2015.
- 49 BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987.
- 50 HALEY, M. M.; BRAND, S. C.; PAK, J. J. Carbon networks based on dehydrobenzoannulenes: synthesis of graphdiyne substructures. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Wiley Online Library, v. 36, n. 8, p. 836–838, 1997.
- 51 ZHANG, S.; ZHOU, J.; WANG, Q.; CHEN, X.; KAWAZOE, Y.; JENA, P. Penta-graphene: A new carbon allotrope. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- 52 LI, Y.; XU, L.; LIU, H.; LI, Y. Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 8, p. 2572–2586, 2014.
- 53 ANDREW, R. C.; MAPASHA, R. E.; UKPONG, A. M.; CHETTY, N. Mechanical properties of graphene and boronitrene. **Physical Review B**, APS, v. 85, n. 12, p. 125428, 2012.
- 54 QUIJANO-BRIONES, J.; FERNÁNDEZ-ESCAMILLA, H.; TLAHUICE-FLORES, A. Chiral penta-graphene nanotubes: Structure, bonding and electronic properties. **Computational and Theoretical Chemistry**, Elsevier, v. 1108, p. 70–75, 2017.
- 55 RAJBANSHI, B.; SARKAR, S.; MANDAL, B.; SARKAR, P. Energetic and electronic structure of penta-graphene nanoribbons. **Carbon**, Elsevier, v. 100, p. 118–125, 2016.

- 56 FAN, Q.; MARTIN-JIMENEZ, D.; EBELING, D.; KRUG, C. K.; BRECHMANN, L.; KOHLMAYER, C.; HILT, G.; HIERINGER, W.; SCHIRMEISEN, A.; GOTTFRIED, J. M. Nanoribbons with nonalternant topology from fusion of polyazulene: Carbon allotropes beyond graphene. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 141, n. 44, p. 17713–17720, 2019.
- 57 VASCONCELOS, F. M. de; FILHO, A. G. S.; MEUNIER, V.; GIRÃO, E. C. Electronic and structural properties of tetragraphenes. **Carbon**, Elsevier, 2020.
- 58 VASCONCELOS, F. M. de; FILHO, A. G. S.; MEUNIER, V.; GIRÃO, E. C. Electronic properties of tetragraphene nanoribbons. **Physical Review Materials**, APS, v. 3, n. 6, p. 066002, 2019.
- 59 DRESSELHAUS, M. S.; AVOURIS, P. Introduction to carbon materials research. In: **Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Springer, 2001. p. 1–9.
- 60 SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. [S.l.]: London: Imperial College Press, 1998.
- 61 GIRAÓ, E. C. Electronic and transport properties of carbon nanostructures. **Doutorado em física, Departamento de Física–Universidade Federal do Ceará (UFC)**, 2011.
- 62 JIN, S.; MOUSTAKAS, T. Electrical conductivity studies of diamond films prepared by electron cyclotron resonance microwave plasma. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 63, n. 17, p. 2354–2356, 1993.
- 63 ARORA, N.; SHARMA, N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. **Diamond and Related Materials**, Elsevier, v. 50, p. 135–150, 2014.
- 64 HIRSCH, A.; VOSTROWSKY, O. Functionalization of carbon nanotubes. In: **Functional Molecular Nanostructures**. [S.l.]: Springer, 2005. p. 193–237.
- 65 NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, p. 197, 2005.
- 66 NOVOSELOV, K. S.; FAL, V.; COLOMBO, L.; GELLERT, P.; SCHWAB, M.; KIM, K. *et al.* A roadmap for graphene. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 490, n. 7419, p. 192–200, 2012.
- 67 MAYOROV, A. S.; GORBACHEV, R. V.; MOROZOV, S. V.; BRITNELL, L.; JALIL, R.; PONOMARENKO, L. A.; BLAKE, P.; NOVOSELOV, K. S.; WATANABE, K.; TANIGUCHI, T. *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 11, n. 6, p. 2396–2399, 2011.
- 68 BAE, S.; KIM, H.; LEE, Y.; XU, X.; PARK, J.-S.; ZHENG, Y.; BALAKRISHNAN, J.; LEI, T.; KIM, H. R.; SONG, Y. I. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 8, p. 574, 2010.
- 69 BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.

- 70 ZARBIN, A. J.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- 71 HORST, D. J.; DUVOISIN, C. A.; VIEIRA, d. A. R. An overview on properties, production mechanisms and applications of graphene. **International Journal of Engineering Trends and Technology**, v. 61, n. 3, p. 156–160, 2018.
- 72 PAIXÃO, M. M.; VIANNA, M. T. G.; MARQUES, M. Graphene and graphene nanocomposites for the removal of aromatic organic compounds from the water: systematic review. **Materials Research Express**, v. 5, n. 012002, p. 2053–1591, 2018.
- 73 NETO, A. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- 74 KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. **Materials Today**, Elsevier, v. 10, n. 1-2, p. 20–27, 2007.
- 75 BOLOTIN, K. I.; SIKES, K. J.; JIANG, Z.; KLIMA, M.; FUDENBERG, G.; HONE, J.; KIM, P.; STORMER, H. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 146, n. 9-10, p. 351–355, 2008.
- 76 YAN, L.; ZHENG, Y. B.; ZHAO, F.; LI, S.; GAO, X.; XU, B.; WEISS, P. S.; ZHAO, Y. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 1, p. 97–114, 2012.
- 77 ONG, Z.-Y.; POP, E. Effect of substrate modes on thermal transport in supported graphene. **Physical Review B**, APS, v. 84, n. 7, p. 075471, 2011.
- 78 MAGDA, G. Z.; JIN, X.; HAGYMÁSI, I.; VANCSÓ, P.; OSVÁTH, Z.; NEMES-INCZE, P.; HWANG, C.; BIRO, L. P.; TAPASZTO, L. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 514, n. 7524, p. 608–611, 2014.
- 79 YAZYEV, O. V. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. **Reports on Progress in Physics**, 73, n. 5, p. 056501, 2010.
- 80 DUTTA, S.; PATI, S. K. Novel properties of graphene nanoribbons: a review. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 38, p. 8207–8223, 2010.
- 81 WONG, H.-S. P.; AKINWANDE, D. **Carbon nanotube and graphene device physics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011.
- 82 CHARLIER, J.-C.; BLASE, X.; ROCHE, S. Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 79, n. 2, p. 677, 2007.
- 83 STONE, A. J.; WALES, D. J. Theoretical studies of icosahedral c60 and some related species. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 128, n. 5-6, p. 501–503, 1986.
- 84 SONG, Q.; WANG, B.; DENG, K.; FENG, X.; WAGNER, M.; GALE, J. D.; MÜLLEN, K.; ZHI, L. Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units. **Journal of Materials Chemistry C**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 1, p. 38–41, 2013.

- 85 SHARMA, B. R.; MANJANATH, A.; SINGH, A. K. pentaheoctite: A new two-dimensional allotrope of carbon. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 1, p. 1–6, 2014.
- 86 WANG, Z.; ZHOU, X.-F.; ZHANG, X.; ZHU, Q.; DONG, H.; ZHAO, M.; OGANOV, A. R. 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.
- 87 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.
- 88 KANG, J.; WEI, Z.; LI, J. Graphyne and its family: recent theoretical advances. **ACS applied materials & interfaces**, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 2692–2706, 2018.
- 89 AKAGI, K.; NISHIGUCHI, M.; SHIRAKAWA, H.; FURUKAWA, Y.; HARADA, I. One-dimensional conjugated carbyne-synthesis and properties. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 17, n. 1-3, p. 557–562, 1987.
- 90 CRANFORD, S. W.; BROMMER, D. B.; BUEHLER, M. J. Extended graphynes: simple scaling laws for stiffness, strength and fracture. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 24, p. 7797–7809, 2012.
- 91 CHEN, J.; XI, J.; WANG, D.; SHUAI, Z. Carrier mobility in graphyne should be even larger than that in graphene: a theoretical prediction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 4, n. 9, p. 1443–1448, 2013.
- 92 LI, G.; LI, Y.; LIU, H.; GUO, Y.; LI, Y.; ZHU, D. Architecture of graphdiyne nanoscale films. **Chemical Communications**, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 19, p. 3256–3258, 2010.
- 93 YANG, N.; LIU, Y.; WEN, H.; TANG, Z.; ZHAO, H.; LI, Y.; WANG, D. Photocatalytic properties of graphdiyne and graphene modified tio₂: from theory to experiment. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 7, n. 2, p. 1504–1512, 2013.
- 94 GAO, X.; ZHOU, J.; DU, R.; XIE, Z.; DENG, S.; LIU, R.; LIU, Z.; ZHANG, J. Robust superhydrophobic foam: a graphdiyne-based hierarchical architecture for oil/water separation. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 1, p. 168–173, 2016.
- 95 PARVIN, N.; JIN, Q.; WEI, Y.; YU, R.; ZHENG, B.; HUANG, L.; ZHANG, Y.; WANG, L.; ZHANG, H.; GAO, M. *et al.* Few-layer graphdiyne nanosheets applied for multiplexed real-time dna detection. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 29, n. 18, p. 1606755, 2017.
- 96 HU, M.; HUANG, Q.; ZHAO, Z.; XU, B.; YU, D.; HE, J. Superhard and high-strength yne-diamond semimetals. **Diamond and Related Materials**, Elsevier, v. 46, p. 15–20, 2014.
- 97 BU, H.; WANG, X.; XI, Y.; ZHAO, X.; ZHAO, M. Role of acetylenic bonds in the mechanical, electronic and optical properties of yne-diamonds. **Diamond and Related Materials**, Elsevier, v. 37, p. 55–63, 2013.

- 98 ZHAO, C.-X.; NIU, C.-Y.; QIN, Z.-J.; REN, X. Y.; WANG, J.-T.; CHO, J.-H.; JIA, Y. H18 Carbon: A New Metallic Phase with sp²-sp³ Hybridized Bonding Network. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 21879, 2016. ISSN 2045-2322. Disponível em: <http://www.nature.com/articles/srep21879>.
- 99 PRINZBACH, H.; WEILER, A.; LANDENBERGER, P.; WAHL, F.; WÖRTH, J.; SCOTT, L. T.; GELMONT, M.; OLEVANO, D.; ISSENDORFF, B. v. Gas-phase production and photoelectron spectroscopy of the smallest fullerene, c 20. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 407, n. 6800, p. 60–63, 2000.
- 100 YUAN, P. F.; ZHANG, Z. H.; FAN, Z. Q.; QIU, M. Electronic structure and magnetic properties of penta-graphene nanoribbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, p. 9528–9536, 2017.
- 101 ZHANG, X.; WEI, L.; TAN, J.; ZHAO, M. Prediction of an ultrasoft graphene allotrope with dirac cones. **Carbon**, v. 105, p. 323 – 329, 2016.
- 102 RAM, B.; MIZUSEKI, H. C568: A new two-dimensional sp²-sp³ hybridized allotrope of carbon. **Carbon**, Elsevier, v. 158, p. 827–835, 2020.
- 103 RAM, B.; MIZUSEKI, H. Tetrahexcarbon: A two-dimensional allotrope of carbon. **Carbon**, Elsevier, v. 137, p. 266–273, 2018.
- 104 WEI, Q.; YANG, G.; PENG, X. Auxetic tetrahex carbon with ultrahigh strength and a direct band gap. **Physical Review Applied**, APS, v. 13, n. 3, p. 034065, 2020.
- 105 KILIC, M. E.; LEE, K.-R. Tuning the electronic, mechanical, thermal, and optical properties of tetrahexcarbon via hydrogenation. **Carbon**, Elsevier, v. 161, p. 71–82, 2020.
- 106 REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIĆ, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 30–35, 2009.
- 107 ROLLINGS, E.; GWEON, G.-H.; ZHOU, S.; MUN, B.; MCCHESENEY, J.; HUSSAIN, B.; FEDOROV, A.; FIRST, P.; HEER, W. D.; LANZARA, A. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 67, n. 9-10, p. 2172–2177, 2006.
- 108 PARK, C. S.; YOON, H.; KWON, O. S. Graphene-based nanoelectronic biosensors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 38, p. 13–22, 2016.
- 109 EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.
- 110 ZHAO, Z.; TIAN, F.; DONG, X.; LI, Q.; WANG, Q.; WANG, H.; ZHONG, X.; XU, B.; YU, D.; HE, J. *et al.* Tetragonal allotrope of group 14 elements. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 134, n. 30, p. 12362–12365, 2012.
- 111 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. [S.l.]: Thomson Learning, Inc.
- 112 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457, 1927.

- 113 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- 114 SLATER, J. C. The theory of complex spectra. **Physical Review**, APS, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.
- 115 FOCK, V. **Zeitschrift fur Physik**, v. 61, p. 126, 1930.
- 116 ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 23, n. 2, p. 69, 1951.
- 117 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- 118 FERMI, E. Statistical method to determine some properties of atoms. **Accademia Nazionale dei Lincei**, v. 6, n. 602-607, p. 5, 1927.
- 119 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, 140, n. 4A, p. 1133, 1965.
- 120 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.
- 121 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- 122 STAMPFL, C.; MANNSTADT, W.; ASAHI, R.; FREEMAN, A. J. Electronic structure and physical properties of early transition metal mononitrides: Density-functional theory lda, gga, and screened-exchange lda flapw calculations. **Physical Review B**, APS, v. 63, n. 15, p. 155106, 2001.
- 123 LOUAIL, L.; MAOUCHE, D.; ROUMILI, A.; SAHRAOUI, F. A. Calculation of elastic constants of 4d transition metals. **Materials Letters**, Elsevier, v. 58, n. 24, p. 2975–2978, 2004.
- 124 FIOLEHAIS, C.; NOGUEIRA, F.; MARQUES, M. A. **A primer in density functional theory**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2003. v. 620.
- 125 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- 126 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.
- 127 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- 128 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

- 129 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, APS, v. 116, n. 2, p. 287, 1959.
- 130 AUSTIN, B. J.; HEINE, V.; SHAM, L. General theory of pseudopotentials. **Physical Review**, APS, v. 127, n. 1, p. 276, 1962.
- 131 FREED, K. F. Theoretical foundations of purely semiempirical quantum chemistry. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 60, n. 5, p. 1765–1788, 1974.
- 132 CHRISTIANSEN, P. A.; LEE, Y. S.; PITZER, K. S. Improved abinitio effective core potentials for molecular calculations. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 71, n. 11, p. 4445–4450, 1979.
- 133 KRAUSS, M.; STEVENS, W. The electronic structure and spectra of $uo+$. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 99, n. 5-6, p. 417–421, 1983.
- 134 ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, APS, v. 18, n. 10, p. 5449, 1978.
- 135 HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review Letters**, APS, v. 43, n. 20, p. 1494, 1979.
- 136 BACHELET, G. B.; SCHLÜTER, M. Relativistic norm-conserving pseudopotentials. **Physical Review B**, APS, v. 25, n. 4, p. 2103, 1982.
- 137 KERKER, G. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 13, n. 9, p. L189, 1980.
- 138 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, APS, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991.
- 139 TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. ii. operators for fast iterative diagonalization. **Physical Review B**, APS, v. 43, n. 11, p. 8861, 1991.
- 140 COHEN, A. J.; HANDY, N. C. Density functional generalized gradient calculations using slater basis sets. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 117, n. 4, p. 1470–1478, 2002.
- 141 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, Elsevier, v. 6, n. 1, p. 15–50, 1996.
- 142 ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; GARCIA, A.; SOLER, J. M. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. **Physica Status Solidi (b)**, Wiley Online Library, v. 215, n. 1, p. 809–817, 1999.
- 143 SOLER, J.; ARTACHO, E.; GALE, J.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJON, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 14, n. 11, p. 2745–2779, 2002.

- 144 GARCÍA-GIL, S.; GARCÍA, A.; LORENTE, N.; ORDEJÓN, P. Optimal strictly localized basis sets for noble metal surfaces. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 7, p. 075441, 2009.
- 145 KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, APS, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982.
- 146 FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physical Review**, APS, v. 56, n. 4, p. 340, 1939.
- 147 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976.
- 148 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299 – 312, 2010.
- 149 HADDON, R. Hybridization and the orientation and alignment of pi-orbitals in nonplanar conjugated organic molecules: pi-orbital axis vector analysis (poav2). **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 108, n. 11, p. 2837–2842, 1986.
- 150 HADDON, R. Chemistry of the fullerenes: The manifestation of strain in a class of continuous aromatic molecules. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 261, n. 5128, p. 1545–1550, 1993.
- 151 MAO, W. L.; MAO, H.-k.; ENG, P. J.; TRAINOR, T. P.; NEWVILLE, M.; KAO, C.-c.; HEINZ, D. L.; SHU, J.; MENG, Y.; HEMLEY, R. J. Bonding changes in compressed superhard graphite. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 302, n. 5644, p. 425–427, 2003.
- 152 WANG, Z.; ZHAO, Y.; TAIT, K.; LIAO, X.; SCHIFERL, D.; ZHA, C.; DOWNS, R.; QIAN, J.; ZHU, Y.; SHEN, T. A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 101, n. 38, p. 13699–13702, 2004.
- 153 YANG, X.; YAO, M.; WU, X.; LIU, S.; CHEN, S.; YANG, K.; LIU, R.; CUI, T.; SUNDQVIST, B.; LIU, B. Novel superhard sp^3 carbon allotrope from cold-compressed c_{70} peapods. **Physical Review Letters**, v. 118, p. 245701, 2017.
- 154 MARTINS, L. G. P.; MATOS, M. J. S.; PASCHOAL, A. R.; FREIRE, P. T. C.; ANDRADE, N. F.; AGUIAR, A. L.; KONG, J.; NEVES, B. R. A.; OLIVEIRA, A. B. de; MAZZONI, M. S.; FILHO, A. G. S.; CANÇADO, L. G. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. **Nature Communications**, v. 8, p. 96, 2017.
- 155 LIU, H.; NEAL, A. T.; ZHU, Z.; LUO, Z.; XU, X.; TOMÁNEK, D.; YE, P. D. Phosphorene: an unexplored 2d semiconductor with a high hole mobility. **ACS nano**, ACS Publications, v. 8, n. 4, p. 4033–4041, 2014.
- 156 ZHONG, M.; XIA, Q.; PAN, L.; LIU, Y.; CHEN, Y.; DENG, H.-X.; LI, J.; WEI, Z. Thickness-dependent carrier transport characteristics of a new 2d elemental semiconductor: black arsenic. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 28, n. 43, p. 1802581, 2018.
- 157 DAI, J.; ZENG, X. C. Titanium trisulfide monolayer: theoretical prediction of a new direct-gap semiconductor with high and anisotropic carrier mobility. **Angewandte Chemie**, Wiley Online Library, v. 127, n. 26, p. 7682–7686, 2015.

- 158 PAN, M.; AO, E. C. G.; JIA, X.; BHAVIRIPUDI, S.; LI, Q.; KONG, J.; MEUNIER, V.; DRESSELHAUS, M. S. Topographic and spectroscopic characterization of electronic edge states in cvd grown graphene nanoribbons. **Nano Letters**, v. 12, n. 4, p. 1928, 2012.
- 159 TAO, C.; JIAO, L.; YAZYEV, O. V.; CHEN, Y.-C.; FENG, J.; ZHANG, X.; CAPAZ, R. B.; TOUR, J. M.; ZETTL, A.; LOUIE, S. G.; DAI, H.; CROMMIE, M. F. Spatially resolving edge states of chiral graphene nanoribbons. **Nature Physics**, v. 7, n. 8, p. 616–620, 2011.
- 160 WANG, S.; KHARCHE, N.; GIRÃO, E. C.; FENG, X.; MÜLLEN, K.; MEUNIER, V.; FASEL, R.; RUFFIEUX, P. Quantum dots in graphene nanoribbons. **Nano Letters**, v. 17, n. 7, p. 4277–4283, 2017.
- 161 ELIAS, D. C.; NAIR, R. R.; MOHIUDDIN, T. M. G.; MOROZOV, S. V.; BLAKE, P.; HALSALL, M. P.; FERRARI, A. C.; BOUKHVALOV, D. W.; KATSNELSON, M. I.; GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: Evidence for graphane. **Science**, v. 323, n. 5914, p. 610–613, 2009.
- 162 SOFO, J. O.; CHAUDHARI, A. S.; BARBER, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. **Physical Review B**, v. 75, p. 153401, 2007.
- 163 HAO, L.; LU, H.-Y.; TING, C. S. Graphane with carbon dimer defects: Robust in-gap states and a scalable two-dimensional platform for quantum computation. **Physical Review Materials**, v. 3, p. 024003, 2019.
- 164 LIU, L.-L.; WANG, Y.; CHEN, C.-P.; YU, H.-X.; ZHAO, L.-S.; WANG, X.-C. Tuning the electronic and magnetic properties of penta-graphene using a hydrogen atom: a theoretical study. **RSC Advances**, v. 7, p. 40200–40207, 2017.
- 165 KILIC, M. E.; LEE, K.-R. Tuning the electronic, mechanical, thermal, and optical properties of tetrahexcarbon via hydrogenation. **Carbon**, Elsevier, v. 161, p. 71–82, 2020.
- 166 AVRAMOV, P.; DEMIN, V.; LUO, M.; CHOI, C. H.; SOROKIN, P. B.; YAKOBSON, B.; CHERNOZATONSKII, L. Translation symmetry breakdown in low-dimensional lattices of pentagonal rings. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 6, n. 22, p. 4525–4531, 2015.
- 167 HE, C.; WANG, X.; ZHANG, W. Coupling effects of the electric field and bending on the electronic and magnetic properties of penta-graphene nanoribbons. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 28, p. 18426–18433, 2017.
- 168 COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. **Fundamentals of Condensed Matter Physics**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2016.
- 169 SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. **Nature**, 444, n. 7117, p. 347–349, 2006.
- 170 SARAIVA-SOUZA, A.; SMEU, M.; ZHANG, L.; FILHO, A. G. S.; GUO, H.; RATNER, M. A. Molecular spintronics: Destructive quantum interference controlled by a gate. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 136, n. 42, p. 15065–15071, 2014.
- 171 REN, H.; LI, Q.-X.; LUO, Y.; YANG, J. Graphene nanoribbon as a negative differential resistance device. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 94, n. 17, p. 173110, 2009.