

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PAULO RODRIGO EMMENDOERFER RAULINO

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ESTRUTURAS DO TIPO SCHWARZITAS
BASEADAS EM CARBONO

CURITIBA

2022

PAULO RODRIGO EMMENDOERFER RAULINO

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE ESTRUTURAS DO TIPO SCHWARZITAS
BASEADAS EM CARBONO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física pelo Programa de Pós Graduação em Física do Setor de Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner

CURITIBA

2022

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

R245p

Raulino, Paulo Rodrigo Emmendoerfer

Propriedades eletrônicas de estruturas do tipo Schwarzitas baseadas em carbono [recurso eletrônico] / Paulo Rodrigo Emmendoerfer Raulino. – Curitiba, 2022.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2022.

Orientador: Cristiano Francisco Woellner .

1. Estrutura eletrônica. 2. Grafeno. 3. Carbono. 4. Schwarzitas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Woellner, Cristiano Francisco. III. Título.

CDD: 539.12

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **PAULO RODRIGO EMMENDOERFER RAULINO** intitulada: "**Propriedades Eletrônicas de Estruturas do tipo Schwarzitas baseadas em Carbono**", sob orientação do Prof. Dr. CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 03 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica

04/02/2022 10:27:58.0

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

03/02/2022 18:19:55.0

ISMAEL ANDRÉ HEISLER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

03/02/2022 18:08:16.0

DOUGLAS SOARES GALVÃO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Johanna Emmendoerfer Pereira e Jorge Raulino por todo o apoio incondicional e por sempre acreditarem no meu potencial.

À minha esposa, Amabily Bohn, por todo suporte emocional, carinho e dedicação ao longo desses 12 anos.

Aos meus amigos Guilherme Bernardes, Fausto Rodrigues Cardoso e Mateus Kratz por todas as conversas, risadas e apoio psicológico.

Ao pessoal do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pelo aprendizado e oportunidade profissional.

Ao meu orientador, Dr. Cristiano Francisco Woellner, por toda paciência e ensinamentos. Seu apoio foi determinante para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Muito obrigado.

Ao Programa de pós-Graduação em Física pelo apoio institucional.

Ao CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

RESUMO

Schwarzitas são estruturas 3D de curvatura negativa classificadas de acordo com a simetria de sua célula unitária e agrupadas em famílias. As integrantes da família P possuem estruturas hexagonais conectadas por octógonos e a diferença geométrica entre elas consiste no número de hexágonos entre as regiões octogonais. Nosso objetivo é explorar as propriedades eletrônicas de algumas Schwarzitas da família P baseadas em carbono, sendo elas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7. Avaliamos o comportamento da estrutura eletrônica à medida que a porosidade (região grafênica) aumenta e classificamos estes materiais como isolantes, semicondutores ou condutores através de sua estrutura de banda. Utilizamos o método do Funcional da Densidade baseado em *Tight-Binding* (DFTB em inglês) implementado computacionalmente através do *software* DFTB+. Este método é obtido através de uma aproximação na expressão da energia total da Teoria do Funcional da Densidade (DFT em inglês). O DFTB+ vem se mostrando cada vez mais eficaz no cálculo de problemas que envolvem estruturas cristalinas. Ele é capaz de apresentar uma solução numérica com grande precisão e baixo tempo de processamento computacional, se comparado com os *softwares* do modelo *DFT* (CASTEP e SIESTA, por exemplo). Através da densidade de estados, nós demonstramos que quando a região de hexágonos aumenta (menor na P8-0 e maior na P8-7) as estruturas demonstram, progressivamente, curvas de densidade semelhantes ao grafeno. Além disso, analisando o *gap* de energia das bandas de cada estrutura, demonstramos que a P8-0 se comporta como um condutor, apresentando um *gap* de 0 eV no nível de Fermi. As estruturas P8-1, P8-3 e P8-7 possuem energias aproximadas de 1,2 eV, 0,2 eV e 0,4 eV, respectivamente. Sendo assim, foram classificadas como semicondutoras. Estas estruturas apresentam propriedades que podem ser importantes no aprimoramento e na criação de nanodispositivos.

Palavras-chaves: Schwarzitas, Grafeno, Propriedades Eletrônicas, DFTB+, Estrutura Eletrônica de Banda.

ABSTRACT

Schwartzites are 3D negative curved structures classified by the symmetry of unit cell and grouped within families. Members of P family have hexagonal structures connected by octagons and the geometrical difference among them consists of the number of hexagons between octagonal regions. We aim to explore the electronic properties of some P family carbon-like Schwartzites, named P8-0, P8-1, P8-3, and P8-7. We evaluated the behavior of the electronic structure insofar as the porosity (graphenic regions) increases and we classified these materials as insulating, semiconductor, or conductor by their structural bands. We used the Density Functional based *Tight-Binding* method DFTB+ computationally implemented through DFTB+ *software*. This method is obtained from an approximation of the total energy expression of the Density Functional Theory (DFT). The DFTB+ has been increasingly effective on the calculation of problems involving crystalline structures. It is capable of presenting a numerical solution with great precision and low computational processing time, if compared to the DFT model *softwares* (CASTE and SIESTA, for example). Through density of states, we show that when the hexagonal region increases (smaller in P8-0 and larger in P8-7) the structures demonstrate, progressively, density curves similar to graphene. Moreover, analyzing the energy band gap of each structure, we show that P8-0 behaves as a conductor, presenting a 0 eV gap on Fermi level. Structures P8-1, P8-3, and P8-7 has energies around 1.2 eV, 0.2 eV, and 0.4 eV, respectively. Therefore, they were classified as semiconductors. These structures have properties that can be important in the improvement and creation of nanodevices.

Key-words: Schwarzites, Graphene, Electronic Properties, DFTB+, Electronic Band Structure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Alótropos de carbono: Grafeno (superior à esquerda); Grafite (superior à direita); Nanotubos de Carbono (inferior à esquerda) e Fullerenos (inferior à direita).	13
FIGURA 2 – Células unitárias das Schwarzitas das famílias (a) Diamante ou tipo-D; (b) Primitiva ou tipo-P; (c) Giroide ou tipo-G e (d) <i>I-graph-Wrapped Package graph</i> ou tipo-I-WP.	15
FIGURA 3 – Classificação das geometrias a partir do coeficiente K : a) $K = 0$ (geometria plana); b) $K > 0$ (geometria esférica) e c) $K < 0$ (geometria hiperbólica), sendo K , o produto entre as duas diagonais principais.	16
FIGURA 4 – Rede cúbica simples com constante de rede a	19
FIGURA 5 – Célula convencional cúbica à esquerda e <i>Wigner-Seitz cell</i> à direita para os sistemas BCC superior e FCC inferior.	20
FIGURA 6 – Células convencional e primitiva para um cristal com estrutura FCC (à esquerda) e BCC (à direita).	20
FIGURA 7 – Dispersão das bandas de energia. a) Dispersão para um elétron livre e b) Dispersão para um elétron sobre efeito de um potencial.	22
FIGURA 8 – Representação da 1ª zona de Brillouin do Grafeno.	23
FIGURA 9 – Estrutura da bandas de grafeno em uma representação tridimensional. Os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' são responsáveis pelo surgimento dos <i>Cones de Dirac</i>	25
FIGURA 10 – Direções de formação do grafeno <i>Zigzag</i> e <i>Armchair</i>	25
FIGURA 11 – Topologia da célula unitária e super célula das estruturas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7. Os octógonos estão representados pela cor azul, enquanto que os hexágonos estão representados pelas cores vermelho e amarelo. As cores estão diretamente associadas a um gradiente de curvatura (azul é região de maior curvatura e vermelho representa uma região plana).	27
FIGURA 12 – Topologia das células unitárias P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7 rotacionadas 45°. Os octógonos estão representados pela cor azul, enquanto que os hexágonos estão representados pelas cores vermelho e amarelo. Estas cores estão diretamente associadas a um gradiente de curvatura (azul é região de maior curvatura e vermelho representa uma região plana).	28
FIGURA 13 – Estruturas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7 com a constante de rede a e, na parte inferior, a escala de tamanho entre elas.	29
FIGURA 14 – Fluxograma mostrando os passos do método DFT.	37

FIGURA 15 – Sobreposição de orbitais locais. A área quadrada sombreada representa o volume ν_I referente ao átomo I . Os círculos representam a extensão espacial dos orbitais $\nu \in J$ e $\mu \in I$ e a área em hachura indica a sobreposição entre os orbitais.	38
FIGURA 16 – Fluxograma mostrando os passos do método DFTB.	40
FIGURA 17 – Esquema de Caminhos de alta simetria da 1 ^a zona de Brillouin para uma rede cúbica BCC (à esquerda) e cúbica simples (à direita).	42
FIGURA 18 – Otimização das estruturas via CASTEP. No eixo y está representada a diferença percentual entre a energia da estrutura otimizada e não otimizada. No eixo x está representado os pontos k necessários para a convergência da energia. O ponto 0 representa a geometria não otimizada.	45
FIGURA 19 – Otimização das estruturas via DFTB+. No eixo y está representada a diferença percentual entre a energia da estrutura otimizada e não otimizada. No eixo x está representado os pontos k necessários para a convergência da energia. O ponto 0 representa a geometria não otimizada.	46
FIGURA 20 – Conversão de célula convencional para primitiva. Os octógonos estão representados em azul, enquanto que os hexágonos estão representados pelas cores vermelho e amarelo. As cores estão diretamente associadas a um gradiente de curvatura (azul é região de maior curvatura e vermelho representa uma região plana.)	47
FIGURA 21 – Densidade de estados (DOS) das Schwarzitas da família P: (a) P8-0; (b) P8-1; (c) P8-3; (d) P8-7. A linha pontilhada na vertical indica a energia do nível Fermi. A linha preta representa a <i>DOS</i> total de estados, a linha azul representa a densidade parcial (<i>PDOS</i>) de estados do orbital p e a linha vermelha a <i>PDOS</i> do orbital s . É importante observar que o orbital s contribui somente para os estados de menor energia.	48
FIGURA 22 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para Schwarzita P8-0, via <i>software</i> CASTEP, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 48 átomos e seus 192 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 24 átomos e 96 elétrons.	49

FIGURA 23 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para Schwarzita P8-1, via <i>software</i> CASTEP, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 192 átomos e seus 768 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 96 átomos e 384 elétrons.	50
FIGURA 24 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para Schwarzita P8-0, via <i>software</i> DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 48 átomos e seus 192 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 24 átomos e 96 elétrons.	51
FIGURA 25 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para Schwarzita P8-1, via <i>software</i> DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 192 átomos e seus 768 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 96 átomos e 384 elétrons.	52
FIGURA 26 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para Schwarzita P8-3, via <i>software</i> DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 768 átomos e seus 3072 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 384 átomos e 1536 elétrons.	53
FIGURA 27 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para Schwarzita P8-7, via <i>software</i> DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 3072 átomos e seus 12.288 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 1536 átomos e 6144 elétrons.	54
FIGURA 28 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados <i>DOS</i>) para o grafeno. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução.	55

FIGURA 29 – Densidade de estados *DOS* das Schwarzitas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7 em comparação com o grafeno. As linhas pretas representam a *DOS* total do grafeno e as linhas amarelas as estruturas. A *DOS* das estruturas foram normalizadas dividindo o seu valor pelo máximo. 56

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Tabela contendo todos os parâmetros necessários para gerar as Schwarzitas P8-0, P8-1 e P8-3 na célula convencional. As estruturas possuem simetria de célula cúbica simples (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e pertencem ao grupo espacial (229) $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos.	30
TABELA 2 – Tabela contendo todos os parâmetros necessários para gerar a Schwarzita P8-7 na célula convencional. A estrutura possui simetria de célula cúbica simples (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos.	31
TABELA 3 – Tabela contendo todos os parâmetros das Schwarzitas: P8-0, P8-1 e P8-3 na célula primitiva. As estruturas possuem simetria de célula BCC (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$) e pertencem ao grupo espacial $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos.	32
TABELA 4 – Tabela contendo todos os parâmetros da Schwarzita P8-7 na célula primitiva. A estrutura possui simetria de célula BCC (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$) e pertencem ao grupo espacial $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos.	33
TABELA 5 – Tabela Contendo os pontos-k utilizados na otimização das estruturas para as células convencionais e primitivas para os cálculos de DFT e DFTB+.	41
TABELA 6 – Pontos k da 1ª zona de Brillouin para a célula primitiva (BCC).	42
TABELA 7 – Pontos k da 1ª zona de Brillouin para a célula convencional (Cúbica Simples).	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO TEÓRICA	18
2.1	ESTRUTURAS CRISTALINAS	18
2.2	ESPAÇO RECÍPROCO K	21
2.3	TEORIA DE BANDAS	22
2.4	GRAFENO	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	SCHWARZITAS DE CARBONO DO TIPO P8	26
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	33
3.3	MÉTODO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADO EM <i>TIGHT-BINDING</i>	37
3.3.1	Densidade de Estados	39
3.4	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	ESTABILIDADE ESTRUTURAL INDEPENDENTE DA TEMPERATURA	43
4.2	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS: <i>DOS</i> E BANDAS DE ENERGIA	44
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS	59

1 INTRODUÇÃO

Conhecido popularmente desde o século XVI, o grafite (FIGURA 1 superior à direita) consiste da sobreposição de várias camadas de grafeno (FIGURA 1 superior à esquerda) que são fracamente acopladas por forças de Van der Waals. Esta força é tão fraca que quando pressionamos o grafite sobre uma folha de papel, pilhas de grafeno, ou até mesmo uma única folha de grafeno, é depositada sobre sua superfície [1]. O grafeno consiste de uma rede hexagonal de átomos de carbono e, ainda que sua existência já fosse conhecida, sua síntetização só ocorreu em 2004 através da esfoliação mecânica do grafite [2]. Esta técnica foi aplicada por Geim e Novoselov e consiste em arrancar manualmente camadas de grafite que estão depositadas sobre uma superfície com o auxílio de uma fita adesiva. Em seguida, utilizando uma segunda fita adesiva, as camadas de grafeno são extraídas da primeira fita. Este procedimento se repete até que seja obtido o número desejável de camadas ou até mesmo uma única camada de grafeno [3]. Com o passar dos anos surgiram técnicas mais sofisticadas como, por exemplo, a deposição de vapor químico (CVD, em inglês) de gases contendo átomos de carbono sobre a superfície de metais [3].

A flexibilidade estrutural do grafeno é reflexo de suas propriedades eletrônicas. A hibridização sp^2 entre um orbital s e dois orbitais p faz com que o grafeno tenha uma estrutura trigonal plana com a formação de uma banda σ entre os átomos de carbono que estão separados por 1.42 Å [1]. A ligação σ é responsável pela grande variedade de alótropos. Devido ao princípio de Pauli, essas bandas possuem uma cavidade completamente preenchida, considerada como uma banda de valência profunda. O orbital p que não foi afetado pela hibridização e que é perpendicular a essa estrutura planar pode fazer uma ligação covalente com os átomos vizinhos de carbono, o que leva ao surgimento de bandas π [1]. Desde que cada átomo de carbono tenha um orbital p extra, a banda p sempre estará preenchida pela metade. Como a energia de Coulomb é grande, há o surgimento de efeitos coletivos, magnéticos e comportamento semicondutor em elementos de transição [4].

Em 1946, Wallace - enquanto tentava descrever as propriedades eletrônicas do grafite - demonstrou que o grafeno se comporta como um semimetal com uma estranha dispersão eletrônica linear entre as bandas de transição. Ele chamou esta dispersão de *Elétron de Dirac* [5]. Durante os anos seguintes, o estudo sobre o grafite resultou na estrutura de banda SWM (Slonczewski-Weiss-McClure) que, apesar de não conseguir descrever as forças de Van der Waals adequadamente, era capaz de fornecer resultados próximos aos obtidos experimentalmente [6, 7]. Esta questão foi resolvida somente em 2003, por Rydberg, que descreveu o sistema como sendo um problema de muitos corpos [8]. No entanto, este problema não aparece no estudo de uma única camada de grafeno [8]. Porém, é possível modificar as propriedades eletrônicas à medida que empilhamos essas camadas [8].

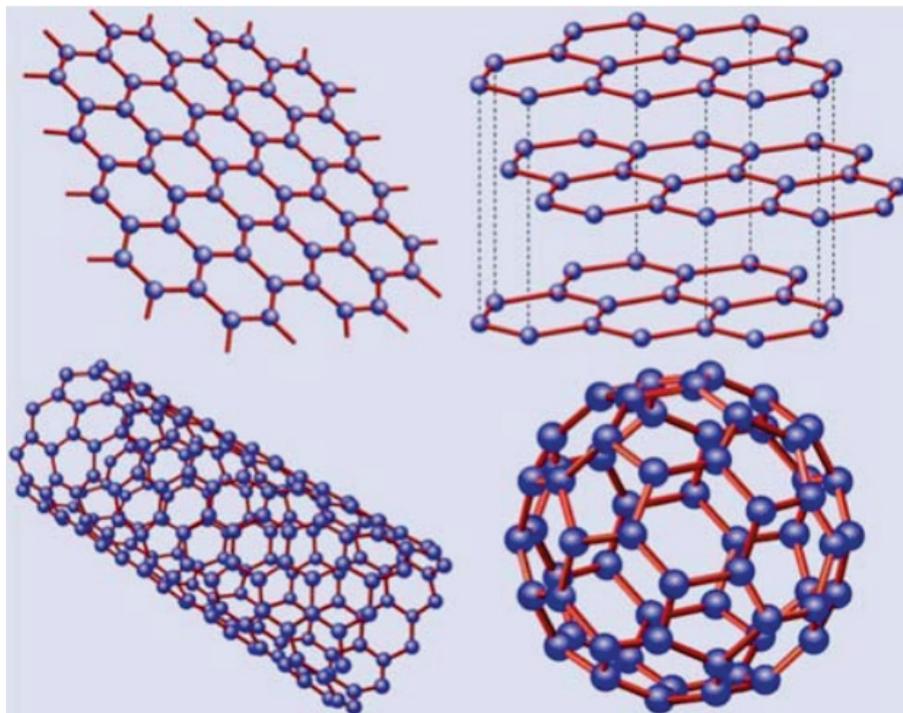


FIGURA 1 – Alótropos de carbono: Grafeno (superior à esquerda); Grafite (superior à direita); Nanotubos de Carbono (inferior à esquerda) e Fullerenos (inferior à direita). Figura adaptada de [1].

O estudo dessas estruturas baseadas em carbono ganharam grande importância, não só pelo fato de que o carbono é a base da química orgânica, mas porque o grafeno torna possível a criação de várias outras estruturas (graças a hibridização de seus orbitais atômicos). Exemplos disso são os nanotubos de carbono (CNT's) [9], os fullerenos [10, 11] e o próprio grafeno [2]. Os fullerenos (FIGURA 1 inferior à direita) foram descobertos em 1985 por Kroto e seus colegas. Estas estruturas são obtidas quando introduzimos pentágonos entre os hexágonos de grafeno e assim se forma uma curvatura positiva [11]. Esta curvatura faz como que tenhamos um arranjo esférico de moléculas de carbono e, do ponto de vista físico, é considerado como uma estrutura de dimensão zero. Os nanotubos de carbono (FIGURA 1 inferior à esquerda) foram descobertos em 1991 por Iijima. Eles consistem em folhas de grafeno enroladas em torno de uma direção preferencial, onde as suas extremidades são reconectadas formando uma estrutura unidimensional. Fullerenos e CNTs podem ainda formar estruturas chamadas de *onion-like* [12, 13] e CNT's de muitas camadas [9]. Estas descobertas revolucionaram a indústria de dispositivos quânticos, tornando possível o surgimento de dispositivos nanoeletrônicos, fios quânticos, televisões ultra finas, microscópios eletrônicos de alta definição, dispositivos de armazenamento de gases, entre outros [14, 15, 16, 17, 18].

O crescente interesse no estudo de sistemas grafênicos levaram Mackay e Terrones [19] a propor o estruturas de curvatura negativa, através da inserção de anéis de carbono com mais de seis átomos. Eles demonstraram teoricamente que essas estruturas de curvatura negativa (Schwarzitas) são energeticamente estáveis e, desta forma, possíveis de serem sintetizadas [19,

20, 21]. Além disso, propuseram que essas estruturas são estáveis para outros tipo de átomos como, por exemplo, silício e germânio [22]. Mais tarde, diversos trabalhos foram realizados a fim de demonstrar as propriedades físicas das Schwarzitas. Por serem energeticamente estáveis, iniciativas para sintetizar estas estruturas estão sendo realizadas até hoje. Por exemplo, as Zeólitas são minérios porosos com a topologia de sua estrutura molecular semelhante às Schwarzitas da família P [23]. Assim, a estrutura das Zeólitas tem servido como molde na tentativa de sintetização das Schwarzitas [23]. Nesta técnica, átomos de carbono são depositados sobre a superfície do molde com o intuito de que consigam copiar a sua topologia [23]. A dificuldade em se manter uma estrutura estável após a retirada do molde, faz com que apenas algumas partes das Schwarzitas tenham sido sintetizadas até hoje [23].

As Schwarzitas são estruturas 3D de curvatura negativa, classificadas de acordo com a simetria de sua célula unitária e agrupadas nas famílias: Diamante (tipo-D); Primitiva (tipo-P); Giroide (tipo-G) e *I-graph-Wrapped Package graph* (tipo-I-WP) decoradas por anéis de carbono (FIGURA 2) [20, 22]. As integrantes da família P8 (um subconjunto da família P), objeto desta dissertação, consistem em estruturas hexagonais decoradas com átomos de carbono. O surgimento das regiões de curvatura negativa são consequência da inserção de anéis octogonais entre as regiões de anéis hexagonais. Como possuem uma proporção muito grande de anéis hexagonais em relação aos octogonais, elas podem possuir propriedades físicas que são observadas no grafeno. Devido à semelhança dessas regiões com as folhas de grafeno, podem possuir comportamento cada vez mais grafênico à medida que a porosidade (número de anéis hexagonais de carbono) dessas estruturas aumenta [20, 22].

Inspirados no trabalho de Schwarz [24], Mackay e Terrones observaram que as estruturas decoradas por anéis de carbono se assemelhavam a topologia de superfícies periódicas triplamente minimizadas (TPMS, em inglês) [25, 19, 26, 20, 27]. Estas superfícies possuem estruturas tridimensionais periódicas em todas as direções, com curvatura média (H) em todos os pontos igual a zero. A curvatura média é calculada através da média das duas principais curvaturas em um ponto qualquer da superfície. Em notação vetorial, a curvatura média de uma superfície pode ser escrita como:

$$H = (K_1 + K_2)/2 \quad (1.1)$$

que é conhecida como equação de Laplace-Young. Nesta equação K_1 e K_2 são as duas curvaturas principais da superfície. O produto das duas curvaturas principais é chamado de curvatura Gaussiana K , dado por:

$$K = K_1 K_2 \quad (1.2)$$

sendo assim, o sinal de K determina que tipo de curvatura a estrutura possui.

Caso $K < 0$ temos curvaturas negativas e representam as geometrias hiperbólicas; $K > 0$ curvaturas positivas e representam as geometrias esféricas; e $K = 0$ curvatura zero e

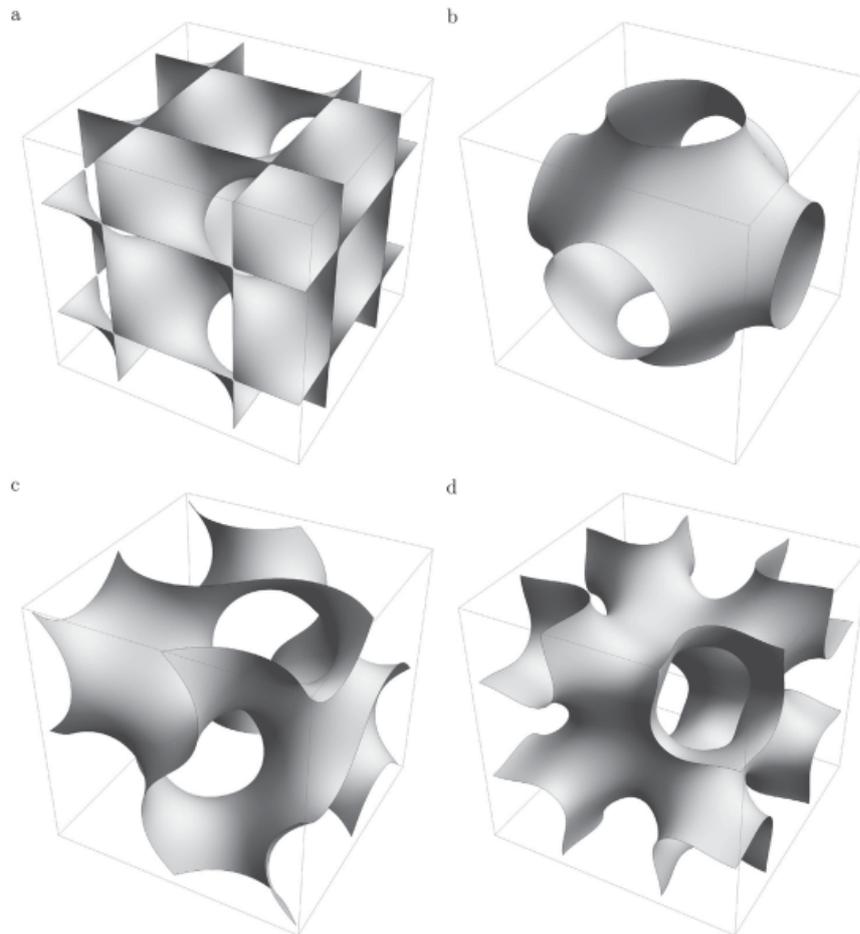


FIGURA 2 – Células unitárias das Schwarzitas das famílias (a) Diamante ou tipo-D; (b) Primitiva ou tipo-P; (c) Giroide ou tipo-G e (d) *I-graph-Wrapped Package graph* ou tipo-I-WP. Figura adaptada de [22]

representam as geometrias euclidianas (FIGURA 3) [25].

Outra propriedade importante sobre estas estruturas é o chamado grau de complexidade g que representa os diferentes tipos de anéis que podemos inserir entre os anéis hexagonais, desde que respeitada a equação de Gauss-Bonnet [26, 20]:

$$2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 = 12(1 - g) \quad (1.3)$$

onde N_4 representa o número de anéis quadrados N_5 pentágonos, N_7 heptágonos e N_8 o número de anéis octógonos entre os anéis de hexágonos. Uma vez que os anéis hexagonais não contam para o gênero da estrutura, temos, por exemplo: se $g = 0$ o caso de uma estrutura esférica, enquanto que para $g = 3$ obtemos as estruturas do tipo P, D e G. Sendo assim, a medida em que g aumenta, os arranjos de anéis vão se tornando cada vez mais complexos.

Existem trabalhos demonstrando diversas propriedades interessantes das Schwarzitas, por exemplo [28, 29], a condutividade térmica de alguns membros da família P e G é explorada. O comportamento mecânico destas Schwarzitas pode ser visto em [30], onde a estabilidade

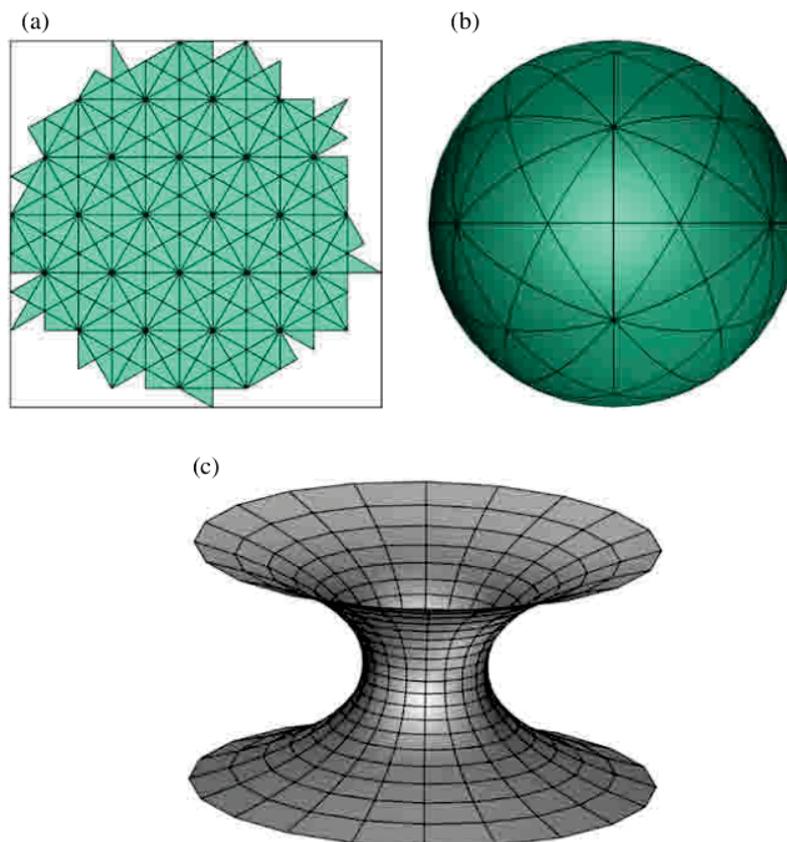


FIGURA 3 – Classificação das geometrias a partir do coeficiente K : a) $K = 0$ (geometria plana); b) $K > 0$ (geometria esférica) e c) $K < 0$ (geometria hiperbólica), sendo K , o produto entre as duas diagonais principais. Figura adaptada de [20].

mecânica e a absorção de energia são demonstradas por meio da compressão e do tensionamento destas estruturas. Em 2016, Owens demonstrou as propriedades eletrônicas das Schwarzitas da família G [31], enquanto que Feng, em 2020, obteve resultados para a família D [32]. Propriedades eletrônicas, mecânicas e óticas foram descritas por [33] para Schwarzitas pertencentes às famílias P, G e D decoradas com átomos de germânio. A dispersão de fônons e as propriedades eletrônicas para Schwarzitas P e D decoradas com átomos de boro e nitrogênio (que se alternam por toda a estrutura) são discutidas em [34] através da teoria do funcional da densidade.

As estruturas eletrônicas para as Schwarzitas P8-0 e P8-1 baseadas em carbono foram descritas por [21], onde a densidade de estados e a estrutura de banda são obtidas através do método *Orthogonalized-Linear-Combination-of-Atomic-Orbitals* (OLCAO, em inglês). Valencia [35] demonstrou que as densidades de estado também são calculadas através do modelo de *tight-binding* [36] e Odkhuu [37] apresentou resultados obtidos através do método da teoria do funcional da densidade DFT, em inglês. As estruturas P8-3 e P8-7 não possuem resultados na literatura.

Considerando a importância do estudo de materiais baseados em carbono e nas possíveis contribuições tecnológicas, buscamos explorar como as propriedades eletrônicas das Schwarzitas da família P compostas por átomos de carbono se comportam através do método

do funcional da densidade baseada em *tight-binding*. Sendo assim, partindo de um estudo sobre o grafeno, tentamos buscar alguma relação entre o tamanho dessas estruturas e o que há na literatura.

Este trabalho teve como objetivo explorar as propriedades eletrônicas de algumas Schwarzitas da família P (P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7) decoradas por átomos de carbono. Analisamos a estrutura eletrônica utilizando o método de primeiros princípios a partir de sua implementação computacional. Foram utilizados dois programas: (a) CASTEP, baseado na DFT (Teoria do Funcional da densidade, em português), sendo o método mais tradicional na literatura; (b) DFTB+, baseado em DFTB (Teoria do Funcional da Densidade baseada em *tight-binding*, em português), que propõe uma aproximação de *tight-binding* ao método DFT e que vem se mostrando cada vez mais eficaz no estudo de estruturas periódicas. A partir dos cálculos, analisaremos a densidade de estados das estruturas e também suas bandas de energia. Isto permitirá a classificação destes materiais em isolantes, semicondutores ou condutores através das estruturas de bandas de energia e da densidade de estados. Por fim, avaliaremos o que ocorre com a densidade de estados à medida que a porosidade aumenta.

As ferramentas para o estudo destas estruturas serão abordadas nos capítulos 2 e 3. Como as Schwarzitas são estruturas periódicas, no capítulo 2 é discutido de forma geral alguns aspectos básicos para a descrição matemática de uma rede cristalina (estrutura periódica). Neste capítulo é inserido conceitos como: rede de Bravais (seção 2.1), espaço k (seção 2.2) e teoria de bandas (seção 2.3).

O capítulo 3 contém a descrição das estruturas de interesse e os métodos teóricos utilizados nos cálculos da estrutura eletrônica. A seção 3.1 deste capítulo contém os parâmetros (coordenadas dos átomos, constante de rede e grupo de simetria) necessários para gerar as estruturas através do programa *Visualization for Electronic and Structural Analysis* (VESTA em inglês) e as seções 3.2 e 3.3 contém o desenvolvimento teórico dos métodos da Teoria do Funcional da Densidade e Funcional da Densidade baseado em *Tight-Binding*. Os parâmetros computacionais estão na seção 3.4.

Os resultados obtidos através da implementação computacional da *DFT* e do método *DFTB* estão no capítulo 4. A discussão sobre a estabilidade estrutural das Schwarzitas estudadas é feita na seção 4.1 e os resultados para a densidade de estados e as estrutura de bandas se encontram na seção 4.2.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 ESTRUTURAS CRISTALINAS

Consideramos cristais como sendo um conjunto de átomos ou moléculas que podem ser descritos através de um conjunto de vetores que se repetem periodicamente no espaço. O conceito fundamental para descrever essas estruturas periódicas é a chamada Rede de Bravais, definida como [38]:

1. A Rede de Bravais é composta por infinitos pontos que compõem um arranjo discreto e que possuem exatamente a mesma orientação independente do ponto de vista de onde a estrutura é visualizada.
2. Uma Rede de Bravais consiste em uma rede em que todos os pontos podem ser descritos pelo vetor \mathbf{R} , que tridimensionalmente é dado por:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (2.1)$$

Neste caso $\mathbf{a}_i = \mathbf{a}_i(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$ são vetores arbitrários da rede e $n_i = n_i(n_1, n_2, n_3)$ são números inteiros que estão relacionados com as de repetições de cada vetor \mathbf{a}_i [38]. Os vetores \mathbf{a}_i são chamados de primitivos quando é possível fazer n_i repetições, sem que ocorram sobreposições de átomos sobre a rede. Os vetores primitivos são capazes de descrever de forma completa uma determinada estrutura. O volume devido a um conjunto mínimo de átomos, expresso por um vetor primitivo, é chamado de célula convencional [38].

O exemplo mais comum em sistemas tridimensionais é a rede cúbica simples (SC) (FIGURA 4). Seus vetores primitivos são dados por:

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0, 0), \mathbf{a}_2 = b(0, 1, 0), \mathbf{a}_3 = c(0, 0, 1) \quad (2.2)$$

onde a distância entre os átomos é dada por a, b e c , que é chamada de constante de rede. No caso das células cúbicas, a constante de rede é igual para todas as direções, ou seja, $a = b = c$. Neste caso os ângulos entre os vetores \mathbf{a}_i também são iguais ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Os termos entre parênteses são as coordenadas dos vetores \mathbf{a}_i no espaço real $(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ [38].

Uma vez que \mathbf{R} é definido, podemos realizar diversas operações de simetria sobre ele e assim descrever todo o espaço, desde que todos os pontos dos vetores primitivos sejam equivalentes [38].

A célula cúbica simples é apenas um exemplo de como podemos construir o vetor \mathbf{R} . Existem diversos tipos de geometrias possíveis que são escolhidos especificamente com base no

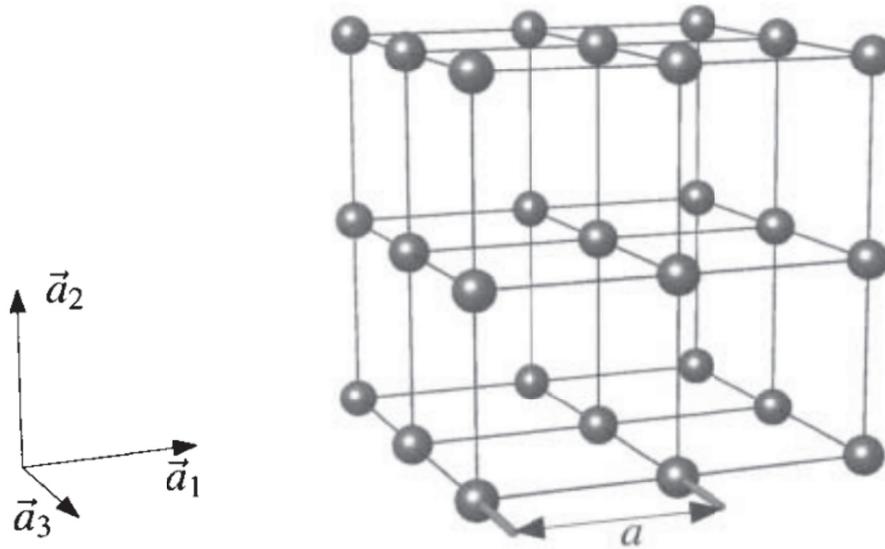


FIGURA 4 – Rede cúbica simples com constante de rede a . Figura adaptada de [39].

sistema a ser estudado. Dentro das células cúbicas também podemos introduzir os conceitos das células BCC (Célula cúbica de corpo centrado; Figura 3 superior) e FCC (Célula cúbica de face centrada; FIGURA 3 inferior) que em muitos casos, descrevem de forma mais simples o sistema em questão. No caso da célula BCC, um dos vértices de uma célula cúbica simples é inserido no centro de outra cúbica simples. Os vetores primitivos agora são dados por [39]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, -1), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-1, 1, 1), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(1, -1, 1) \quad (2.3)$$

No caso FCC (FIGURA 3 inferior) o vértice é inserido nas faces do segundo cubo com os vetores primitivos:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(1, 1, 0), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(1, 0, 1), \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(0, 1, 1) \quad (2.4)$$

Sendo assim, o sistema BCC fornece uma célula com vetores duas vezes maior que os primitivos, enquanto que na FCC, este número sobe para quatro vezes maior [39].

Existem diversas opções para escolha de uma célula convencional. A célula hexagonal, por exemplo, utiliza constantes de rede $a = b \neq c$ e ângulos entre os vetores primitivos dados por: $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$. A variação destes parâmetros dá origem às células tetragonais, ortorrômicas, trigonais, monoclinicas e triclinicas. Cada uma dessas contendo suas versões de células simples, base-centrada, BCC e FCC [38]. Dada uma célula convencional qualquer, podemos sempre definir uma célula primitiva através de uma transformação sobre os vetores da rede de Bravais. Em geral esta célula primitiva possui um número muito menor de pontos, que no caso da rede de Bravais, é capaz de descrever o sistema a partir de uma estrutura de menor volume [38]. Considerando n como sendo densidade de pontos da rede e v o volume da célula primitiva, temos que $v = 1/n$ e assim podemos considerar que a célula primitiva é independente da escolha da célula [38]. Por exemplo: Uma célula convencional do tipo FCC que possui 12

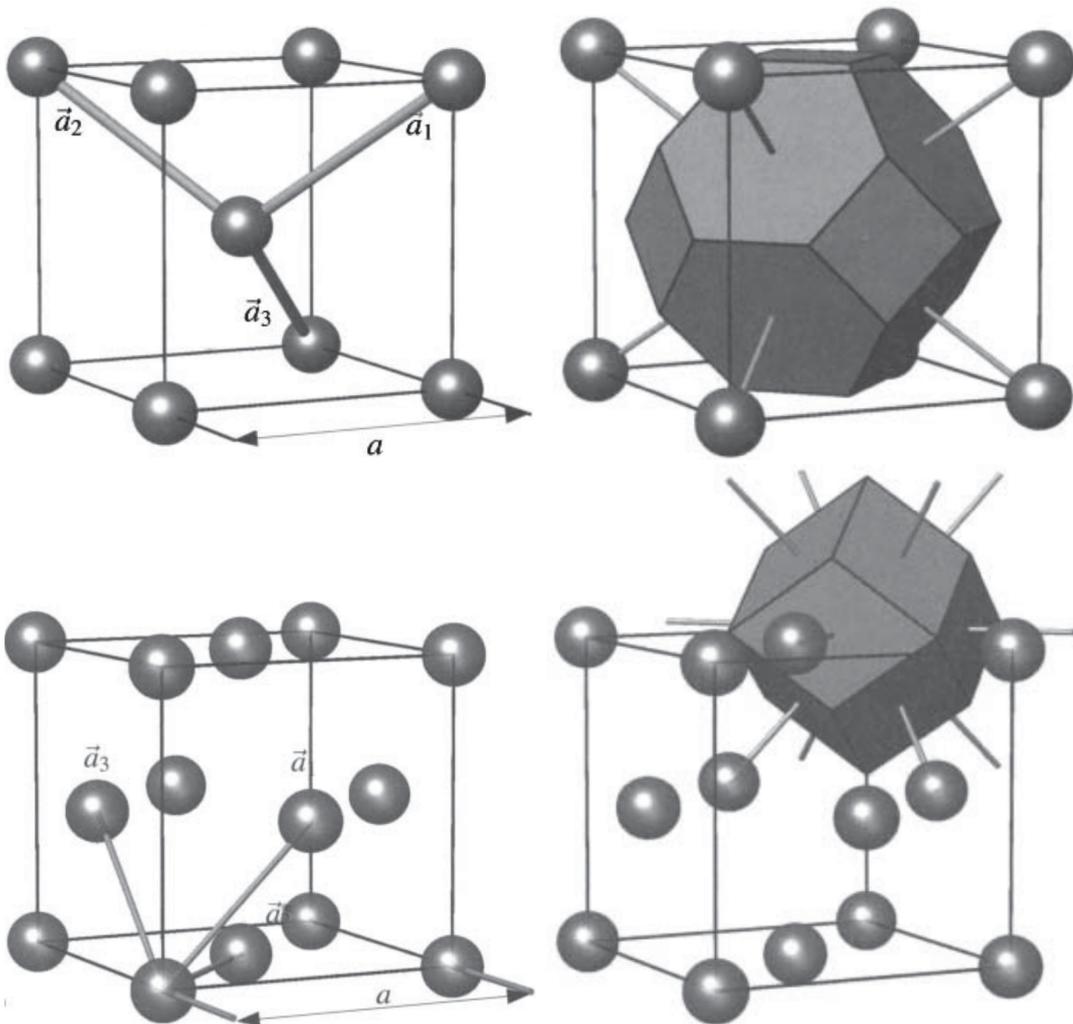


FIGURA 5 – Célula convencional cúbica à esquerda e *Wigner-Seitz cell* à direita para os sistemas BCC superior e FCC inferior. Figura adaptada de [39].

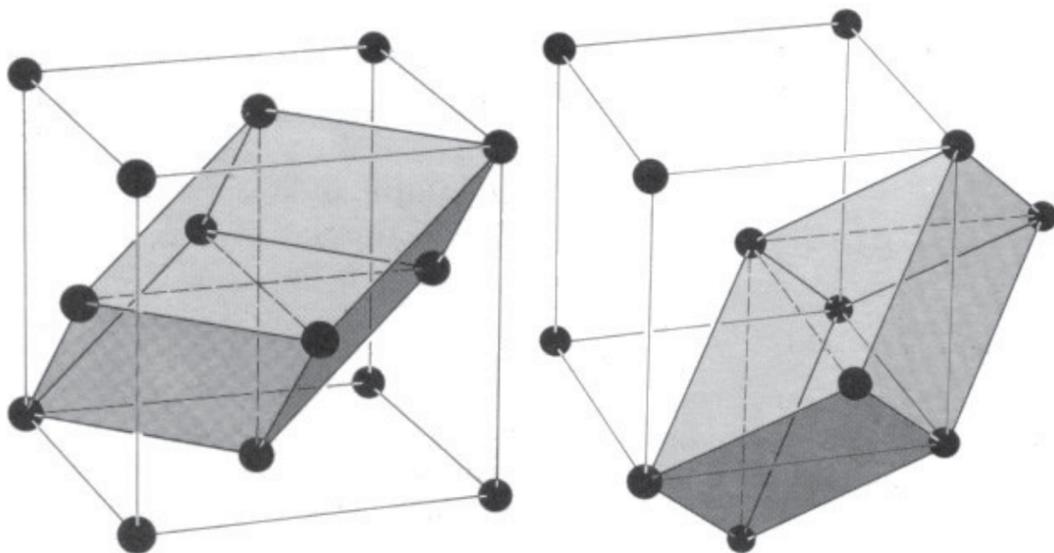


FIGURA 6 – Células convencional e primitiva para um cristal com estrutura FCC (à esquerda) e BCC (à direita). Figura adaptada de [38].

átomos que, através de uma transformação em seus vetores de rede, podem ser representados por uma célula primitiva (sombreada) contendo apenas 8 átomos (FIGURA 6 à esquerda) e que ocupa um volume menor. Já para o caso de uma estrutura BCC (FIGURA 6 à direita) temos 9 átomos que também podem ser representados (sombreado) através de um número menor de pontos que ocupam um volume menor que a célula convencional. Esta transformação se torna muito útil quando lidamos com sistemas que possuem muitos átomos [38].

Desde que não ocorra a sobreposição de pontos durante as operações de simetria sobre os vetores da rede, a escolha da célula primitiva pode ocorrer de forma arbitrária. Ao escolher células primitivas para resolver, por exemplo, problemas de estrutura eletrônica é necessário escolher uma célula que preserve as propriedades de simetria da célula convencional. Neste caso, a célula *Wigner-Seitz* (que pode ser vista na FIGURA 5 para os casos BCC e FCC) é a escolha mais adequada, pois ao manter a simetria da célula convencional, ela também preserva as suas propriedades eletrônicas [38].

2.2 ESPAÇO RECÍPROCO K

A definição de um espaço recíproco se torna muito importante, pois para estudar a estrutura eletrônica de moléculas periódicas descritas por rede de Bravais precisamos resolver a equação de Schrödinger. Desta forma, precisamos definir uma célula que se repete periodicamente a partir dos seus vetores de rede \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 que varrem todo o espaço real [39].

Para isso, precisamos satisfazer o *teorema de Bloch*. A primeira parte do teorema diz respeito à periodicidade do vetor \mathbf{k} na rede. Considerando uma onda plana da forma $\exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}\}$, o vetor \mathbf{k} da rede recíproca deve ter a mesma periodicidade do vetor \mathbf{R} , descrito anteriormente. Para que isso ocorra, a seguinte equação deve ser respeitada:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} = 1 \quad (2.5)$$

onde $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ é a função de onda eletrônica para um único elétron.

A segunda parte do teorema exige que $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{R})$ seja um auto-estado de energia.

Então, estamos interessados em soluções que possuam a forma $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$, que são conhecidas como *soluções de onda plana* [39]. Os vetores da rede recíproca são definidos a partir da seguinte regra de ortogonalidade:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = \begin{cases} 2\pi & \text{se } i = j \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases}$$

e assim, podem ser escritos como:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}, \quad \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)} \quad (2.6)$$

O espaço recíproco também possui uma célula de *Wigner-Seitz*. Esta célula apresenta propriedades especiais nas estruturas de banda dos materiais, através dos pontos k , que são conectados através dos chamados "*Caminhos de alta simetria*" que são os caminhos onde geralmente encontramos as bandas responsáveis pela transição eletrônica dos sistemas. Por possuir propriedades especiais, a célula de *Wigner-Seitz* do espaço recíproco recebe o nome de *Zona de Brillouin*.

2.3 TEORIA DE BANDAS

O modelo que demonstra o comportamento dos elétrons em cristais é chamado de estrutura de banda. Neste modelo, os elétrons livres são fracamente perturbados por potenciais periódicos devido aos íons do cristal [40]. A energia do elétron livre é dada por:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad (2.7)$$

com função de onda eletrônica:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}\} \quad (2.8)$$

Dentro da teoria de cristais, a difração de Bragg da função de onda eletrônica é responsável pelo surgimento das bandas de energia. Estas bandas são separadas por regiões proibidas, onde a probabilidade de encontrar o elétron é zero (FIGURA 7). A energia necessária para o elétron saltar entre as bandas é chamada de energia de gap E_g .

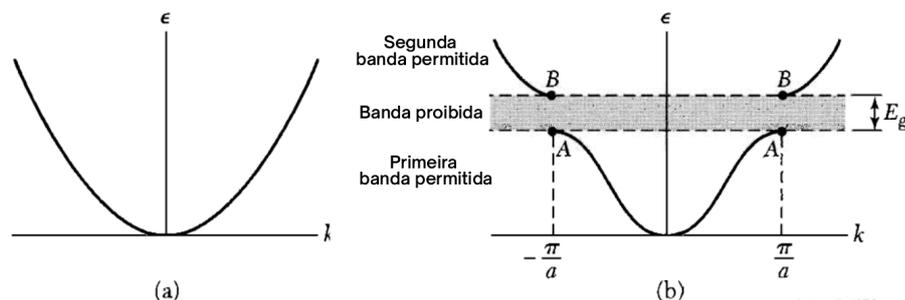


FIGURA 7 – Dispersão das bandas de energia. a) Dispersão para um elétron livre e b) Dispersão para um elétron sobre efeito de um potencial. Figura adaptada de [40].

A FIGURA 7 à esquerda representa o modelo do elétron livre. Quando o elétron começa a sofrer a ação de um potencial (FIGURA 7 à direita), podemos observar o surgimento de uma região proibida devido a condição de Bragg. Nesta região a probabilidade de encontrar o elétron é zero e a energia (conhecida como energia de gap) necessária para o elétron saltar da banda

A para a banda B nos pontos $k = \pm\pi/a$ precisa satisfazer a condição $(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 = k^2$. Nesta condição, \mathbf{G} é o vetor da rede recíproca. A região entre os pontos $-\pi/a$ e $+\pi/a$ é chamada de 1ª zona de Brillouin. O número de bandas cresce a medida em que o número de íons do sistema aumenta. Na sessão seguinte são apresentados dois métodos para obtenção da função de onda eletrônica para o estado fundamental. A energia de banda no estado fundamental representa a transição de elétrons entre as bandas de valência e condução. A definição de materiais como sendo condutores ou isolantes vem diretamente do valor de E_{gap} .

Quando a banda de condução está completamente preenchida, observamos que a E_{gap} é muito grande e assim, as bandas de condução são inacessíveis para os elétrons da banda de valência. Para os condutores, $E_{gap} = 0$ e os elétrons estão livres para transitar entre as bandas. Existe ainda mais uma opção: os semicondutores [41, 42]. Eles apresentam uma E_{gap} relativamente baixa e as bandas de condução são acessíveis ao aplicarmos um campo elétrico \mathbf{E} sobre o material.

2.4 GRAFENO

O grafeno (FIGURA 1 à esquerda) a partir de uma estrutura hexagonal. São necessários apenas dois átomos em sua célula unitária que, a partir de operações de simetria sobre os seus vetores de rede \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , geram a molécula de grafeno. Seus vetores de rede no espaço real são dados por[1]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.9)$$

enquanto que para o espaço recíproco temos:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.10)$$

onde a é a constante de rede, que representa a distância entre os átomos, e é dada por $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ [1, 2].

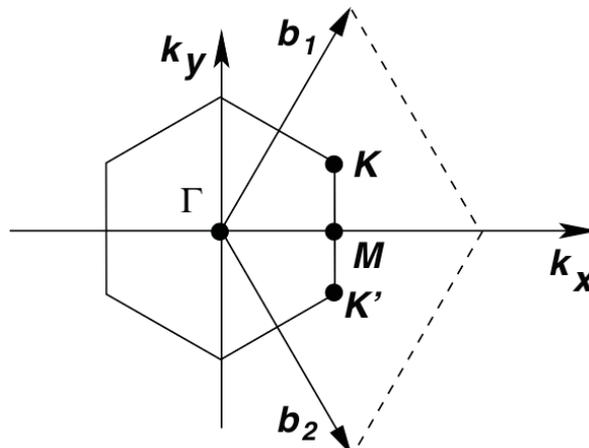


FIGURA 8 – Representação da 1ª zona de Brillouin do Grafeno. Figura adaptada de [1]

Os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' da 1ª zona de Brillouin (FIGURA 8) são responsáveis pelas características únicas da estrutura de bandas do grafeno. Nestes pontos podemos observar o surgimento de cones entre as bandas de valência e condução (FIGURA 9) [1]. Em 1946, Wallace [5] observou o surgimento dessa dispersão em formato de cone.

Imaginando uma cadeia de átomos, o Hamiltoniano no modelo *tight-binding* é descrito considerando que o elétron pode saltar para os vizinhos mais próximos [1]. Isso pode ocorrer tanto para os vizinhos subsequentes da cadeia quanto para os vizinhos anteriores. Assim o Hamiltoniano é escrito da seguinte forma:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j}) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j}) \quad (2.11)$$

Onde $a_{\sigma,i}$ e $b_{\sigma,j}$ são os pares de criação e $a_{\sigma,j}^\dagger$ e $b_{\sigma,i}^\dagger$ aniquilação de um elétron com spin *up* ou *down* no ponto descrito pelo vetor \mathbf{R}_I [1]. Nesta equação t' e t representam as energias para o elétron para os próximos vizinhos (t') e para os vizinhos anteriores (t) [1]. A partir da resolução do hamiltoniano 2.11, a energia da estrutura de banda do grafeno pode ser escrita da forma:

$$E_{\pm} = \pm t \sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t' f(\mathbf{k}) \quad (2.12)$$

onde o valor de E_+ descreve a energia da banda de condução e E_- a dispersão da banda de valência e $f(\mathbf{k})$ é dispersão completa da estrutura de banda do grafeno[1].

A dispersão linear em torno dos pontos \mathbf{K} ou \mathbf{K}' , que correspondem a 1ª zona de Brillouin de uma rede hexagonal, é obtida a partir da expansão $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ (sendo $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$) e assim a expressão 2.12 pode ser reescrita como [1]:

$$E_{\pm} \approx \pm v_f |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2] \quad (2.13)$$

que foi a expressão obtida originalmente por Wallace em 1947 [1]. Nesta equação \mathbf{q} representa o momento associado aos pontos de Dirac (\mathbf{K} e \mathbf{K}') e v_f é a velocidade de fermi (velocidade de deriva dos elétrons) [1]. Uma consequência direta da dispersão 2.13 é que a velocidade de fermi não depende da energia e do momento do elétron.

A variação da geometria do grafeno tem efeito direto em suas propriedades eletrônicas. É possível construir uma folha de grafeno semi-finita aumentando o sistema em uma única direção preferencial. Assim, surgem dois novos tipos de subestrutura chamadas de grafeno *Zigzag* e *Armchair* (FIGURA 10) [43, 44, 45]. O grafeno do tipo *Zigzag* possui comportamento metálico, uma vez que a energia de gap é igual a zero entre as bandas do nível de fermi. Já o grafeno *Armchair* possui um espaçamento entre as bandas e é tratado como um semicondutor. Além das propriedades eletrônicas, os autores demonstram propriedades magnéticas destas estruturas.

Outros estudos mostram o efeito do empilhamento de folhas de grafeno e como o surgimento de diversas camadas influenciam no comportamento de suas propriedades ele-

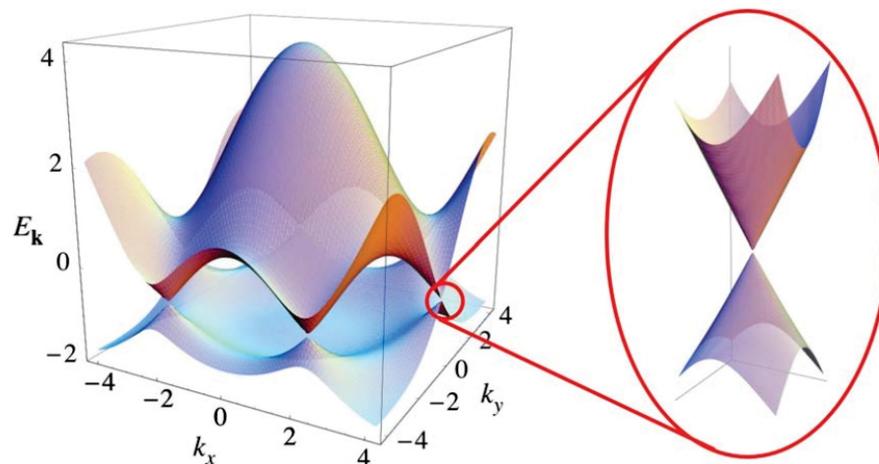


FIGURA 9 – Estrutura da bandas de grafeno em uma representação tridimensional. Os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' são responsáveis pelo surgimento dos *Cones de Dirac*. Figura adaptada de [1].

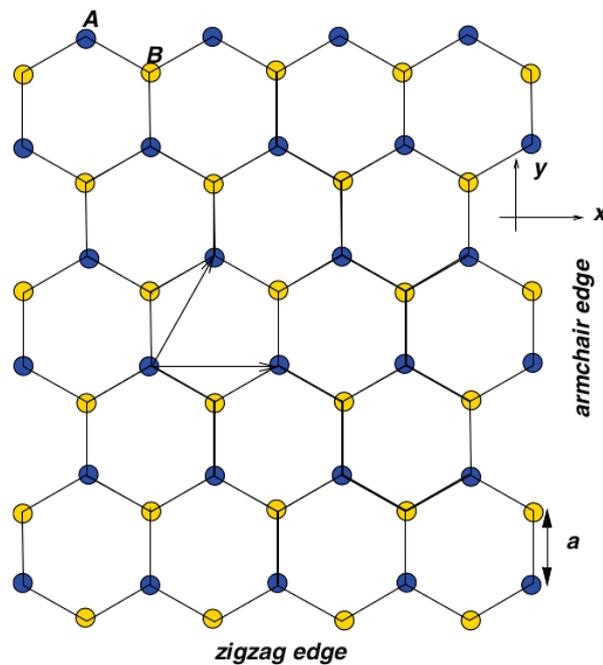


FIGURA 10 – Direções de formação do grafeno *Zigzag* e *Armchair*. Figura adaptada de [1].

trônicas [46, 47]. Além disto, diversas outras propriedades físicas do grafeno e de sistemas gráfiticos já foram vastamente estudadas como, por exemplo: propriedades magnéticas [48, 49], diamagnéticas [50, 51] e propriedades elásticas [52]. Sendo assim, pela grande riqueza de fenômenos físicos presentes no grafeno, estudar as propriedades de seus alótropos é de grande importância tendo em vista as suas inúmeras aplicações.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo iremos descrever em detalhes as estruturas que são o objeto de estudo deste trabalho (seção 3.1) e os métodos utilizados para o cálculo das suas respectivas estruturas eletrônicas (seções 3.2 e 3.3). Para a segunda parte, utilizamos, inicialmente, a *Teoria da Densidade Funcional* (DFT) [53, 54] para as estruturas com menor número de átomos, a fim de comparar a técnica do DFT com os resultados obtidos posteriormente via *Teoria da Densidade Funcional baseada em Tight-Binding* (DFTB) [55, 56]. Apesar do DFT ser o método mais consolidado na literatura devido à sua grande precisão nos cálculos de estrutura eletrônica, o DFTB tem demonstrado um bom equilíbrio entre a precisão do cálculo numérico e o tempo de simulação, uma vez que determinados parâmetros do programa (por exemplo, as matrizes de *overlap*) já são pré calculados [57].

3.1 SCHWARZITAS DE CARBONO DO TIPO P8

As Schwarzitas da família P8 são o nosso objeto de interesse. A nomenclatura P8 vem do fato de que estas estruturas pertencem a família P e a adição dos octógonos (8) nas regiões de fronteira da célula unitária (FIGURA 11). Dentro desta família, temos o caso das Schwarzitas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7. Para a P8-0, não temos hexágonos entre os octógonos e os orifícios da estrutura. Já para a estrutura P8-1, temos o surgimento de um hexágono, na P8-3 três hexágonos e na P8-7 sete hexágonos.

Na FIGURA 11, podemos observar a diferença entre topologias da célula unitária e super célula. Um gradiente de cores foi utilizado para representar a curvatura em cada região. Em vermelho temos uma região plana e quanto mais próximo do azul, maior é a curvatura provocada pela adição dos octógonos.

Rotacionando as estruturas em 45° (FIGURA 12), podemos ter uma melhor compreensão das regiões denominadas grafênicas nas células unitárias. A variação de curvatura nestas regiões será abordada posteriormente na seção 4.2, pois elas influenciam no comportamento das bandas.

Na FIGURA 13 podemos observar a topologia das células unitárias para cada estrutura, juntamente com os valores das suas constantes de rede. Elas estão na mesma escala para facilitar a visualização. Na parte inferior da FIGURA 13 é possível ter uma visão melhor da diferença de tamanho entre elas.

As estruturas foram geradas a partir do programa *VESTA* a partir dos dados das tabelas 1 e 2 que contém informações sobre o grupo de simetria, constantes de rede, ângulos entre os átomos, número de átomos e as coordenadas necessárias [20]. Os dados completos para as células primitivas podem ser vistos nas tabelas 3 e 4.

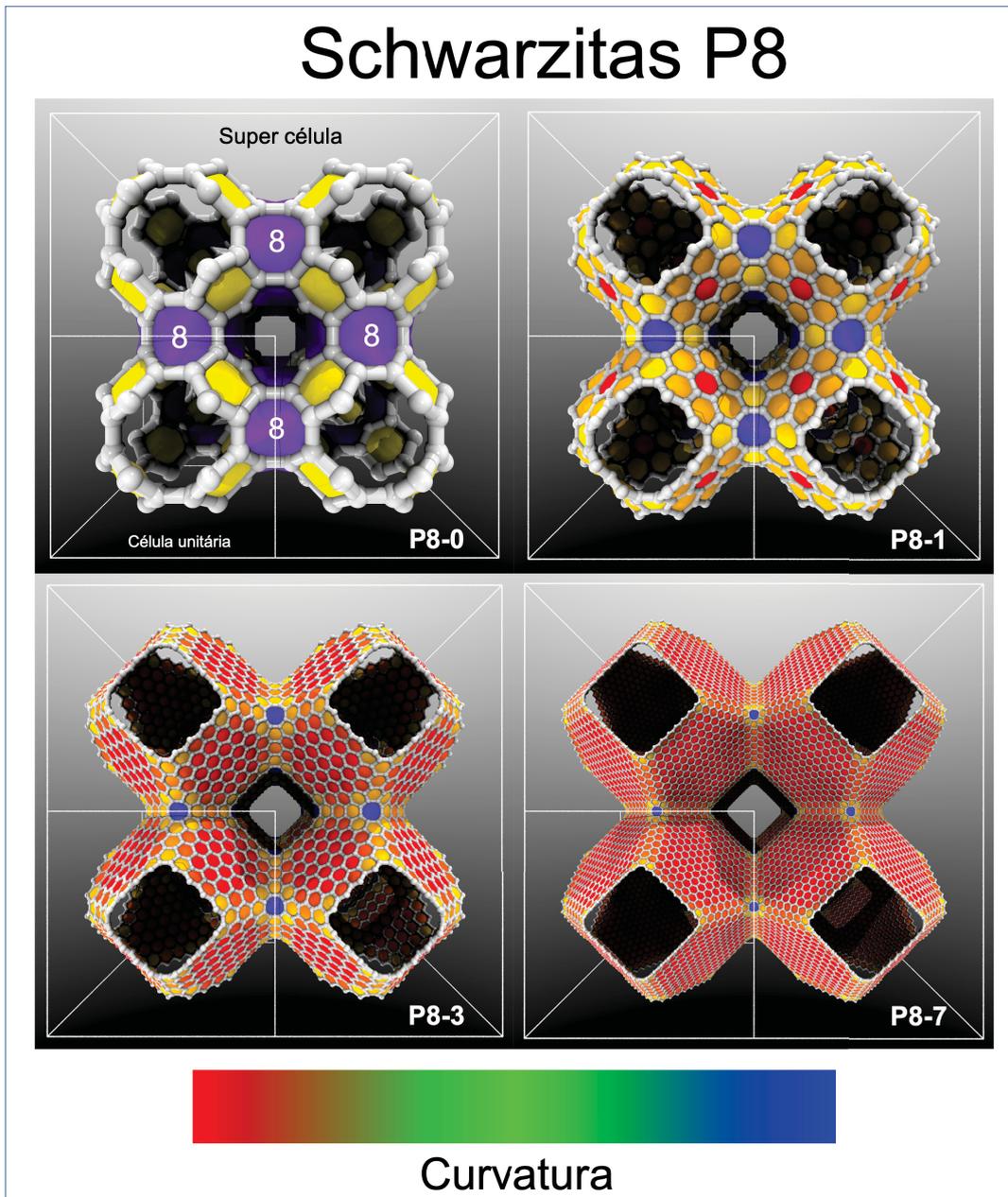


FIGURA 11 – Topologia da célula unitária e super célula das estruturas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7. Os octógonos estão representados pela cor azul, enquanto que os hexágonos estão representados pelas cores vermelho e amarelo. As cores estão diretamente associadas a um gradiente de curvatura (azul é região de maior curvatura e vermelho representa uma região plana).

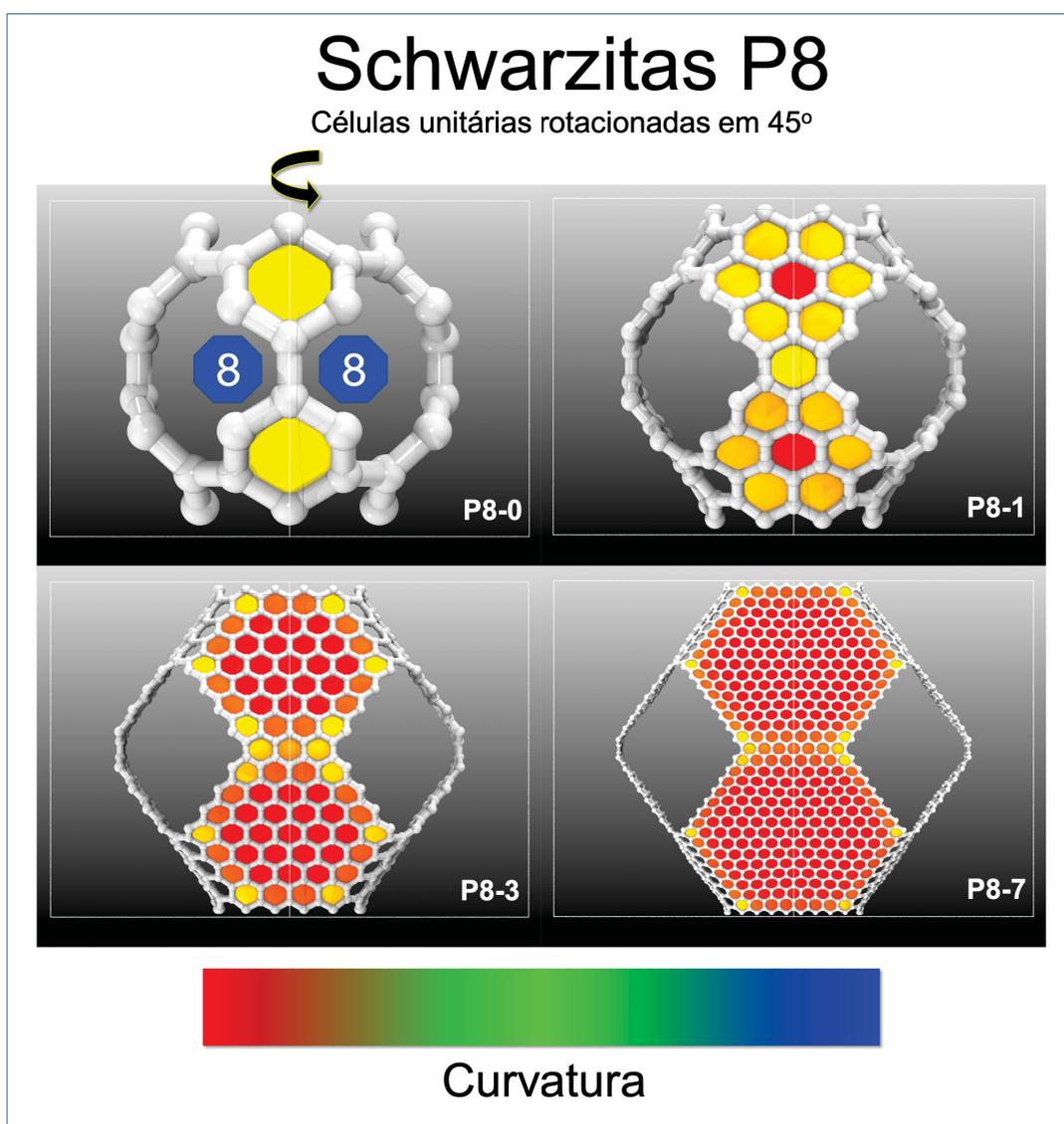
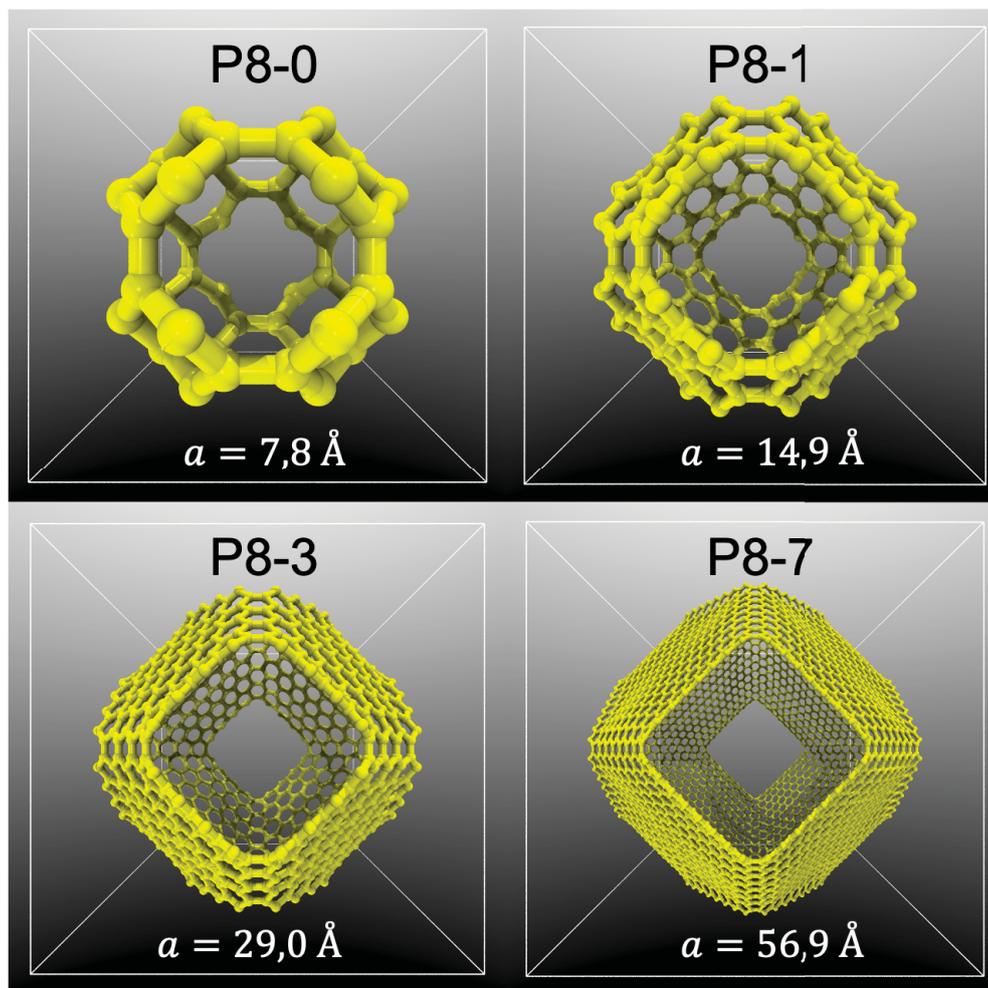


FIGURA 12 – Topologia das células unitárias P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7 rotacionadas 45° . Os octógonos estão representados pela cor azul, enquanto que os hexágonos estão representados pelas cores vermelho e amarelo. Estas cores estão diretamente associadas a um gradiente de curvatura (azul é região de maior curvatura e vermelho representa uma região plana).

Schwarzitas P8

Dimensões e Escalas



Estruturas em escala

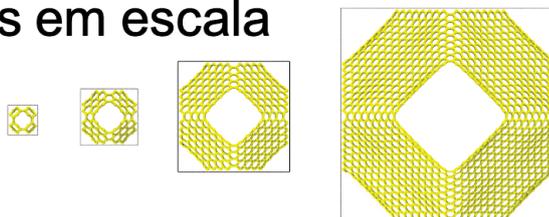


FIGURA 13 – Estruturas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7 com a constante de rede a e, na parte inferior, a escala de tamanho entre elas.

TABELA 1 – Tabela contendo todos os parâmetros necessários para gerar as Schwarzitas P8-0, P8-1 e P8-3 na célula convencional. As estruturas possuem simetria de célula cúbica simples (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e pertencem ao grupo espacial (229) $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos. Adaptado de [20].

Estrutura	Grupo Espacial	Constante de rede (a, b, c) (Å)	Número de átomos	x	y	z
P8-0	Cúbica Simples (229) $Im\bar{3}m$ $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	7,828	48	0,31952	0,31952	0,09373
P8-1		15,043	192	0,32462	0,09057	0,32462
					0,28945	0,17226
P8-3		29,020	768	0,39948	0,04820	0,28096
				0,09299	0,21406	0,45289
				0,20927	0,14907	0,38889
				0,05469	0,23677	0,47526
				0,11940	0,17967	0,47567
				0,11006	0,23015	0,40992
				0,16954	0,22953	0,34935
				0,16957	0,16957	0,40875
				0,20951	0,20951	0,32939
				0,15400	0,15400	0,45231
				0,22991	0,22991	0,28987

TABELA 2 – Tabela contendo todos os parâmetros necessários para gerar a Schwarzita P8-7 na célula convencional. A estrutura possui simetria de célula cúbica simples (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) e pertence ao grupo espacial $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos. Adaptado de [20].

Estrutura	Grupo Espacial	Constante de Rede (a, b, c) (Å)	Número de Átomos	x	y	z
P8-7	Cúbica Simples (229) $Im\bar{3}m$ $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	56,9240	3072	-0,41387	-0,29146	-0,04756
				-0,29353	-0,35477	-0,11055
				-0,45208	-0,26801	-0,02405
				-0,38955	-0,32844	-0,02474
				-0,39427	-0,27189	-0,08885
				-0,33259	-0,27148	-0,14936
				-0,35577	-0,32511	-0,08109
				-0,39491	-0,30297	-0,05902
				-0,42418	-0,27105	-0,05746
				-0,42059	-0,29820	-0,02452
				-0,27094	-0,30149	-0,17932
				-0,27189	-0,36361	-0,11932
				-0,30390	-0,33452	-0,12083
				-0,30429	-0,36559	-0,09079
				-0,33424	-0,36489	-0,05972
				-0,47180	-0,25655	-0,01267
				-0,43814	-0,28517	-0,01240
				-0,44364	-0,26014	-0,04621
				-0,40663	-0,31501	-0,01246
				-0,37557	-0,34504	-0,01247
				-0,38383	-0,32261	-0,04832
				-0,41371	-0,26087	-0,07770
				-0,38527	-0,29340	-0,07995
				-0,38323	-0,26099	-0,10840
				-0,35253	-0,26086	-0,13876
				-0,32338	-0,29279	-0,14020
				-0,32171	-0,26061	-0,16901
				-0,29090	-0,26036	-0,19927
				-0,33558	-0,33558	-0,09145
				-0,29175	-0,29175	-0,16961
-0,35335	-0,35335	-0,04853				
-0,27050	-0,27050	-0,20942				
-0,32488	-0,32488	-0,11131				
-0,30272	-0,30272	-0,15008				
-0,35881	-0,35881	-0,02480				
-0,26021	-0,26021	-0,22966				

TABELA 3 – Tabela contendo todos os parâmetros das Schwarzitas: P8-0, P8-1 e P8-3 na célula primitiva. As estruturas possuem simetria de célula BCC (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$) e pertencem ao grupo espacial $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos. Adaptado de [20].

Estrutura	Grupo Espacial	Constante de Rede (a, b, c) (Å)	Número de Átomos	x	y	z
P8-0	BCC (229)	6,779	24	0,586750	0,586750	0,360960
P8-1	$Im\bar{3}m$ $a = b = c$	13,028	96	0,584810	0,765950	0,000000
P8-3	$\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$	25,132	384	0,538290	0,882810	0,000000
				0,670840	0,648720	0,881480
				0,333333	0,454120	0,692950
				0,462040	0,401840	0,641660
				0,287970	0,470050	0,708540
				0,344660	0,404930	0,700930
				0,359930	0,480020	0,659790
				0,421120	0,481110	0,600930
				0,421680	0,421680	0,660860
0,461100	0,461100	0,580980				
				0,393690	0,393690	0,692000
				0,480220	0,480220	0,540180

TABELA 4 – Tabela contendo todos os parâmetros da Schwarzita P8-7 na célula primitiva. A estrutura possui simetria de célula BCC (constante de rede $a = b = c$ e ângulos dos vetores de rede $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$) e pertencem ao grupo espacial $Im\bar{3}m$. O conjunto (x,y,z) são as coordenadas fracionárias dos átomos. Adaptado de [20].

Estrutura	Grupo Espacial	Constante de Rede (a, b, c) (Å)	Número de Átomos	x	y	z
P8-7	Cúbica (229) $Im\bar{3}m$ $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 109,47^\circ$	49,298	1536	0,339020	0,461430	0,705330
				0,465320	0,404080	0,648300
				0,292060	0,476130	0,720090
				0,353180	0,414290	0,717990
				0,360740	0,483120	0,666160
				0,420840	0,481950	0,604070
				0,406200	0,436860	0,680880
				0,361990	0,453930	0,697880
				0,328510	0,481640	0,695230
				0,322720	0,445110	0,718790
				0,480810	0,450260	0,572430
				0,482930	0,391210	0,635500
				0,455350	0,424730	0,638420
				0,456380	0,395080	0,669880
				0,424610	0,393960	0,699130
				0,269220	0,484470	0,728350
				0,297570	0,450540	0,723310
				0,306350	0,489850	0,703780
				0,327470	0,419090	0,721640
				0,357510	0,388040	0,720610
				0,370930	0,432150	0,706440
				0,338570	0,491410	0,674580
				0,373350	0,465220	0,678670
				0,369390	0,491630	0,644220
				0,399620	0,491290	0,613390
				0,432990	0,463580	0,616170
				0,429620	0,490720	0,582320
				0,459630	0,490170	0,551260
				0,427030	0,427030	0,671160
				0,461360	0,461360	0,583333
				0,401880	0,401880	0,706700
				0,479920	0,479920	0,541000
0,436190	0,436190	0,649760				
0,452800	0,452800	0,605440				
0,383610	0,383610	0,717620				
0,489870	0,489870	0,520420				

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O DFT é uma teoria que se tornou muito popular nos anos 70 com a introdução dos métodos de simulação computacional em mecânica quântica. Este método consiste em resolver a equação de Schrödinger para um problema de muitos corpos. Para isso, a energia é escrita

como sendo um funcional da densidade de elétrons do sistema. A energia do estado fundamental é encontrada quando aplicamos os teoremas de Hohenberg-Kohn no processo de minimização deste funcional [58]. A aplicação destes teoremas nos leva a equação de Kohn-Sham que corresponde à equação de Schrödinger do sistema [58].

Assim, partimos da ideia de resolver a equação de Schrödinger para um conjunto de átomos. Como a energia cinética proveniente do movimento dos átomos possui uma baixa contribuição para a energia total do sistema e uma baixa responsividade às mudanças em seus arredores ou à efeitos externos (se comparado com os elétrons), podemos desprezá-la (aproximação de *Born-Oppenheimer*) [58]. Assim, mantendo os núcleos fixos, estamos buscando a configuração que resulta no estado de menor energia (ou estado fundamental) proveniente de um conjunto de elétrons [58].

Sendo H o operador Hamiltoniano, podemos escrever a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo como sendo $H\psi = E\psi$, onde ψ representa os autoestados de H . Sendo assim, para cada valor de ψ temos um autovalor de energia E_n associado. Cada solução ψ_n está associada a um autovalor E_n e a forma do operador H depende do sistema que estamos interessados em resolver. De forma geral, a equação de Schrödinger para um determinado arranjo de átomos pode ser escrita como [58]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{I=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{I=1}^N V(\mathbf{R}_I) + \sum_{I=1}^N \sum_{J<I}^N U(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J) \right] \psi = E\psi \quad (3.1)$$

onde m é a massa do elétron e o conjunto $(\mathbf{R}_I, \dots, \mathbf{R}_J)$ representa a posição dos íons do sistema. Nesta equação, o primeiro termo dos colchetes contém a energia cinética de cada elétron individual, o segundo termo é a energia de interação entre os elétrons e os núcleos e o último termo se refere à energia de interação entre diferentes elétrons [58]. A função de onda eletrônica ψ depende unicamente das N coordenadas espaciais $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ de cada elétron do sistema [58].

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é baseada na ideia de que podemos escrever a energia total de uma molécula como sendo um funcional da densidade dos elétrons $n(\mathbf{r})$, sendo que:

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_a \psi_a^* \psi_a \quad (3.2)$$

onde ψ_a é a função de onda eletrônica para um único elétron. O somatório do produto de todas as funções de onda eletrônicas fornece a densidade total de elétrons do sistema.

A energia que corresponde ao estado fundamental é encontrada aplicando os teoremas de Hohenberg-Kohn, são eles:

Teorema 1 *A energia do estado fundamental da Equação de Schrödinger é um funcional*

único da densidade de elétrons.

Teorema 2 *A densidade de elétrons que minimiza o funcional da energia é a verdadeira densidade de elétrons que corresponde à solução completa da equação de Schrödinger.*

O primeiro teorema afirma que existe uma relação entre a função de onda do estado fundamental e a densidade de elétrons do estado fundamental [58]. Assim, a energia do estado fundamental E pode ser expressa por um funcional $E[n(\mathbf{r})]$ onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade de elétrons [58]. Outra forma de ver o primeiro teorema é que o estado fundamental da densidade de elétrons determina exclusivamente todas as propriedades (incluindo a energia e a função de onda) do estado fundamental [58]. Isto significa que podemos resolver a equação de Schrödinger encontrando uma função de três variáveis espaciais, $n(\mathbf{r})$, ao invés de uma função de onda de $3N$ variáveis. Resolver a equação de Schrödinger significa encontrar a energia do estado fundamental [58].

Embora o primeiro teorema prove que existe um funcional da densidade de elétron que pode ser usado para resolver a equação de Schrödinger, o teorema não diz nada sobre o que a função realmente é [58]. O segundo teorema define uma propriedade importante. Se a "verdadeira" forma do funcional for conhecida, então poderíamos variar a densidade do elétron até que o funcional da energia seja minimizado, permitindo-nos encontrar a densidade de elétrons relevante [58]. Este princípio variacional é usado na prática com formas aproximadas de um funcional [58].

Sendo assim, podemos escrever a energia total de interação do sistema como sendo:

$$E = T + E_{ext} + E_{ee} + E_{II} \quad (3.3)$$

onde o primeiro termo representa a energia cinética, o segundo corresponde às interações externas e os últimos dois termos representam as energias de interação entre os elétrons e entre os íons, respectivamente.

Tomando como ponto de partida a expressão para a energia total do sistema e os teoremas de Hohenberg-Kohn, podemos escrever a energia total do sistema como sendo um funcional da densidade de elétrons $n(\mathbf{r})$:

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s + E_{ext} + E_H + E_{xc} + E_{II} \quad (3.4)$$

onde T_s representa a energia cinética dos elétrons, E_H a energia de Hartree e E_{xc} a energia de correlação ou troca [59]. A equação acima é a equação de Kohn-Sham e a minimização do funcional da energia nos dá a solução correta para o sistema. Para facilitar a notação, consideramos que $\hbar^2/m_e = 4\pi\epsilon_0 = e = 1$, o raio de Bohr está em angstrom (Å) e a energia de Hartree em eV . Assim a equação de Kohn-Sham pode ser escrita mais explicitamente da forma:

$$E[n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \right) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \int \int' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[n] + E_{II} \quad (3.5)$$

onde f_a contém a informação do estado de ocupação de uma única partícula em ψ_a com energia ε_a .

Agora minimizando a equação (3.5) a partir de uma pequena variação em torno de $n(\mathbf{r})$ obtemos:

$$E[\delta n] = E_{BS}[\delta n] + E_{coulomb}[\delta n] + E_{rep} \quad (3.6)$$

onde o primeiro termo corresponde à energia da estrutura de banda e é dado por:

$$E_{BS}[\delta n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | H[n_0] | \psi_a \rangle \quad (3.7)$$

o segundo termo é a energia de flutuação de carga que é composto por um termo de interação coulombiana e um termo de energia de correlação ou troca:

$$E_{coulomb}[\delta n] = \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' \quad (3.8)$$

O último termo é o de energia de repulsão, devido o termo de interação entre os íons:

$$E_{rep}[\delta n] = -\frac{1}{2} \int V_H[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

Podemos dividir o funcional em duas partes: $E_{conhecido}$ e E_{XC} que contém qualquer tipo de interação ainda não conhecida. A "energia conhecida" $E_{conhecido}$ possui as seguintes contribuições:

$$E_{conhecido}[\psi_i] = \frac{-\hbar^2}{m} \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{ion} \quad (3.10)$$

A equação de Kohn-Sham consiste em uma equação auto-consistente onde queremos encontrar a densidade de elétrons que minimize a energia do sistema [59]. Mas, para podermos resolver esta equação precisamos saber o valor da densidade de elétrons. Sendo assim, o seguinte algoritmo é usado para resolver esse problema:

1. É dado um chute inicial na densidade de elétrons $n(\mathbf{r})$.
2. A equação de Kohn-Sham é resolvida a partir de $n(\mathbf{r})$ e assim obtemos a função de onda para um único elétron: ψ_a .
3. A partir de ψ_a podemos calcular um novo valor para $n_{novo}(\mathbf{r}) = 2 \sum_a \psi_a^* \psi_a$.

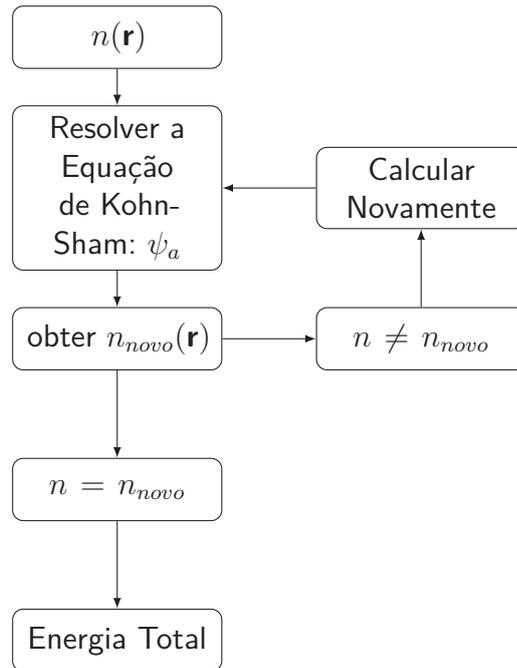


FIGURA 14 – Fluxograma mostrando os passos do método DFT.

4. caso $n(\mathbf{r}) = n_{novo}(\mathbf{r})$, então esta densidade corresponde ao estado fundamental e pode ser usada para calcular a energia total. Caso contrário, a equação de Kohn-Sham precisa ser calculada novamente usando $n_{novo}(\mathbf{r})$ como chute inicial até que a primeira condição seja satisfeita.

Assim, este método auto-consistente nos leva à solução da equação de Kohn-Sham (FIGURA 14).

3.3 MÉTODO DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADO EM *TIGHT-BINDING*

Assumindo que os elétrons estão fortemente ligados, $\psi_a(\mathbf{r})$ pode ser expandida através de uma base local mínima da forma:

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a \varphi_{\mu}(\mathbf{r}) \quad (3.11)$$

Onde agora a energia da estrutura de banda E_{BS} pode ser escrita como:

$$E_{BS} = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a H_{\mu\nu}^0 \quad (3.12)$$

onde $H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | H^0 | \varphi_{\nu} \rangle$ representa os elementos da matriz Hamiltoniana e pode ser escrita mais explicitamente da forma:

$$H_{\mu\nu}^0 = \int \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_s[n_0](\mathbf{r}) \right) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r \quad (3.13)$$

onde o primeiro termo dentro dos parênteses é referente à energia cinética de um único elétron e o segundo termo é o potencial efetivo avaliado sobre a densidade $n_0(\mathbf{r})$, que é determinada pelo número de átomos no sistema. As bases φ_μ e φ_ν dependem somente da posição dos átomos. A matriz de elementos Hamiltoniana é um dos principais parâmetros do método de *tight-binding* [59].

Outra ferramenta importante é a chamada *matriz de overlap* que demonstra como ocorre a interação entre os orbitais atômicos e pode ser escrita como [59]:

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^*(\mathbf{r})\varphi_\nu(\mathbf{r})d^3r \quad (3.14)$$

Imaginando que temos um átomo dado pela base φ_μ na posição \mathbf{R}_I situado na origem, quando colocamos um átomo vizinho próximo ao ponto \mathbf{R}_J (devido à φ_ν) há uma sobreposição de orbitais. Isto acontece devido à distância \mathbf{R}_{IJ} que corresponde à distância entre o átomo centrado na origem e seus primeiros vizinhos [59]. Na FIGURA 15 podemos observar a intersecção entre J e I que corresponde à solução da integral 3.14.

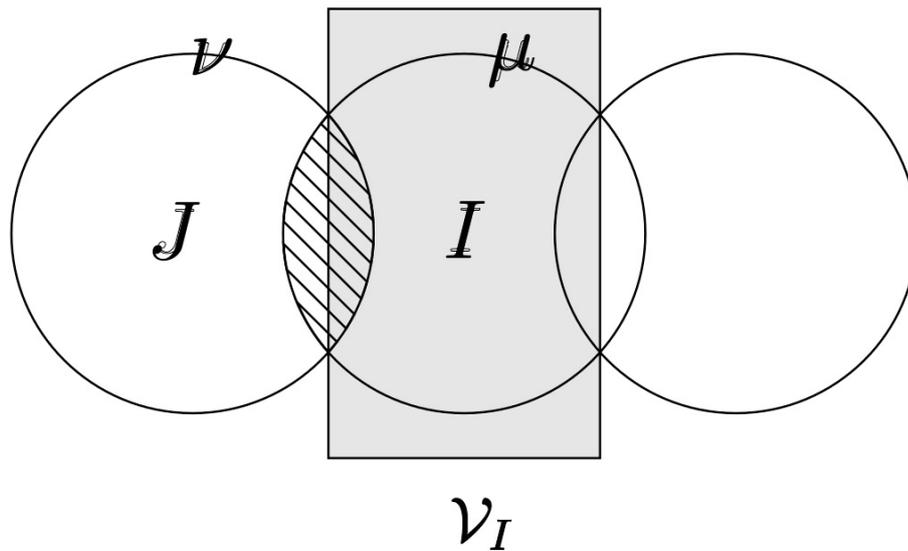


FIGURA 15 – Sobreposição de orbitais locais. A área quadrada sombreada representa o volume ν_I referente ao átomo I . Os círculos representam a extensão espacial dos orbitais $\nu \in J$ e $\mu \in I$ e a área em hachura indica a sobreposição entre os orbitais. Figura adaptada de [59].

Agora, desde que os orbitais que pertencem ao mesmo átomo sejam ortonormais, podemos calcular o número total de elétrons no átomo I da seguinte forma:

$$q_I = \sum_a f_a \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} \frac{1}{2} (c_\mu^{a*} c_\nu^a + c.c.) S_{\mu\nu} \quad (3.15)$$

e então podemos escrever a energia total como sendo:

$$E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_\mu^{a*} c_\nu^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}) \quad (3.16)$$

onde a energia total é escrita em termos da aproximação da população de Mulliken $\Delta q_I = q_I - q_I^0$ sendo q_I^0 o número de elétrons de valência para o átomo neutro [59]. O primeiro termo desta equação corresponde à energia da estrutura de banda, o segundo termo é a energia eletrostática e o último termo o potencial de repulsão. Através da minimização da energia total pela variação $\delta(E - \sum_a \varepsilon \langle \psi_a | \psi_a \rangle)$ obtemos a equação de Kohn-Sham para o método do DFTB:

$$\sum_{\nu} c_{\nu}^a (H_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) = 0 \quad (3.17)$$

E desde que $\mu \in I$ e $\nu \in J$, $H_{\mu\nu}$ é dado por:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu} \quad (3.18)$$

onde:

$$h_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2}(\epsilon_I + \epsilon_J) \quad (3.19)$$

$$\epsilon_I = \sum_K \gamma_{IK} \Delta q_K \quad (3.20)$$

e representa o potencial eletrostático no átomo I devido a uma flutuação de cargas.

Assim como no DFT, o DFTB também é resolvido através de um método auto-consistente, onde agora precisamos dar um chute inicial de Δq_I e assim obter $h_{\mu\nu}^1$ e $H_{\mu\nu}$. A partir deste resultado, obtemos um novo valor para os coeficientes c_{μ}^a e um novo Δq_I (FIGURA 16). Se o valor obtido na expressão da energia total devido a população de Mulliken for menor do que a obtida com o chute inicial, esta representa a energia fundamental correta para o sistema [59].

3.3.1 Densidade de Estados

O espectro completo de energia é dado pela densidade de estados (DOS) e pode ser escrito como:

$$DOS(\varepsilon) = \sum_a \delta^{\sigma}(\varepsilon - \varepsilon_a) \quad (3.21)$$

onde $\delta^{\sigma}(\varepsilon)$ pode ser dado por uma função (por exemplo, a função delta ou gaussiana que depende de um parâmetro σ). A densidade de estados pode carregar tanto a informação espacial que é chamada de densidade local de estados (LDOS, em inglês) [59]:

$$LDOS(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_a \delta^{\sigma}(\varepsilon - \varepsilon_a) |\psi_a(\mathbf{r})|^2 \quad (3.22)$$

quanto as informações sobre a densidade parcial de estados (PDOS, em inglês) que representa a projeção da densidade de estados sobre componentes do momento angular [59]:

$$PDOS(\varepsilon, l) = \sum_a \delta^{\sigma}(\varepsilon - \varepsilon_a) \sum_I q_{I,a}^l \quad (3.23)$$

$$\sum_l PDOS(\varepsilon, l) = DOS(\varepsilon) \quad (3.24)$$

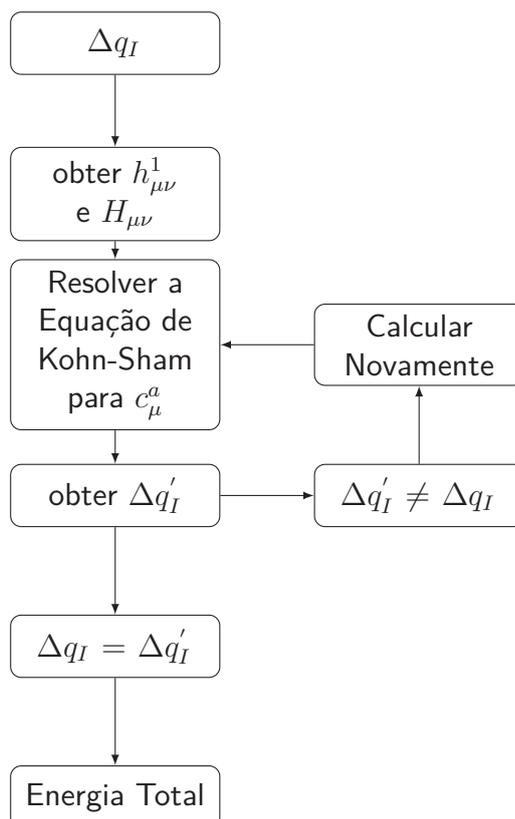


FIGURA 16 – Fluxograma mostrando os passos do método DFTB.

3.4 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

Os cálculos e as análises foram feitos a partir de versões computacionais das teorias de DFT (CASTEP [60]) e DFTB (DFTB+ [61, 57]). A medida que o número de átomos das estruturas aumenta, o tempo de processamento computacional aumenta de forma quase exponencial [57]. Devido a essa limitação computacional, o DFTB+ foi escolhido para realizar os cálculos das estruturas maiores, pois a incorporação de uma Hamiltoniana do tipo *tight-binding* faz com que os cálculos ocorram de forma muito mais rápida. Como o DFTB é um método relativamente novo e pouco conhecido, é de grande importância comparar seus resultados com cálculos via DFT.

A otimização ocorre de forma que pequenas forças são aplicadas sobre os átomos individualmente e também sobre as constantes de rede da caixa. Essas forças fazem com que os átomos sejam levemente perturbados e assim o programa busca a configuração de equilíbrio que representa o estado de mínima energia do sistema. Assim durante a otimização das estruturas, diversos parâmetros podem ser fixados, como por exemplo: a posição dos átomos, constante de rede, ângulos entre os átomos e ângulos entre as constantes. Todos estes parâmetros puderam variar livremente sem qualquer tipo de restrição.

O CASTEP calcula automaticamente o parâmetro de pseudopotencial necessário para que o programa identifique os valores das energias de ligação entre os átomos. No caso do DFTB+, essa informação está inserida dentro do arquivo chamado de *Slater-Koster*. Os arquivos

TABELA 5 – Tabela Contendo os pontos-k utilizados na otimização das estruturas para as células convencionais e primitivas para os cálculos de DFT e DFTB+.

Estrutura	Célula	Pontos-k CASTEP	Pontos-k DFTB+
P8-0	Convencional	24x24x24	24x24x24
	Primitiva	24x24x24	24x24x24
P81	Convencional	8x8x8	16x16x16
	Primitiva	12x12x12	24x24x24
P8-3	Convencional		4x4x4
	Primitiva	2x2x2	8x8x8
P8-7	Convencional		2x2x2
	Primitiva		4x4x4

de *Slater-Koster* são pré-calculados via métodos de DFT e estão disponíveis gratuitamente dentro do repositório do programa que pode ser acessado em [62]. Para os cálculos desse estudo, utilizamos o pacote *mio-1-1* que contém os valores das ligações entre átomos de carbono (C-C).

Os pontos-k utilizados para a otimização de cada estrutura podem ser vistos na tabela 5. Esses pontos-k formam uma grade que varre todo o sistema e quanto maior o número de pontos, melhor é a qualidade dos resultados. É importante notar que a otimização das geometrias não foi possível para as estruturas via DFT com maior número de átomos. Estas estruturas necessitam de uma demanda de memória *ram* muito grande, mesmo com baixíssimo número de pontos. Neste ponto o DFTB+ se torna uma ferramenta muito útil por tornar possível o estudo destas estruturas.

As estruturas na célula convencional foram geradas utilizando o *VESTA* a partir dos dados das tabelas 1 e 2. Podemos aplicar a matriz de transformação M sobre as estruturas para obter a célula primitiva, que é necessária para as simulações que envolvem um grande número de átomos. Os dados da célula primitiva estão nas tabelas 3 e 4.

$$M = \begin{pmatrix} -0.5 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & -0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.5 & -0.5 \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Para a célula primitiva, consideramos a 1ª zona de Brillouin de célula cúbica de corpo centrado (BCC) e utilizamos os caminhos de alta simetria (FIGURA 17 à esquerda) com os pontos de alta simetria k seguindo o caminho: $\Gamma \rightarrow H \rightarrow N \rightarrow P \rightarrow \Gamma \rightarrow N$ e para a célula convencional $X \rightarrow R \rightarrow M \rightarrow \Gamma \rightarrow R$ que representa a 1ª zona de Brillouin de uma célula cúbica simples (FIGURA 17 à direita). O valor de cada ponto pode ser visto nas TABELAS 6 e 7 [63].

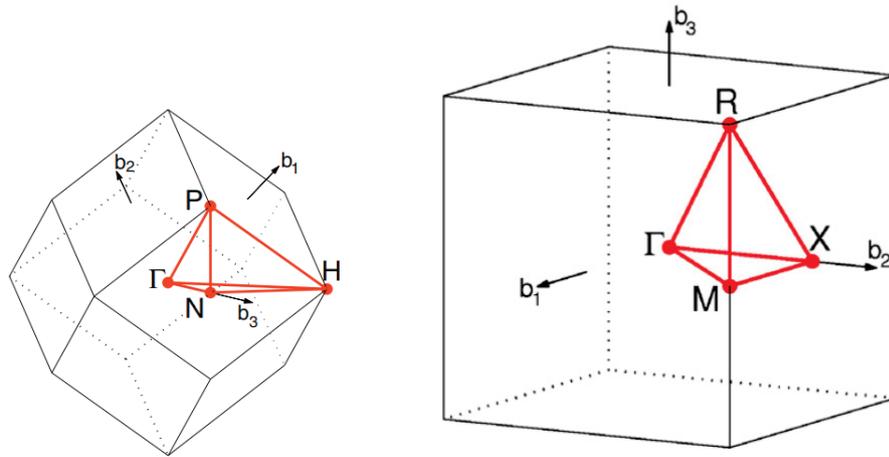


FIGURA 17 – Esquema de Caminhos de alta simetria da 1ª zona de Brillouin para uma rede cúbica simples (à esquerda) e BCC (à direita). Figura adaptada de [63]

TABELA 6 – Pontos k da 1ª zona de Brillouin para a célula primitiva (BCC). Adaptado de [63]

Pontos de Simetria	(k_x, k_y, k_z)
Γ	(0,0,0)
H	(1/2,-1/2,1/2)
N	(0,0,1/2)
P	(1/4,1/4,1/4)

TABELA 7 – Pontos k da 1ª zona de Brillouin para a célula convencional (Cúbica Simples). Adaptado de [63]

Pontos de Simetria	(k_x, k_y, k_z)
Γ	(0,0,0)
X	(1/2,0,0)
R	(1/2,1/2,1/2)
M	(1/2,1/2,0)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTABILIDADE ESTRUTURAL INDEPENDENTE DA TEMPERATURA

A estabilidade estrutural das Schwarzitas da família P foi obtida através de um processo de minimização de energia e sem levar em conta os efeitos da temperatura externa. Pequenas variações na posição dos átomos (e como consequência no ângulo entre as ligações) e a variação da constante de rede a , permitem que o CASTEP e o DFTB+ encontrem a energia do estado fundamental correta (estado de menor energia). Sempre que a otimização ocorre sem que haja a quebra de simetria e que a geometria seja preservada, podemos considerar que os sistemas em questão são energeticamente estáveis. Variamos o conjunto de pontos (*Monkhorst Pack*), que formam uma grade, descrevendo todo o espaço. Esta grade é associada a uma densidade de pontos no espaço k . Quanto maior essa densidade de pontos, melhor é a descrição do espaço e, como os métodos utilizados são aproximativos, maior é a proximidade dos resultados com os valores reais.

Neste ponto, a diferença entre os métodos propostos se torna clara. O DFT, por ser um método mais próximo matematicamente da realidade, demanda uma quantidade relativamente grande de tempo e recurso computacional. Como os sistemas são muito grandes em relação ao número de átomos, o número de pontos *Monkhorst Pack* possíveis com os recursos computacionais são muito baixos e oferecem uma descrição baixa do espaço (no caso da P8-7 não foi possível calcular via DFT). Sendo assim, os cálculos posteriores para a densidade de estados e energias de banda com a finalidade de comparação entre o DFT e o DFTB+ foram feitos somente para os casos da P8-0 e P8-1 (que também são encontrados na literatura).

Na FIGURA 18 é possível observar a diferença percentual da energia obtida para os cálculos de otimização em relação ao conjunto de pontos k para a minimização via CASTEP. Os valores referentes a otimização para o caso DFTB+ podem ser vistos na FIGURA 19. Nestes gráficos, o ponto zero no eixo x representa a energia da estrutura (célula convencional à direita e primitiva à esquerda) antes da otimização.

Após a otimização final, utilizando o maior número k para o caso DFT, houve uma pequena mudança nos valores das constantes de rede a em comparação com as tabelas 1 e 3. Estas pequenas mudanças são: $a = 6,766 \text{ \AA}$ para Schwarzita P8-0 primitiva, $a = 7,783 \text{ \AA}$ para P8-0 convencional, $a = 13,403 \text{ \AA}$ para P8-1 primitiva e $a = 15,473 \text{ \AA}$ para P8-1 convencional. Em comparação com os resultados obtidos para o DFTB+, os valores se mostraram bastante semelhantes, sendo eles: $a = 6,779 \text{ \AA}$ para P8-0 primitiva, $a = 7,7828 \text{ \AA}$ para P8-1 primitiva, $a = 13,0276 \text{ \AA}$ para P8-1 primitiva $a = 15,043 \text{ \AA}$ para P8-0 primitiva. Os ângulos da rede também foram variados, e assim tivemos que: $\alpha = 109,471^\circ$ para a célula primitiva da P8-0,

$\alpha = 90^\circ$ para a célula convencional da P8-0, $\alpha = 109,507^\circ$ para a célula convencional da P8-1 e $\alpha = 90^\circ$ para a célula convencional para os cálculos via CASTEP. Para os cálculos via DFTB+ os ângulos se mantiveram os mesmos das tabelas 1 e 3. Além disso, a distância d entre os átomos de carbono para a P8-0 via CASTEP demonstraram valores entre $d = 0,140nm$ e $0,153nm$. O segundo valor representa a distância dos átomos mais próximos do centro da região grafênica e, os demais valores, correspondem às ligações dos átomos nas regiões rugosas. Para o caso DFTB+, as variações ocorreram entre $d = 0,146$ e $d = 0,153$. Estes valores estão de acordo com a distância entre as ligações entre os átomos de carbono do grafeno [1].

Não foi possível realizar os cálculos utilizando o método DFT para as estruturas P8-3 e P8-7. Para o caso da P8-3, a otimização da estrutura requer uma quantidade relativamente grande de tempo, enquanto que a P8-7 demanda recursos de memória *ram* muito maiores do que possuímos para os cálculos. Sendo assim, como o método DFTB+ apresentou valores semelhantes ao CASTEP durante as otimizações, o cálculo das otimizações e das estruturas de banda foram realizados inteiramente via DFTB+.

Mesmo com as aproximações feitas pelo DFTB+ encontramos problemas para otimizar a estrutura P8-7 devido ao elevado número de átomos. Além disso, foi necessário realizar a conversão através da matriz M da célula convencional para a célula primitiva (FIGURA 20) a fim de obter uma melhor otimização da estrutura e obter uma melhor otimização para o caso da P8-1, P8-3 e P8-7. Apesar da célula convencional demonstrar melhor as simetrias e geometria das estruturas, a célula primitiva permite que possamos estudar o mesmo sistema com um menor número de átomos e assim, necessitamos de menor tempo e recurso computacional. A conversão para a célula primitiva tornou possível que a otimização ocorra para uma densidade de pontos muito maior. Como abordado anteriormente, a célula primitiva é capaz de conservar as propriedades eletrônicas de nossas estruturas. Além disto as células primitivas nos revelam como ocorre o gap entre as bandas.

4.2 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS: DOS E BANDAS DE ENERGIA

Estudos sobre o grafeno demonstram que existe um comportamento linear das densidades de estado e das bandas de energia nos arredores da energia de Fermi [2, 1]. Este comportamento é confirmado quando olhamos para as bandas de energia (entre a energia de valência e a de condução) onde surge uma dispersão linear no ponto \mathbf{K} (FIGURA 9) [2, 1]. Quando olhamos para esta dispersão em uma representação tridimensional, vemos que ela possui um formato de cone e por isso este fenômeno é chamado de cone de Dirac [2, 1]. Dentro desta região os elétrons livres possuem energia proporcional ao momento p ($E \propto p$), ao invés de uma dispersão quadrática ($E \propto p^2$) típica de partículas livres [2, 1]. Esta propriedade especial do grafeno é responsável por diversos fenômenos únicos e também pelo transporte eletrônico deste sistema [2, 1].

Utilizando o método DFTB, a densidade total de estados *DOS* foi obtida para cada

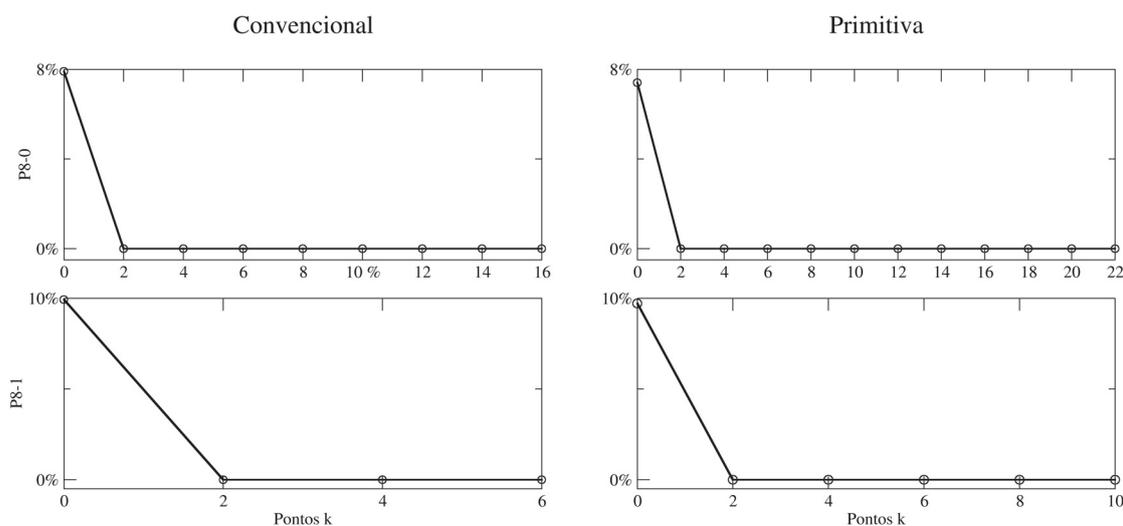


FIGURA 18 – Otimização das estruturas via CASTEP. No eixo y está representada a diferença percentual entre a energia da estrutura otimizada e não otimizada. No eixo x está representado os pontos k necessários para a convergência da energia. O ponto 0 representa a geometria não otimizada.

estrutura (FIGURA 21, linha preta), assim como a contribuição parcial $PDOS$ dos orbitais s (FIGURA 21, linha azul) e p (FIGURA 21, linha vermelha). Para a estrutura P8-0, observamos uma população de estados diferente de zero em torno do nível de Fermi, o que indica um comportamento metálico ou de semimetal. Para as demais estruturas a densidade de estados vai a zero, o que significa que estas estruturas possuem um comportamento típico de semicondutores. Além disso, pode ser observado que são os orbitais p que contribuem para a transição eletrônica. Isso é esperado, pois esses orbitais são os responsáveis pela estabilidade energética destas estruturas [2, 1, 19].

Para as bandas de energia podemos observar que a estrutura P8-0 (FIGURA 22) se comporta como um semimetal, uma vez que as bandas de valência e condução possuem uma energia de gap $E_{gap} = 0$, no nível de Fermi, entre os caminhos $M \rightarrow \Gamma$ na célula convencional e $\Gamma \rightarrow H$ e $\Gamma \rightarrow N$ na célula primitiva. Os valores dos pontos da 1ª zona de Brillouin podem ser conferidos na TABELA 6 para a célula primitiva e na TABELA 7 para a convencional. O surgimento de uma dispersão linear nesses caminhos indica que os elétrons devem possuir comportamento semelhante aos elétrons de Dirac. O surgimento desses elétrons, que estão diretamente ligados aos cones de Dirac, sugerem que nesta região de dispersão a velocidade de grupo do elétron deve ser da ordem de fenômenos relativísticos, como ocorre para o grafeno. Como nesta região a velocidade é muito alta, isso faz com que a massa desses elétrons de Fermi sejam muito baixa e, como consequência, a energia necessária para o elétron pular de da banda de valência para a de condução é muito baixa (0 eV neste caso). Este mesmo fenômeno é observado para o caso do grafeno (FIGURA 28) [2, 1, 35, 21, 37].

A FIGURA 24 representa os resultados obtidos via DFTB+. É possível notar que

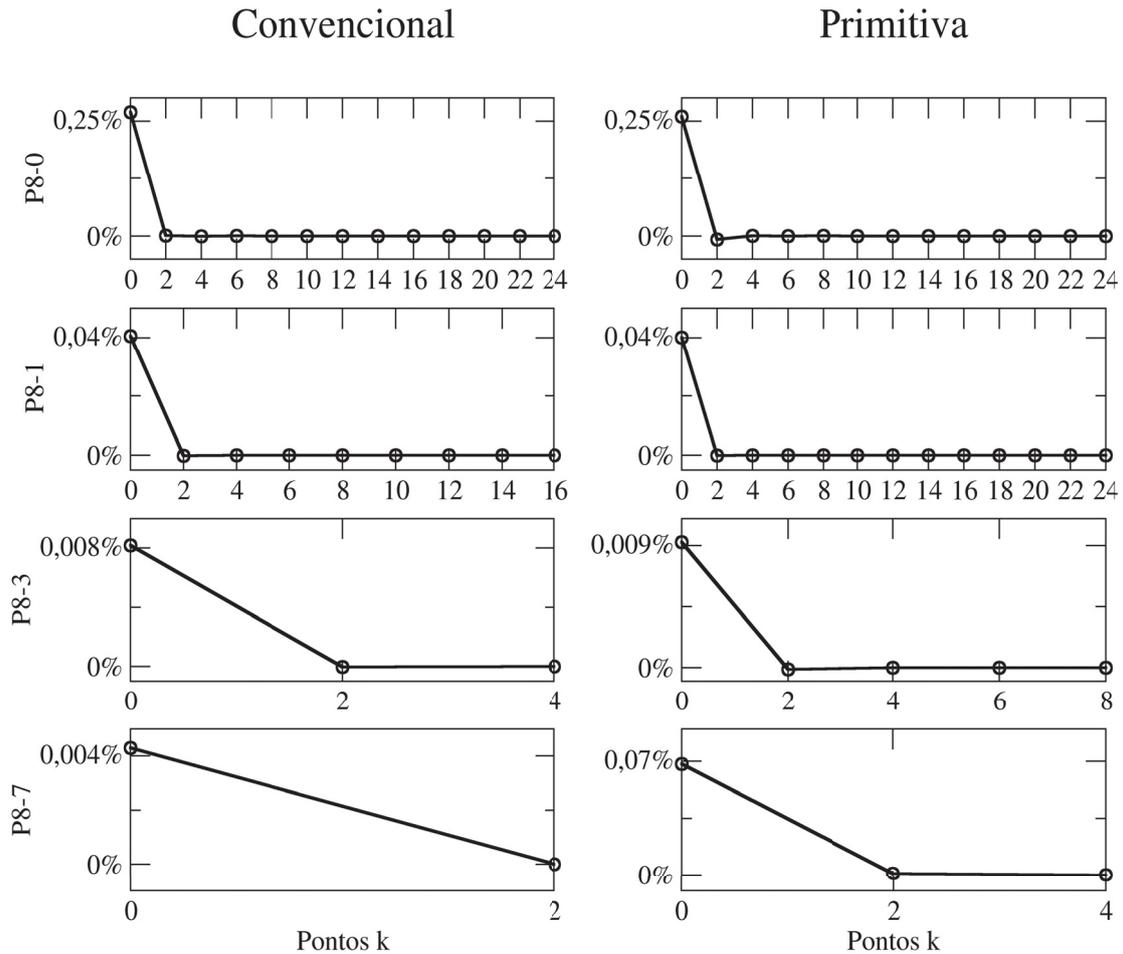


FIGURA 19 – Otimização das estruturas via DFTB+. No eixo y está representada a diferença percentual entre a energia da estrutura otimizada e não otimizada. No eixo x está representado os pontos k necessários para a convergência da energia. O ponto 0 representa a geometria não otimizada.

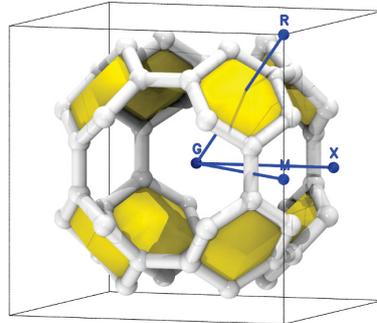
o método DFTB é capaz de apresentar resultados muito semelhantes ao DFT. A estrutura de banda em ambos os casos são quase idênticas, com a única diferença que nos cálculos via CASTEP as bandas, apesar de apresentarem energias muito pequenas, não se encostam totalmente. Na literatura, os cálculos utilizando modelos baseados em *tight-binding* demonstram que as bandas de valência e condução da estrutura P8-0 se tocam nos mesmos pontos de alta simetria indicados nas figuras 22 e 24 [35, 21]. Sendo assim, consideramos que a P8-0 tem comportamento de metal ou semimetal.

As demais estruturas se comportam como semicondutores com gap direto no ponto Γ e com valores: $E_{gap} = 1,2$ eV para o caso da P8-1 (FIGURA 23 e FIGURA 25), $E_{gap} = 0,2$ eV para P8-3 (FIGURA 26) e $E_{gap} = 0,4$ eV para P8-7 (FIGURA 27) no caso das células convencionais. Para as células primitivas, ocorre uma alternância na posição do gap: H no caso da P8-1, Γ para a P8-3 e novamente H na P8-7. É importante notar que dispersão de energia no pontos de transição ocorre de forma quase plana. Isto demonstra que as estruturas P8-1, P8-3 e P8-7 não se apresentam como bons semicondutores.

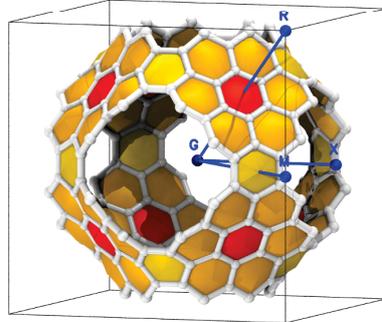
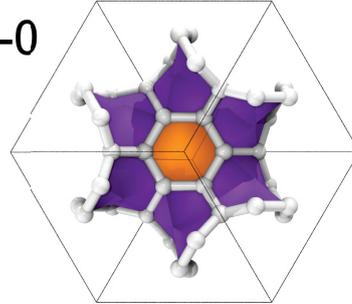
Células Unitárias

Convencional

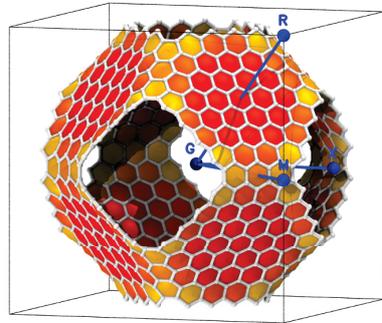
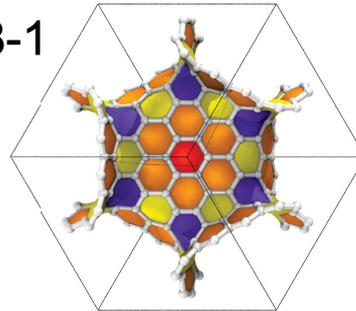
Primitiva



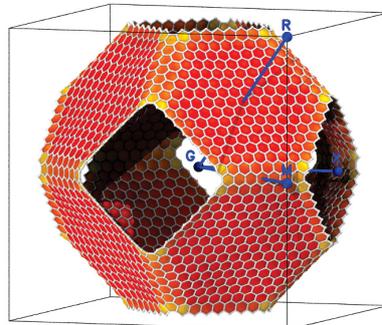
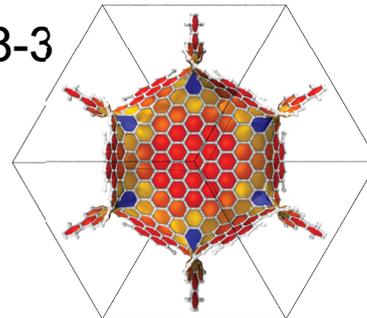
P8-0



P8-1



P8-3



P8-7

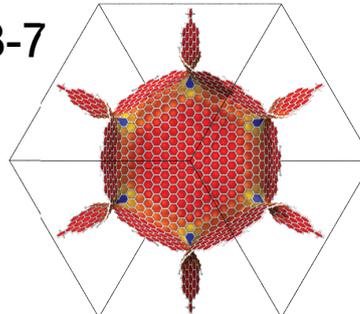


FIGURA 20 – Conversão de célula convencional para primitiva. Os octógonos estão representados em azul, enquanto que os hexágonos estão representados pelas cores vermelho e amarelo. As cores estão diretamente associadas a um gradiente de curvatura (azul é região de maior curvatura e vermelho representa uma região plana.)

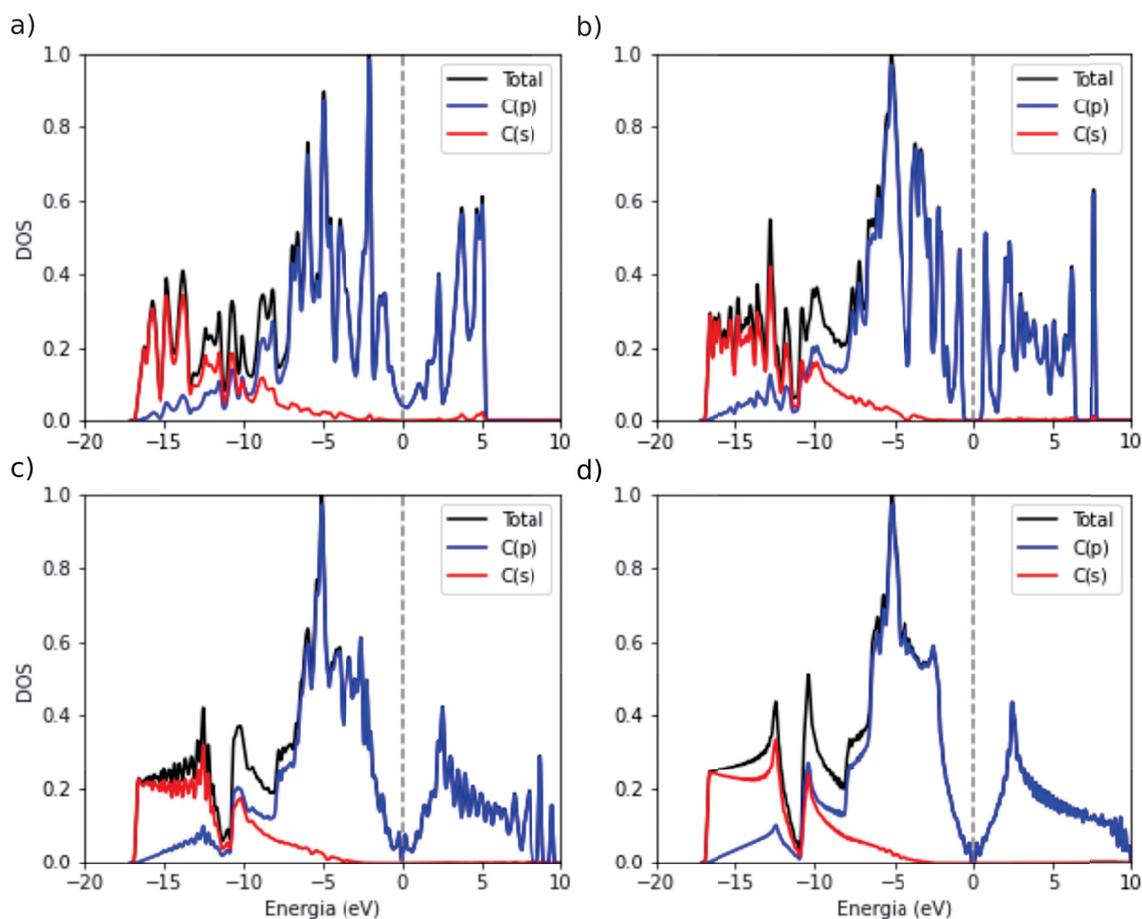


FIGURA 21 – Densidade de estados (DOS) das Schwarzitas da família P: (a) P8-0; (b) P8-1; (c) P8-3; (d) P8-7. A linha pontilhada na vertical indica a energia do nível Fermi. A linha preta representa a *DOS* total de estados, a linha azul representa a densidade parcial (*PDOS*) de estados do orbital *p* e a linha vermelha a *PDOS* do orbital *s*. É importante observar que o orbital *s* contribui somente para os estados de menor energia.

A medida que o tamanho das estruturas semicondutoras crescem (menor na P8-1 e maior na P8-7) esperávamos uma tendência de diminuição no gap de energia devido à maior influência do número de anéis hexagonais [22]. Porém, isso não foi visto para o caso da P8-7. Uma possível justificativa pode estar ligada ao fato de que o método DFTB é uma aproximação não tão sensível à uma diferença tão baixa de energia. O baixo número de pontos que descrevem a estrutura P8-7 também pode ter relação com esse comportamento.

Dividindo o valor da densidade de estados de cada estrutura pelo seu valor máximo, podemos normalizá-los e assim obter uma comparação entre cada estrutura (FIGURA 29). Na FIGURA 29 podemos observar que a medida que a porosidade (número de hexágonos de carbono) das estruturas cresce, o comportamento das densidades se aproxima cada vez mais do que é obtido para o grafeno. Apesar da densidade de estados da P8-0 (linha amarela) não possuir semelhança com o grafeno (linha preta), o surgimento dos cones de *Dirac* e o comportamento típico de semimetal, fazem com que ela tenha as propriedades eletrônicas mais próximas. As demais estruturas apresentam propriedades eletrônicas distintas do grafeno. Isto

P8-0 – Estrutura eletrônica

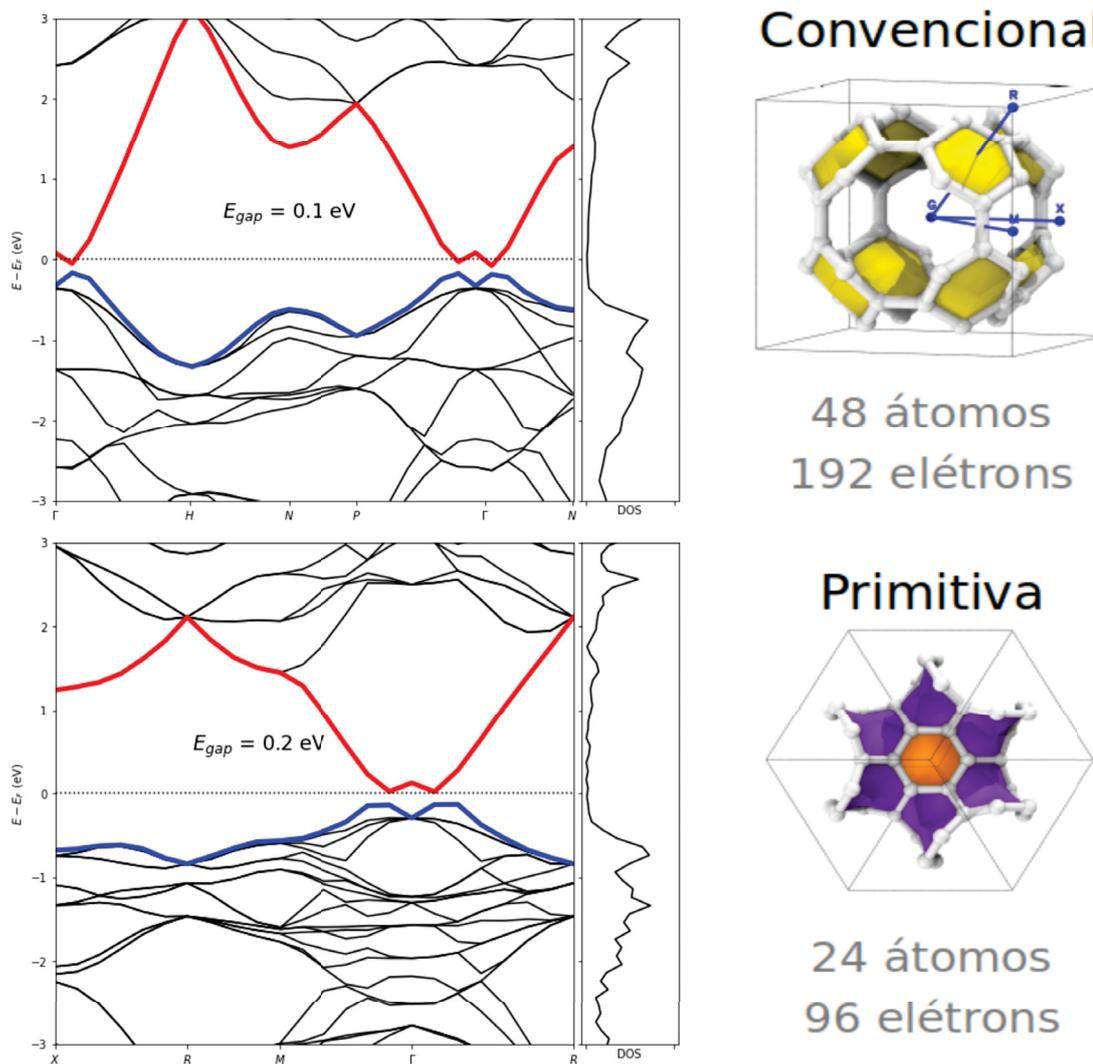


FIGURA 22 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados *DOS*) para Schwarzita P8-0, via *software* CASTEP, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 48 átomos e seus 192 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 24 átomos e 96 elétrons.

P8-1 – Estrutura eletrônica

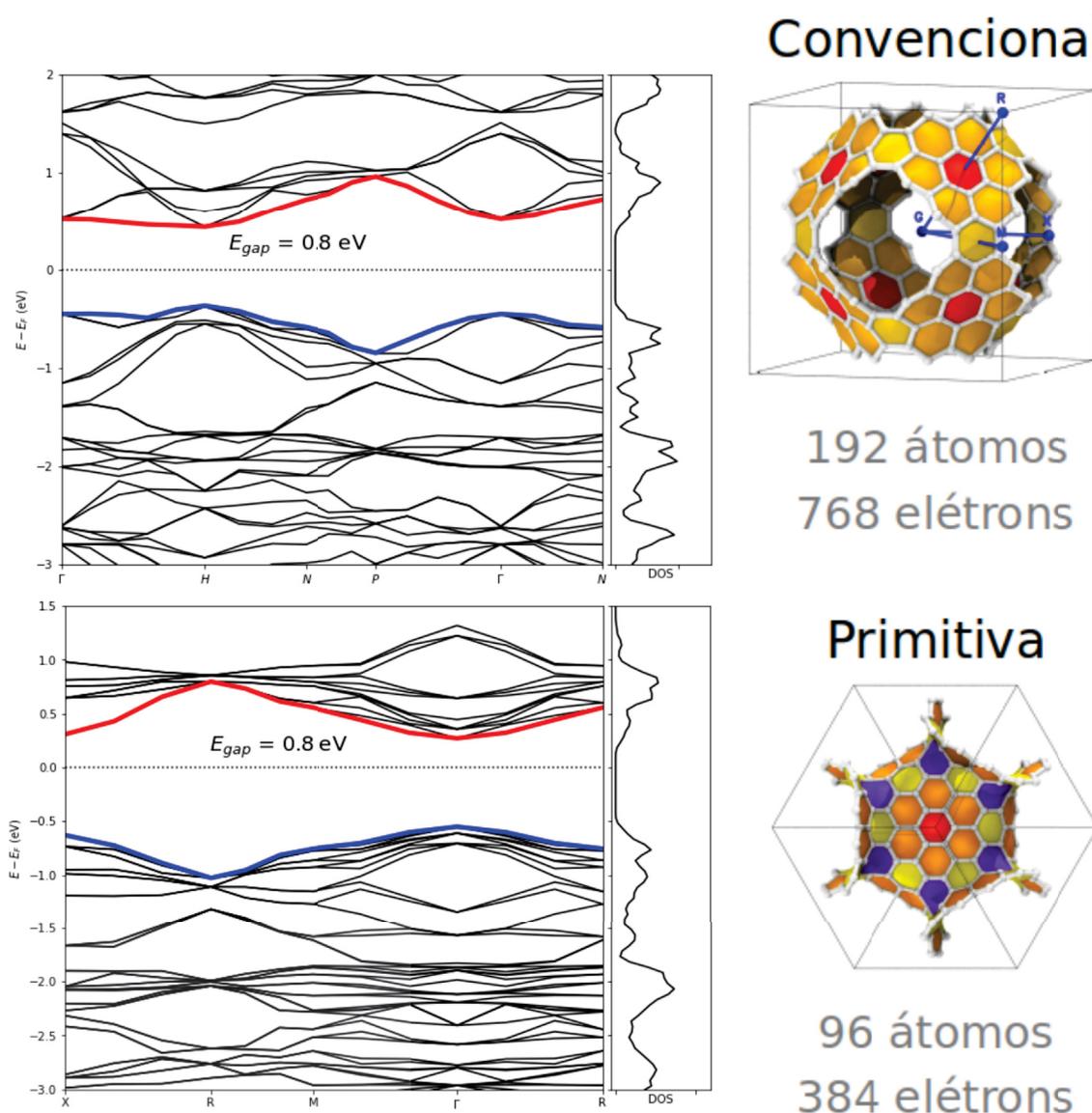


FIGURA 23 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados *DOS*) para Schwarzita P8-1, via *software* CASTEP, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 192 átomos e seus 768 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 96 átomos e 384 elétrons.

P8-0 – Estrutura eletrônica

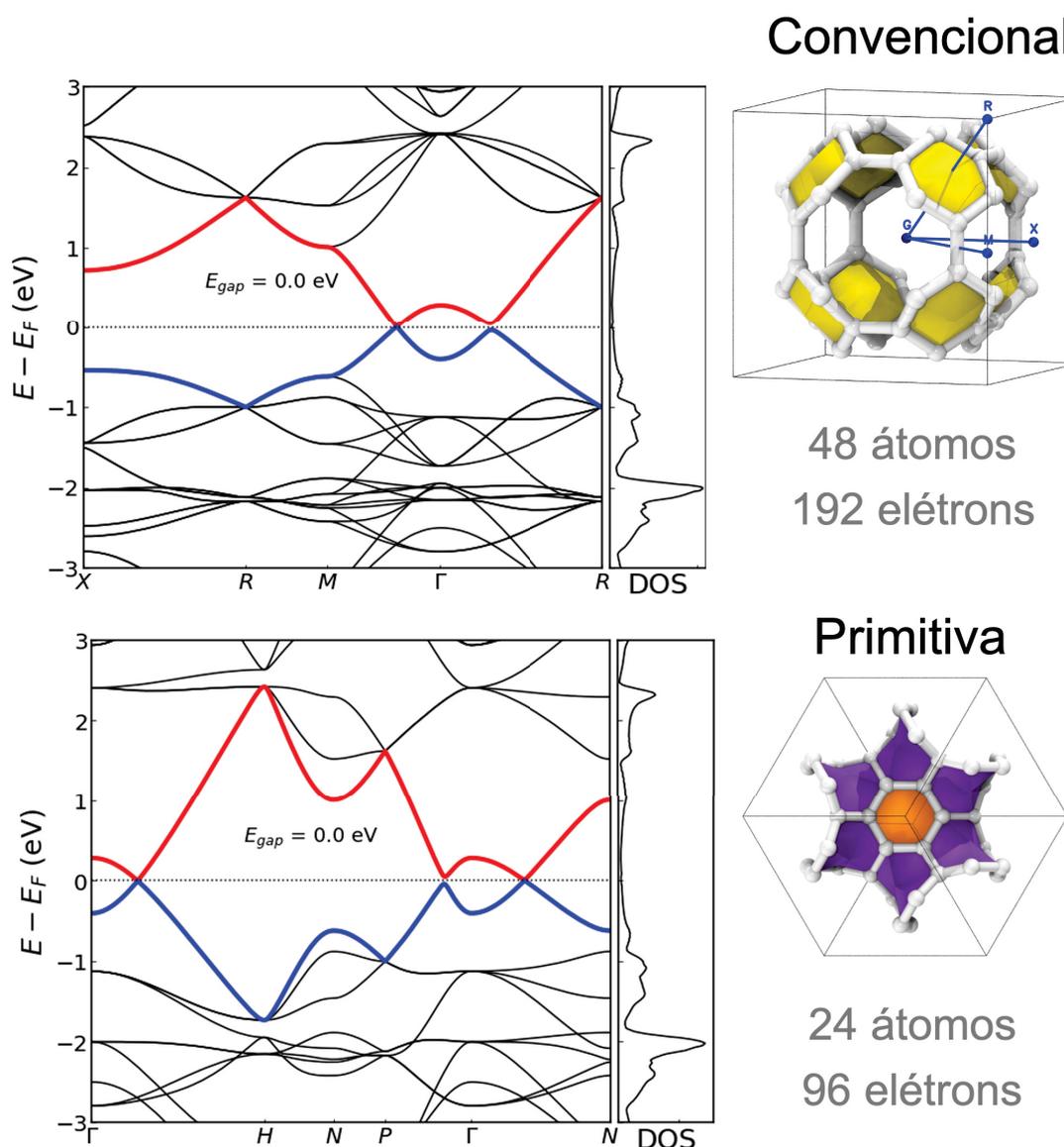


FIGURA 24 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados *DOS*) para Schwarzita P8-0, via *software* DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 48 átomos e seus 192 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 24 átomos e 96 elétrons.

P8-1 – Estrutura eletrônica

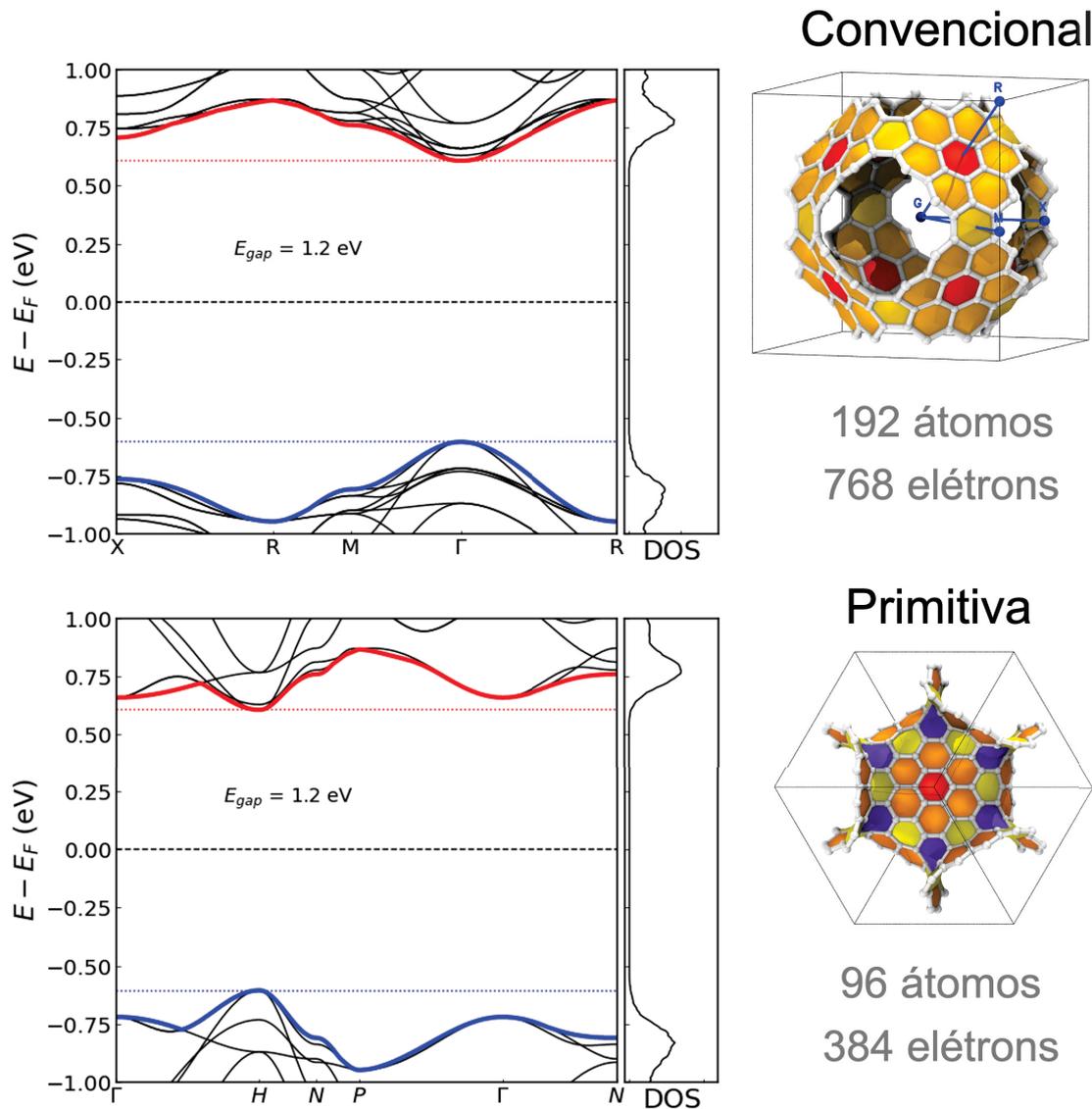


FIGURA 25 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados *DOS*) para Schwarzita P8-1, via *software* DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 192 átomos e seus 768 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 96 átomos e 384 elétrons.

P8-3 – Estrutura eletrônica

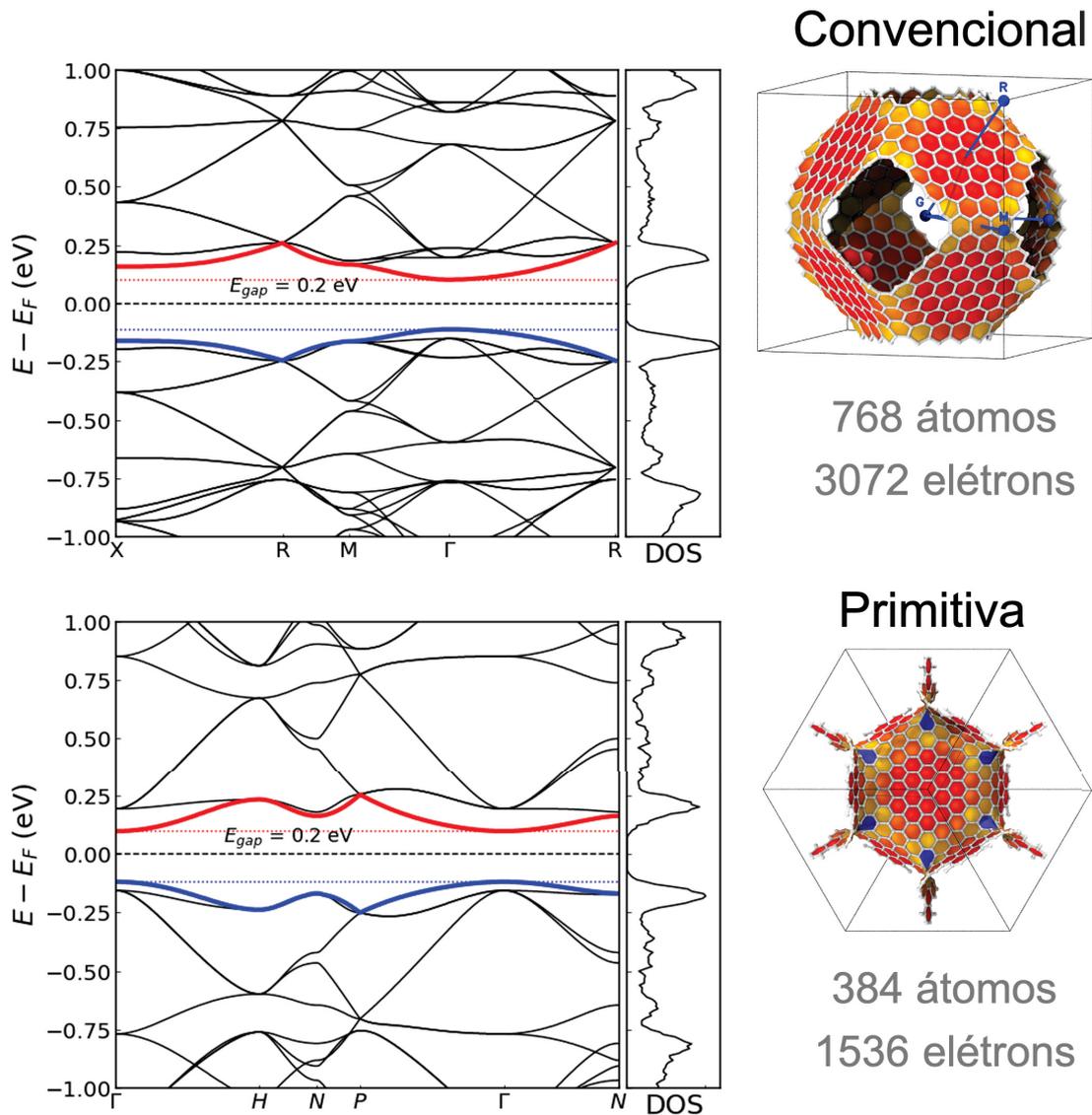


FIGURA 26 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados DOS) para Schwarzita P8-3, via *software* DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 768 átomos e seus 3072 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 384 átomos e 1536 elétrons.

P8-7 – Estrutura eletrônica

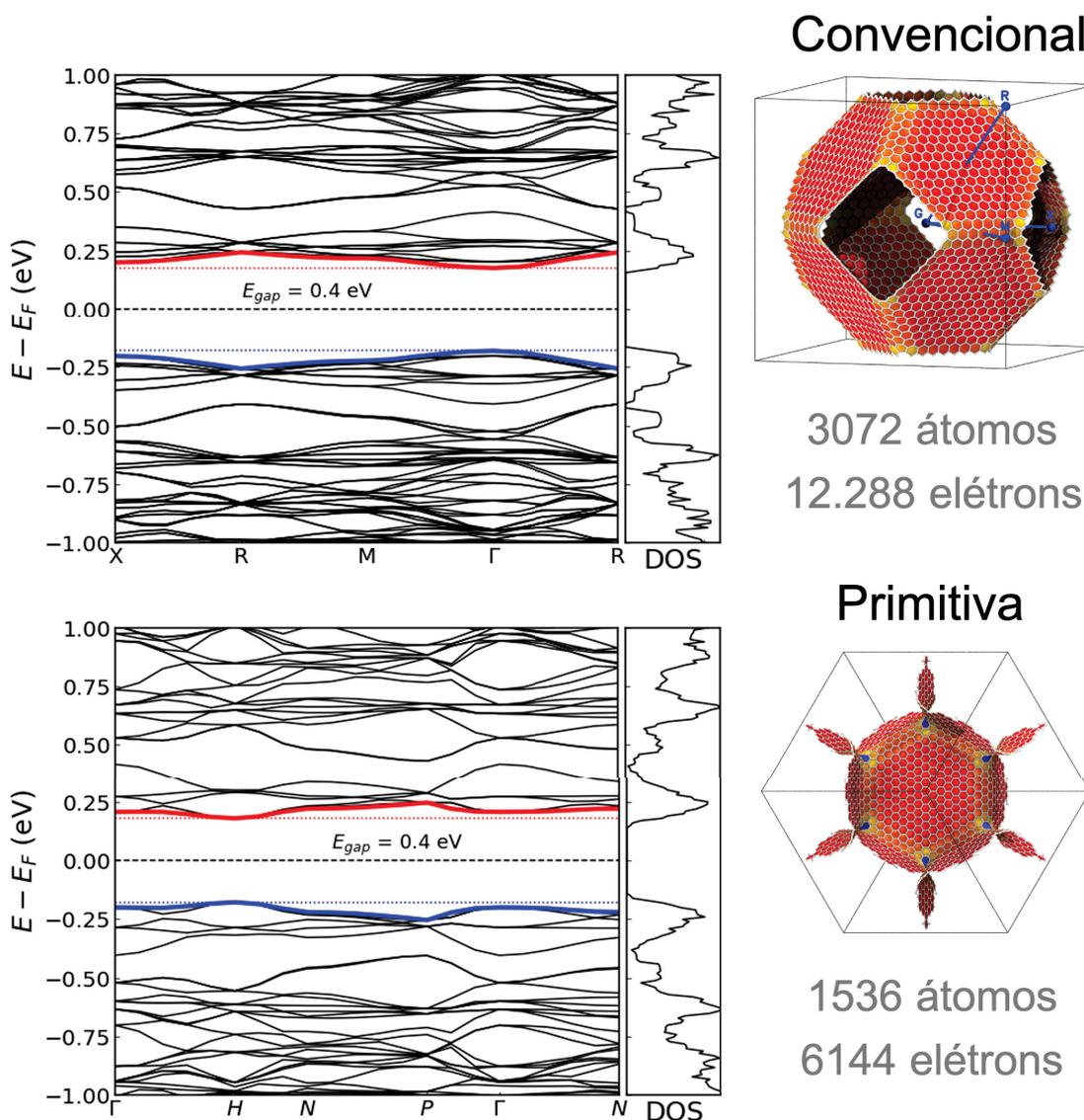


FIGURA 27 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados DOS) para Schwarzita P8-7, via *software* DFTB+, nas representações convencional e primitiva. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução. A célula convencional é constituída por 3072 átomos e seus 12.288 elétrons que participam das transições eletrônicas do sistema. Para a célula primitiva temos 1536 átomos e 6144 elétrons.

Grafeno – Estrutura eletrônica

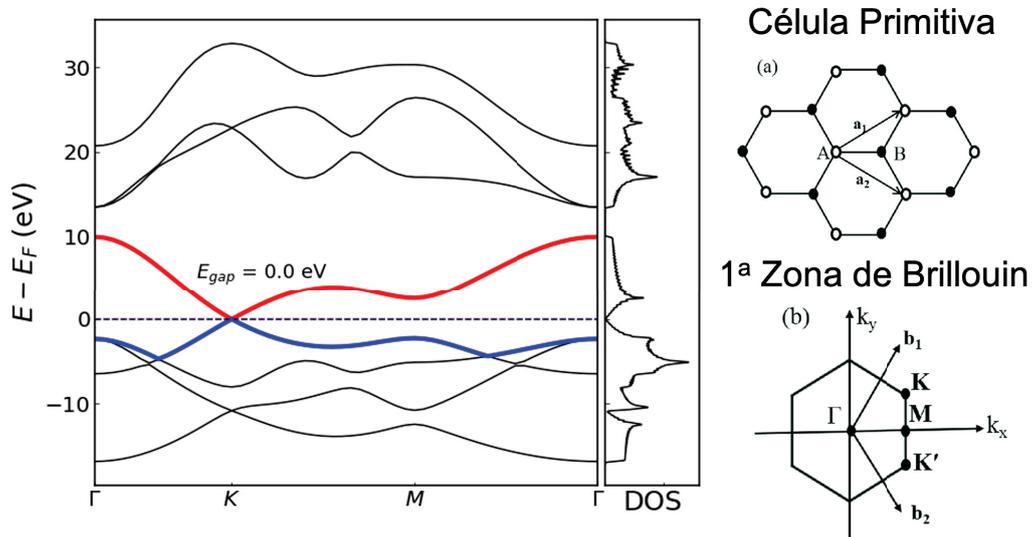


FIGURA 28 – Estrutura eletrônica (estrutura de banda e densidade de estados *DOS*) para o grafeno. A linha em azul representa a banda de valência enquanto que a linha em vermelho a banda de condução.

pode ser consequência da rugosidade causada pela curvatura das regiões hexagonais [35].

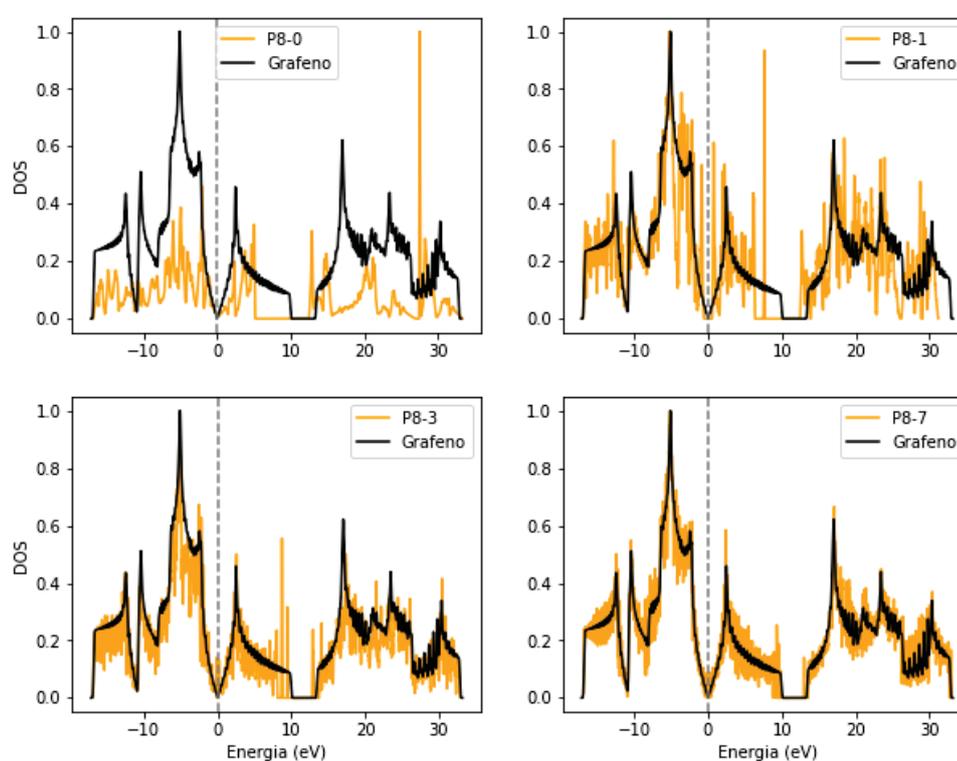


FIGURA 29 – Densidade de estados DOS das Schwarzitas P8-0, P8-1, P8-3 e P8-7 em comparação com o grafeno. As linhas pretas representam a DOS total do grafeno e as linhas amarelas as estruturas. A DOS das estruturas foram normalizadas dividindo o seu valor pelo máximo.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os estudos sobre as estruturas baseadas somente em carbono tornaram possível o surgimento de diversos alótropos. Entre eles se destacam os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno. Por possuírem propriedades físicas únicas, geraram um grande impacto na indústria de materiais e também nos estudos sobre propriedades físicas que variam de acordo com a geometria de suas estruturas. O grafeno já era conhecido há muito tempo, mas sua sintetização e o avanço no estudo de suas propriedades ocorreram somente no século XXI.

O principal método para a obtenção dos resultados foi o DFTB. Esta aproximação ao método DFT torna possível que possamos calcular as estruturas com um grande número de átomos através de parâmetros pré-calculados (por exemplo as matrizes de sobreposição (*overlap*)) e obter resultados confiáveis para sistemas cristalinos, exigindo menor tempo e recurso computacional.

Os resultados obtidos por meio de ambos os métodos foram comparados entre si e também aos que já existiam na literatura (no caso das estruturas P8-0 e P8-1). Esta comparação é importante, pois a demanda de tempo e recurso computacional está diretamente ligada ao número de átomos do sistema. Sendo assim, métodos aproximativos como o caso do DFTB foi utilizado para calcular as estruturas P8-3 e P8-7 fornecendo resultados com boa resolução. Também foi necessária a transformação de célula convencional em primitiva para a obtenção de uma melhor discretização no espaço k . A existência de resultados para a P8-0 e P8-1 serviu como ponto inicial para testar tanto o programa CASTEP quanto DFTB+.

A estabilidade estrutural destas estruturas teóricas foi colocadas à prova por meio de suas otimizações. Todos os parâmetros, como distância entre os átomos, ângulos e constante de rede, foram variados durante a otimização da estrutura. Através deste procedimento, foi possível encontrar um mínimo de energia que corresponde corretamente ao estado fundamental. Ao final da otimização, como não ocorre quebra de simetria destas estruturas e suas geometrias são preservadas, consideramos que elas são energeticamente estáveis.

Através da densidade de estados, foi possível observar que os orbitais p são os responsáveis pela transição eletrônica dos sistemas das Schwarzitas da família P. Isto é esperado devido à capacidade do carbono em criar alótropos através da hibridização de seus orbitais p . Além disso, observamos uma população de estados em torno do nível de Fermi na P8-0, o que indica um comportamento típico de semimetal. Para as demais estruturas, a densidade de estados vai a zero indicando um comportamento semicondutor.

Assim como no grafeno, os cones de Dirac também estão presentes no caso da estrutura P8-0. Esta estrutura apresenta uma $E_{gap} = 0$ eV em torno do nível de Fermi e dispersão linear de energia nos pontos Γ e H e P e N demonstram que a massa dos elétrons

nessa região é muito pequena. Nestes pontos, precisamos levar em consideração uma dispersão relativística, onde a velocidade dos elétrons são muito altas e assim a P8-0 apresenta um comportamento típico dos semimetais. As demais estruturas apresentam *gap* direto com valores: $E_{gap} = 1,2$ eV para a P8-1, $E_{gap} = 0,2$ eV para a P8-3 e $E_{gap} = 0,4$ eV para a P8-7. A E_{gap} entre as bandas de condução e valência são pequenas o suficiente para que sejam consideradas como semicondutoras. Era esperado que a medida com que as regiões grafênicas aumentassem a energia de *gap* E_{gap} diminuísse, o que não foi observado.

Por fim, quando normalizamos em relação à amplitude máxima, a densidade de estados do grafeno e das estruturas em questão, observamos que a medida com que a porosidade aumenta, mais semelhantes são as curvas em relação ao grafeno, apesar das estruturas P8-1, P8-3 e P8-7 se comportarem como semicondutoras.

Trabalhos futuros lidarão com cálculos de densidade de cargas para entender melhor como é sua distribuição sobre as estruturas. Além disto, também é necessário estudar as propriedades eletrônicas para temperaturas diferentes de zero. Através de métodos de dinâmica molecular, é possível explorar o comportamento das bandas a medida em que tensões mecânicas (cisalhamento e torção) são aplicadas sobre estas moléculas. Para um estudo mais completo sobre as propriedades físicas das Schwarzitas da família P, pretendemos explorar propriedades térmicas e óticas através da teoria de fônons.

Trabalhos recentes demonstram as propriedades eletrônicas para Schwarzitas P8-0 e P8-1 quando decoradas com nitreto de boro. Pretendemos realizar este mesmo cálculo para as estruturas P8-3 e P8-7. O cálculo de Schwarzitas decoradas com silício e germânio também são de interesse, devido à descoberta de materiais bidimensionais como o siliceno e o germaneno. Por fim, Schwarzitas de outras famílias também serão abordadas em trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS

- [1] A. H. Castro Neto et al. "The electronic properties of graphene". Em: *Reviews of Modern Physics* 81.1 (2009), pp. 109–162. ISSN: 00346861. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109. arXiv: 0709.1163 (Citado 21 vezes nas páginas 12, 13, 23–25, 44, 45).
- [2] K. S. Novoselov et al. "Electric field in atomically thin carbon films". Em: *Science* 306.5696 (2004), pp. 666–669. ISSN: 00368075. DOI: 10.1126/science.1102896 (Citado 10 vezes nas páginas 12, 13, 23, 44, 45).
- [3] P. Avouris e C. Dimitrakopoulos. "Graphene: synthesis and applications". Em: *Materials Today* 15.3 (2012), pp. 86–97. DOI: 10.1016/s1369-7021(12)70044-5 (Citado 2 vez na página 12).
- [4] P. Phillips. "Mottness". Em: *Annals of Physics* 321 (2006), pp. 1634–1650 (Citado 1 vez na página 12).
- [5] P. R. Wallace. "The Band Theory of Graphite". Em: *Physical Review* 71.9 (1946), pp. 622–634. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622> (Citado 2 vezes nas páginas 12, 24).
- [6] J. W. McClure. "Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect". Em: *Physical Review* 108.3 (1957), pp. 612–618. ISSN: 0031899X. DOI: 10.1103/PhysRev.108.612 (Citado 1 vez na página 12).
- [7] J. C. Slonczewski e P. R. Weiss. "Band structure of graphite". Em: *Physical Review* 109.2 (1958), pp. 272–279. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.272> (Citado 1 vez na página 12).
- [8] H. Rydberg et al. "Van der waals density functional for layered structures". Em: *Physical Review Letters* 91.12 (2003), pp. 1–4. ISSN: 10797114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.126402. arXiv: 0306033 [cond-mat] (Citado 3 vez na página 12).
- [9] S. Iijima. "Helical microtubules of graphitic carbon". Em: *Nature* 354 (1991), pp. 737–740 (Citado 2 vez na página 13).
- [10] W. Krätschmer et al. "Solid C60: a new form of carbon". Em: *Nature* 347.6291 (1990), pp. 354–358. ISSN: 00280836. DOI: 10.1038/347354a0 (Citado 1 vez na página 13).
- [11] H. W. Kroto et al. "C60: Buckminsterfullerene". Em: *Nature* 318 (1985), pp. 162–163. DOI: 10.1038/318162a0 (Citado 2 vez na página 13).
- [12] D. Ugarte. "Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation". Em: *Nature* 359.6397 (1992), pp. 707–709. DOI: 10.1038/359707a0 (Citado 1 vez na página 13).

- [13] D. Ugarte. "Onion-like graphitic particles". Em: *Carbon* 33.7 (1995), pp. 989–993. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00027-b (Citado 1 vez na página 13).
- [14] M. Bockrath et al. "Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes". Em: *Science* (1997), p. 275 (Citado 1 vez na página 13).
- [15] S. J. Tans, A.R.M. Verschueren e C. Dekker. "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube". Em: *Nature* 393.6680 (1998), pp. 49–52. ISSN: 00280836. DOI: 10.1038/29954 (Citado 1 vez na página 13).
- [16] Y. K. Kwon, D. Tománek e N. Iijima. "'Bucky Shuttle' Memory Device: Synthetic approach and molecular dynamics simulations". Em: *Physical Review Letters* 82.7 (1999), pp. 1470–1473. ISSN: 10797114. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.1470 (Citado 1 vez na página 13).
- [17] T. W. Ebbesen. "Carbon nanotubes". Em: *Physics Today* 49.6 (1996), pp. 26–32. ISSN: 00319228. DOI: 10.1063/1.881603 (Citado 1 vez na página 13).
- [18] B. I. Yakobson e R. E Smalley. "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes". Em: *Am. Sci.* 15 (1996), p. 324. DOI: 10.1007/3-540-39947-x_12 (Citado 1 vez na página 13).
- [19] A. L. Mackay e H. Terrones. "Diamond from graphite". Em: *Nature* 352 (1991), p. 762. DOI: 10.1038/352762a0 (Citado 4 vezes nas páginas 13, 14, 45).
- [20] H. Terrones e M. Terrones. "Curved nanostructured materials". Em: *New Journal of Physics* 5 (2003). ISSN: 13672630. DOI: 10.1088/1367-2630/5/1/126 (Citado 6 vezes nas páginas 14–16, 26, 30–33).
- [21] M. Z. Huang, W. Ching e T. Lenosky. "Electronic properties of negative-curvature periodic graphitic carbon surfaces". Em: *Phys. Rev. B* 47 (1993), pp. 1593–1606. DOI: 10.1103/physrevb.47.1593 (Citado 4 vezes nas páginas 14, 16, 45, 46).
- [22] D. C. Miller, M. Terrones e H. Terrones. "Mechanical properties of hypothetical graphene foams: Giant Schwarzites". Em: *Carbon* 96 (2016), pp. 1191–1199. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.10.040. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.040> (Citado 4 vezes nas páginas 14, 15, 48).
- [23] Efram Braun et al. "Generating carbon schwarzites via zeolite-templating". Em: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.35 (2018), E8116–E8124. ISSN: 0027-8424. DOI: 10.1073/pnas.1805062115. eprint: <https://www.pnas.org/content/115/35/E8116.full.pdf>. URL: <https://www.pnas.org/content/115/35/E8116> (Citado 4 vezes na página 14).
- [24] H. Schwarz. *Gesammelte Mathematische Abhandlungen, vol. 1*. 1890 (Citado 1 vez na página 14).
- [25] A. L. Mackay. "Periodic Minimal Surfaces". Em: *Nature* 314 (1985), pp. 604–606. DOI: 10.1038/314604a0 (Citado 2 vezes nas páginas 14, 15).

- [26] H. Terrones e A. L. Mackay. "The geometry of hypothetical curved graphite structures". Em: *Carbon* 30.8 (1992), pp. 1251–1260. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/0008-6223(92)90066-6 (Citado 2 vezes nas páginas 14, 15).
- [27] M. Terrones et al. "Graphitic Structures: From Planar to Spheres, Toroids and Helices". Em: *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 354.1715 (1995), pp. 2025–2054 (Citado 1 vez na página 14).
- [28] Z. Zhang, J. Chen e B. Li. "Negative Gaussian curvature induces significant suppression of thermal conduction in carbon crystals". Tese de dout. 2017, pp. 14208–14214. DOI: 10.1039/c7nr04944g (Citado 1 vez na página 15).
- [29] G. Jung et al. "Unusually low and density-insensitive thermal conductivity of three-dimensional gyroid graphene". Em: 9.36 (2017), pp. 13477–13484. ISSN: 20403372. DOI: 10.1039/c7nr04455k (Citado 1 vez na página 15).
- [30] L. C. Felix et al. "Mechanical Properties of Diamond Schwarzites: From Atomistic Models to 3D-Printed Structures". Em: *MRS Advances* 5.33-34 (2020), pp. 1775–1781. ISSN: 20598521. DOI: 10.1557/adv.2020.175 (Citado 1 vez na página 15).
- [31] J. R. Owens et al. "Structural, energetic, and electronic properties of gyroidal graphene nanostructures". Em: *Carbon* 96 (2016), pp. 998–1007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.042> (Citado 1 vez na página 16).
- [32] X. Feng et al. "Theoretical investigation of negatively curved 6.82D carbon based on density functional theory". Em: *Computational Materials Science* 171.July 2019 (2020), p. 109211. ISSN: 09270256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2019.109211. URL: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109211> (Citado 1 vez na página 16).
- [33] R. M. Tromer et al. "On the structural stability and optical properties of germanium-based schwarzites: A density functional theory investigation". Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.28 (2020), pp. 16286–16293. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/d0cp02143a. arXiv: 2004.06548 (Citado 1 vez na página 16).
- [34] P. Gao et al. "BN-schwarzite: Novel boron nitride spongy crystals". Em: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.2 (2017), pp. 1167–1173. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/c6cp06424h. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP06424H> (Citado 1 vez na página 16).
- [35] F. Valencia et al. "Theoretical characterization of several models of nanoporous carbon". Em: *New Journal of Physics* 5 (2003). ISSN: 13672630. DOI: 10.1088/1367-2630/5/1/123 (Citado 4 vezes nas páginas 16, 45, 46, 55).
- [36] C. M. Goringe, D. R. Bowler e E. Hernández. "Tight-binding modelling of materials". Em: *Reports on Progress in Physics* 60.12 (1997), pp. 1447–1512. DOI: 10.1088/0034-4885/60/12/001 (Citado 1 vez na página 16).

- [37] D. Odkhuu et al. “Negatively curved carbon as the anode for lithium ion batteries”. Em: *Carbon* 66 (2014), pp. 39–47. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.033. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.033> (Citado 2 vezes nas páginas 16, 45).
- [38] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. (*Solid State Physics*. 1976 (Citado 10 vezes nas páginas 18–21).
- [39] M. P. Marder. *Condensed Matter Physics, Second Edition*. 2010. ISBN: 9780470617984. DOI: 10.1002/9780470949955 (Citado 4 vezes nas páginas 19–21).
- [40] C. Kittel. 1976 (Citado 1 vez na página 22).
- [41] A. H. Wilson. “The theory of electronic semi-conductors. - II”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 134.823 (1931), pp. 277–287. ISSN: 0950-1207. DOI: 10.1098/rspa.1931.0196 (Citado 1 vez na página 23).
- [42] A. H. Wilson. “The theory of electronic semi-conductors”. Em: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 133.822 (1931), pp. 458–491. ISSN: 0950-1207. DOI: 10.1098/rspa.1931.0162 (Citado 1 vez na página 23).
- [43] K. Nakada e M. Fujita. “Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence”. Em: *Physical Review B* 54.24 (1996), pp. 17954–17961. DOI: 10.1103/physrevb.54.17954 (Citado 1 vez na página 24).
- [44] K. Wakabayashi et al. “Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons”. Em: *Physical Review B* 59.12 (1999), pp. 8271–8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271 (Citado 1 vez na página 24).
- [45] M. Fujita, K. Wakabayashi e K. Kusakabe. “Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge”. Em: *Journal of the Physical Society of Japan* 70 (2001), pp. 1920–1923. DOI: 10.1143/JPSJ.70.1920 (Citado 1 vez na página 24).
- [46] E. McCann, D. S. L. Abergel e V. I. Fal’ko. “The low energy electronic band structure of bilayer graphene”. Em: *The European Physical Journal* 148 (2007), pp. 91–103. DOI: 10.1140/epjst/e2007-00229-1 (Citado 1 vez na página 25).
- [47] L. M. Malard et al. “Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering”. Em: *Physical Review B* 76 (2007), pp. 2014011–2014014. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.201401 (Citado 1 vez na página 25).
- [48] K. S. Novoselov et al. “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”. Em: *Nature* 438 (2005), pp. 197–200. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04233> (Citado 1 vez na página 25).

- [49] V. Lukose, R. Shankar e G. Baskaran. “Novel Electric Field Effects on Landau Levels in Graphene”. Em: *Physical Review Letters* 98 (2007), pp. 1168021–116804. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature04233> (Citado 1 vez na página 25).
- [50] J. W. McClure. “Semiconductivity and Diamagnetism of Polycrystalline Graphite and Condensed Ring Systems”. Em: *Physical Review* 104.3 (1956), pp. 609–620. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.104.666> (Citado 1 vez na página 25).
- [51] S. Mrozowski. “Semiconductivity and Diamagnetism of Polycrystalline Graphite and Condensed Ring Systems”. Em: *Physical Review* 85.4 (1952), pp. 609–620. DOI: 10.1103/PhysRev.85.609 (Citado 1 vez na página 25).
- [52] L. Wirtz e A. Rubio. “The phonon dispersion of graphite revisited”. Em: *Solid State Communications* 131 (2004), pp. 141–151. DOI: 10.1016/j.ssc.2004.04.042 (Citado 1 vez na página 25).
- [53] P. Hohenberg e W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. Em: *Physical Review* 136.3B (1964), pp. 864–871. DOI: 10.1103/physrev.136.b864 (Citado 1 vez na página 26).
- [54] W. Kohn e L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. Em: *Physical Review* 140.4A (1965), pp. 1133–1138. DOI: 10.1103/physrev.140.a1133 (Citado 1 vez na página 26).
- [55] G. Seifert, D. Porezag e Th Frauenheim. “Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme”. Em: *International Journal of Quantum Chemistry* 58.2 (1996), pp. 185–192. ISSN: 00207608. DOI: 10.1002/(SICI)1097-461X(1996)58:2<185::AID-QUA7>3.0.CO;2-U (Citado 1 vez na página 26).
- [56] D. Porezag et al. “Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: Application to carbon”. Em: *Physical Review B* 51.19 (1995), pp. 12947–12957. ISSN: 01631829. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.12947 (Citado 1 vez na página 26).
- [57] B. Hourahine et al. “DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations”. Em: *Journal of Chemical Physics* 152.12 (2020). ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.5143190 (Citado 3 vezes nas páginas 26, 40).
- [58] D. S. Sholl e J. A. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. 2009 (Citado 14 vezes nas páginas 34, 35).
- [59] P. Koskinen e V. Mäkinen. “Density-functional tight-binding for beginners”. Em: *Computational Materials Science* 47.1 (2009), pp. 237–253. ISSN: 09270256. DOI: 10.1016/j.commatsci.2009.07.013. arXiv: 0910.5861. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2009.07.013> (Citado 9 vezes nas páginas 35, 36, 38, 39).

- [60] S. J. Clark et al. “First principles methods using CASTEP”. Em: *Zeitschrift fur Kristallographie* 220.5-6 (2005), pp. 567–570. ISSN: 00442968. DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075 (Citado 1 vez na página 40).
- [61] B. Aradi, B. Hourahine e T. Frauenheim. “DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method”. Em: *Journal of Physical Chemistry A* 111.26 (2007), pp. 5678–5684. ISSN: 10895639. DOI: 10.1021/jp070186p (Citado 1 vez na página 40).
- [62] *DFTB+*. URL: <https://dftb.org/parameters/download>. último acesso: 10/01/2022 (Citado 1 vez na página 41).
- [63] W. Setyawan e S. Curtarolo. “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools”. Em: *Computational Materials Science* 49 (2010), pp. 299–312. DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.05.010 (Citado 1 vezes nas páginas 41, 42).