

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELO ALVES FERREIRA

CONTROLE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS ATRAVÉS DE DEFORMAÇÃO
MECÂNICA EM ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS DO TIPO BIFENILENO

CURITIBA

2023

MARCELO ALVES FERREIRA

CONTROLE DE PROPRIEDADES ELETRÔNICAS ATRAVÉS DE DEFORMAÇÃO
MECÂNICA EM ESTRUTURAS BIDIMENSIONAIS DO TIPO BIFENILENO

Dissertação de mestrado do Programa de Pós Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do grau de “Mestre em Física”.

Orientador: Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner

Coorientador: Prof. Dr. Ismael Heisler

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Ferreira, Marcelo Alves

Controle de propriedades eletrônicas através de deformação mecânica em estruturas bidimensionais do tipo Bifenileno / Marcelo Alves Ferreira.
Curitiba, 2023.

1 recurso on line : PDF.

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

Orientador: Cristiano Francisco Woolner
Coorientador: Ismael Hoisler

1. Grafeno. 2. Carbono. 3. Teoria do Funcional. 4. Densidade. 5. Rede de Bifenileno. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Woolner, Cristiano Francisco. IV. Hoisler, Ismael. V. Título.

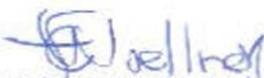


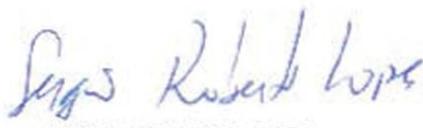
TERMO DE APROVAÇÃO

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 **MARCELO ALVES FERREIRA** intitulada: "**Controle de Propriedades Eletrônicas através de Deformação Mecânica em Estruturas Bidimensionais do Tipo Bifenileno**", 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, 31 de Agosto de 2023.


CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER
Presidente da Banca Examinadora


SERGIO ROBERTO LOPES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)


PEDRO ALVES DA SILVA AUTRETO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC)

ISMAEL ANDRÉ HEISLER
Coordenador(a) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Cristiano Francisco Woellner, meu orientador, pela infinita paciência, essenciais ensinamentos, orientação e disponibilidade ao longo desse período de trabalho e amizade;
- Ao Prof. Dr. Ismael André Heisler, que foi meu orientador durante a graduação e início do mestrado e atuou como coorientador durante o restante do mestrado, pelos valiosos ensinamentos, orientação e apoio ao longo desses mais de dois anos de trabalho e amizade;
- Aos meus pais e irmã, pelo apoio constante e incondicional que sempre me proporcionou seguir em frente;
- Aos meus amigos, por todos os momentos importantes proporcionados nessa jornada;
- Ao nosso grupo de Pesquisa, o Wolts Group, pelas muitas discussões e ensinamentos relevantes no campo da física;
- Aos membros da banca, por aceitarem colaborar com a avaliação deste trabalho;
- Ao Programa de pós-Graduação em Física da UFPR pelo apoio institucional;
- Ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido.

RESUMO

A rede de Bifenileno (*Biphenylene Network*, ou BPN) é uma estrutura bidimensional alotrópica do carbono de hibridização do tipo sp^2 com formato semelhante à do grafeno, com a diferença de que possui quadrados e octógonos em adição aos famosos hexágonos em sua geometria e possui conseqüentemente propriedades eletrônicas distintas. Tal estrutura foi apenas recentemente sintetizada por um processo químico complexo, fato que despertou o interesse do nosso grupo de pesquisa em estudar suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Nosso objetivo é explorar as propriedades eletrônicas do BPN em equilíbrio mecânico e aplicar um processo de estiramento em duas direções diferentes da estrutura para responder à pergunta de como sua estrutura eletrônica se modifica na presença dessa deformação. Analisamos as propriedades eletrônicas do BPN (Densidade de Estados e Estrutura de Bandas), assim como a do grafeno para comparação, e utilizamos esses dados para classificar as estruturas como isolantes, condutoras ou semicondutoras. Para nossos cálculos, utilizamos o método da Teoria do Funcional da Densidade baseado em *Tight-Binding* (DFTB), implementado computacionalmente através do *Software* DFTB+. O método DFTB é uma expansão no termo de energia utilizado no método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O DFTB+ tem se tornado muito popular visto que, sendo um método aproximado do DFT, oferece tempos computacionais extremamente baixos para resultados precisos se comparados com *Softwares* que empregam o método DFT (como o CASTEP). Através da Densidade de Estados e da Estrutura de Bandas obtidas, foi possível classificar o BPN como sendo um semimetal, assim como obter resultados semelhantes aos da literatura para as propriedades do grafeno. Além disso, observamos que a aplicação de um estiramento no BPN rende respostas diferentes para cada direção, sendo que na direção y a estrutura mantém seu comportamento semimetálico e na direção x ocorre uma transição de semimetal para semicondutor, visto que observamos o aparecimento de um *gap* de energia. Tais respostas mecânicas podem ser futuramente utilizadas na criação de dispositivos nanoestruturados.

Palavras-chaves: Rede de Bifenileno, Grafeno, Propriedades Eletrônicas, DFTB.

ABSTRACT

The Biphenylene Network (BPN) is a two-dimensional carbon allotrope with sp^2 hybridization, similar in shape to graphene, but with the addition of squares and octagons in addition to the famous hexagons in its geometry, resulting in distinct electronic properties. This structure was only recently synthesized through a complex chemical process, which piqued the interest of our research group in studying its mechanical and electronic properties. Our objective is to explore the electronic properties of BPN under mechanical equilibrium and apply a stretching process in two different directions to investigate how its electronic structure is modified under deformation. We analyzed the electronic properties of BPN (Density of States and Band Structure), as well as that of graphene for comparison, and used this data to classify the structures as insulators, conductors, or semiconductors. For our calculations, we used the Density Functional based Tight-Binding (DFTB) method implemented computationally through the DFTB+ software. The DFTB method is an expansion of the energy term used in the Density Functional Theory (DFT) method. DFTB+ has become popular because, as an approximate method of DFT, it offers extremely low computational times for accurate results compared to softwares employing the DFT method (such as CASTEP). Based on the obtained Density of States and Band Structure, BPN was classified as a semimetal, and similar results to the literature were obtained for the properties of graphene. Furthermore, we observed that the application of stretching to BPN yields different responses in each direction, with the structure maintaining its semimetallic behavior in the y -direction, while a transition from semimetal to semiconductor occurs in the x -direction, as evidenced by the emergence of an energy gap. These mechanical responses can potentially be utilized in the creation of nanostructured devices in the future.

Key-words: Biphenylene Network, Graphene, Electronic Properties, DFTB.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Alótropos fundamentais do carbono. Grafeno (Superior esquerdo); Grafite (Superior direito); Nanotubo (Inferior esquerdo); Fulereo (Inferior direito). Figura retirada de [2].	20
FIGURA 2 – Esquema representativo das Geometrias descritas no texto com base nos sinais das curvaturas principais. À esquerda temos a representação de cada uma das possíveis formas de uma curvatura principal. À direita podem-se observar as Curvaturas Gaussianas resultantes do produto de suas duas curvaturas principais. Para o caso negativo temos a geometria Hiperbólica, para o caso nulo temos a Euclideana e para o positivo temos a Esférica. Figura adaptada de [32].	22
FIGURA 3 – Processo de transformação de uma molécula de DHTP até seu estágio final como uma rede de bifenileno. Primeiramente temos a retirada dos átomos de Bromo para a formação de cadeias alinhadas de PFPP, que por sua vez sofrem o processo de <i>HF-zipping</i> para chegarem ao final como uma rede de bifenileno. Figura retirada de [35].	23
FIGURA 4 – Estrutura de rede em formato de "favo de mel". Como podemos observar, a rede é igual se observada nos pontos P ou Q, porém precisa de uma rotação de 180° para ser igual à observada pelo ponto R. Figura retirada de [38].	27
FIGURA 5 – Rede Cúbica Simples (SC), com seus três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Figura retirada de [38].	28
FIGURA 6 – Rede Cúbica de Corpo Centrado (BCC), com seus três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Figura retirada de [38].	28
FIGURA 7 – Rede Cúbica de Face Centrada (FCC), com seus três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Figura retirada de [38].	29
FIGURA 8 – Rede ortorrômbica simples, com seus três parâmetros de rede a , b e c . Figura retirada de [38].	30
FIGURA 9 – Célula de Wigner-Seitz para uma rede cúbica de corpo centrado (BCC). Como podemos observar, os lados da célula bissectam as distâncias entre o ponto da rede e seus próximos vizinhos. Figura retirada de [38].	30
FIGURA 10 – Energia ε_k em função do vetor de onda k para um elétron livre. Figura retirada de [37].	32

FIGURA 11 – (a) Variação da energia potencial de um elétron em uma rede linear. (b) Densidades de probabilidade ρ para as ondas estacionárias $ \psi_+ $ e $ \psi_- $ e para a onda propagante. Figura retirada de [37].	33
FIGURA 12 – Deformação da energia do elétron livre devido à presença de íons e um potencial periódico. Observamos a separação da parábola da Figura 10 com o aparecimento do <i>gap</i> . Figura adaptada de [37].	34
FIGURA 13 – Passo a passo da análise da perturbação causada na energia do elétron livre na presença de um potencial periódico introduzido pela rede cristalina (energia ε em função do vetor de onda k). (a) Energia do elétron livre. (b) Adicionamos mais uma parábola centrada no ponto K . (c) Localizamos a degenerescência no ponto $K/2$ e abrimos um <i>gap</i> entre bandas superiores e inferiores. (d) Com a abertura do <i>gap</i> , observamos a qual parábola (qual partícula) pertence cada ramo. (e) Estendemos a análise para os outros planos de Bragg. (f) Esquema de zona reduzida. (g) Esquema de zona repetida. Figura adaptada de [38].	35
FIGURA 14 – Rede em favo de mel e sua zona de Brillouin. À esquerda: estrutura de rede do grafeno (vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , e distâncias aos próximos vizinhos δ_i , com $i = 1, 2, 3$). À direita: 1a zona de Brillouin do grafeno com os principais pontos de alta simetria de seu grupo espacial (P6mm, no. 183 [2]). Figura retirada de [2].	36
FIGURA 15 – Representação tridimensional das bandas do grafeno. Aqui podemos observar o surgimento dos <i>Cones de Dirac</i> . Figura retirada de [2].	37
FIGURA 16 – Rede em favo de mel possibilitando a observação de ambas as bordas <i>Zigzag</i> e <i>Armchair</i> . Quando analisada na forma de fitas com a geometria da borda <i>Zigzag</i> , observa-se caráter metálico, porém quando estudada na geometria da borda <i>Armchair</i> , possui caráter semiconductor. Figura adaptada de [2].	38
FIGURA 17 – Integração da sobreposição dos orbitais locais. A área sombreada representa o volume V_I ocupado pelo átomo I e as esferas representam a distribuição espacial dos orbitais dos diferentes átomos, com os orbitais $\mu \in I$ e $\nu \in J$. A área hachurada representa exatamente a sobreposição dos dois orbitais, e podemos observar que apenas metade dela está sendo integrada no volume V_I , o que explica o fator $1/2$ em (3.28). Figura adaptada de [58].	47

FIGURA 18 – Esquema representativo de uma molécula de bifenileno desidrogenada replicada em ambas direções do plano xy . Ao fundo (linha pontilhada) podemos observar a geometria hexagonal do grafeno como comparação. Figura retirada de [35].	50
FIGURA 19 – Estruturas estudadas neste trabalho. Na linha de cima estão representadas as geometrias utilizadas do BPN, sendo elas a célula unitária com 6 átomos, a folha replicada 2x2x1 com 24 átomos e a folha replicada 4x4x1 com 96 átomos. Na linha de baixo temos as mesmas geometrias análogas do grafeno, cuja célula unitária possui apenas 2 átomos, a folha replicada 2x2x1 possui 8 átomos e a folha replicada 4x4x1 possui 32 átomos. As linhas vermelha e azul ao redor das estruturas representam as caixas (redes) dentro das quais as simulações são feitas. Imagens geradas pelo <i>Software</i> VMD [60, 61].	50
FIGURA 20 – Imagem ilustrativa dos caminhos de alta simetria da 1ª zona de Brillouin para o grupo espacial $Pmmm$ (no. 47). Dados obtidos de [64].	54
FIGURA 21 – Imagem ilustrativa dos caminhos de alta simetria da 1ª zona de Brillouin para o grupo espacial $P6mm$ (no. 183). Dados obtidos de [64].	54
FIGURA 22 – Esquema ilustrativo de uma possível relação de <i>Stress vs Strain</i> em um material. Podemos observar os regimes elástico e plástico, assim como os pontos de Tensão Máxima de Tração (<i>Ultimate Strength</i>) e Ponto de Ruptura (<i>Fracture</i>). Figura retirada de [65] .	57
FIGURA 23 – À esquerda: Relação <i>Strain</i> (em GPa) vs <i>Stress</i> (em %) para ambas as direções de estiramento da célula unitária do grafeno estudadas. Podemos observar a quebra da estrutura nos pontos de 33,2% de <i>Strain</i> na direção y e 22,9% na direção x . À direita: Esquema representativo da célula unitária do grafeno junto com setas representativas das direções dos estiramentos realizados. Figura gerada através do <i>Software</i> VMD [60, 61].	58
FIGURA 24 – Relação <i>Strain vs Stress</i> para as geometrias do grafeno estudadas, tanto para a célula unitária quanto para as folhas 2x2x1 e 4x4x1, assim como para ambas as direções de estiramento. Como podemos observar, os dados concordam para todas as geometrias estudadas, exceto após a quebra, quando o comportamento mecânico difere para cada geometria.	60

- FIGURA 25 – À esquerda: Relação *Strain vs Stress* para ambas as direções de estiramento da célula unitária do grafeno. Podemos observar a quebra da estrutura nos pontos de 16,2% de *Strain* na direção *y* enquanto que na direção *x* não há clara ruptura na célula unitária. À direita: Esquema representativo da célula unitária do BPN junto com setas representativas das direções dos estiramentos realizados. Figura gerada através do *Software VMD* [60, 61]. 61
- FIGURA 26 – Relação *Strain vs Stress* para as geometrias do grafeno estudadas, tanto para a célula unitária quanto para as folhas 2x2x1 e 4x4x1, assim como para ambas as direções de estiramento. Como podemos observar, os dados concordam para todas as geometrias estudadas, exceto após a quebra, quando o comportamento mecânico difere para cada geometria. 62
- FIGURA 27 – Cisalhamento nas estruturas e deslocamento dos átomos localizados nos cantos superiores das folhas 2x2x1 para os casos de 8,35% (azul) e 8,40% (verde) de deformação mecânica. Os círculos amarelos evidenciam o aparecimento do cisalhamento nas regiões explicitadas que é explicitado no texto. 63
- FIGURA 28 – Esquema de visualização do estiramento vertical (direção *y*) das folhas 4x4x1 do BPN e do grafeno estudadas em quatro momentos diferentes da simulação, para valores de *Strain* de 0%, 5%, 10% e 15%. Podemos observar que na direção *y* do estiramento, ambos o BPN como o grafeno mantêm sua integridade para valores menores que 15%. As estruturas foram alinhadas horizontalmente para facilitar a visualização de seu aumento vertical. Figuras geradas através do *Software VMD* [60, 61]. 64
- FIGURA 29 – Esquema de visualização do estiramento horizontal (direção *x*) das folhas 4x4x1 do BPN e do grafeno estudadas em quatro momentos diferentes da simulação, para valores de *Strain* de 0%, 5%, 10% e 15%. Podemos observar que na direção *x* do estiramento, o BPN perde sua integridade devido à quebra de ligações, porém o grafeno se mantém inteiro para valores menores que 15%. As estruturas foram alinhadas verticalmente para facilitar a visualização de seu aumento horizontal. Figuras geradas através do *Software VMD* [60, 61]. 65

FIGURA 30 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a célula unitária do grafeno obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado pelo <i>gap</i> de valor $E_{gap} = 0$ eV entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) na energia de Fermi, o grafeno possui caráter semimetálico.	66
FIGURA 31 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do grafeno esticada na direção y . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.	67
FIGURA 32 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do grafeno esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.	68
FIGURA 33 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 2x2x1 do grafeno obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado pelo <i>gap</i> de valor $E_{gap} = 0$ eV entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) na energia de Fermi, a folha replica o caráter semimetálico da célula unitária do grafeno.	69
FIGURA 34 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do grafeno esticada na direção y . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.	70

FIGURA 35 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do grafeno esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.	71
FIGURA 36 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 4x4x1 do grafeno obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado pelo <i>gap</i> de valor $E_{gap} = 0$ eV entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) na energia de Fermi, a folha replica o caráter semimetálico da célula unitária do grafeno. . . .	72
FIGURA 37 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do grafeno esticada na direção y . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.	73
FIGURA 38 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do grafeno esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.	74

FIGURA 39 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a célula unitária do BPN obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado tanto pelo <i>gap</i> não existente entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) quanto como pela existência (pequena) de estados ocupados na energia de Fermi, o BPN pode ser classificado como semimetal. Podemos observar que no ponto Γ , há um ponto de dispersão linear, ou seja, um ponto (ou cone) de Dirac.	75
FIGURA 40 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do BPN esticada na direção <i>y</i> . Observamos que há uma diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, assim como o aumento da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi. Concluimos, portanto, que o BPN mantém seu caráter metálico quando esticado nessa direção.	76
FIGURA 41 – Resultados para as mudanças nas bandas de valência (B. V.) e condução (B. C.) observados na célula unitária do BPN esticada na direção <i>y</i> para as condições de 0%, 5% e 10% de <i>Strain</i> . Para tais passos maiores de deformação, podemos observar claramente o deslocamento do ponto de Dirac, no qual as duas bandas se encontram.	77
FIGURA 42 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do BPN esticada na direção <i>x</i> . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um <i>gap</i> de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no BPN quando esticado nessa direção.	78
FIGURA 43 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 2x2x1 do BPN obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado tanto pelo <i>gap</i> não existente entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) quanto como pela existência (pequena) de estados ocupados na energia de Fermi, a folha 2x2x1 mantém seu caráter semimetálico.	79

- FIGURA 44 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do BPN esticada na direção y . Observamos que há uma diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, assim como o aumento da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi. Concluimos, portanto, que o BPN mantém seu caráter metálico quando esticado nessa direção. 80
- FIGURA 45 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do BPN esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no BPN quando esticado nessa direção. 81
- FIGURA 46 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 4x4x1 do BPN obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado tanto pelo *gap* não existente entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) quanto como pela existência (pequena) de estado ocupados na energia de Fermi, a folha 4x4x1 mantém seu caráter semimetálico. 82
- FIGURA 47 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do BPN esticada na direção y . Observamos que há uma diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, assim como o aumento da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi. Concluimos, portanto, que o BPN mantém seu caráter metálico quando esticado nessa direção. 83

FIGURA 48 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do BPN esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no BPN quando esticado nessa direção. 84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	– Tabela com todos os parâmetros necessários para gerar as estruturas estudadas. Tanto para o grafeno quanto para o BPN utilizamos originalmente a célula unitária e depois apenas aplicamos o comando <i>repeatgen</i> do DFTB+ para gerar as folhas replicadas. Os conjuntos (x, y, z) são as coordenadas fracionárias dos átomos, ou seja, as posições atômicas dadas como uma fração de cada um dos parâmetros de rede (como são frações dos parâmetros de rede, não possuem unidade). As coordenadas são definidas de tal forma a proporcionar que um ajuste no tamanho da rede não requeira um reposicionamento de cada um dos átomos do sistema.	51
TABELA 2	– Pontos k utilizados para a otimização de geometria e cálculo da densidade de estados do BPN. Parâmetros utilizados pelo <i>input</i> do DFTB+.	53
TABELA 3	– Pontos k utilizados para a otimização de geometria e cálculo da densidade de estados do grafeno. Parâmetros utilizados pelo <i>input</i> do DFTB+.	53
TABELA 4	– Pontos k da 1ª zona de Brillouin para o grupo espacial $Pmmm$ (no. 47). Dados obtidos de [64].	55
TABELA 5	– Pontos k da 1ª zona de Brillouin para o grupo espacial $P6mm$ (no. 183). Dados obtidos de [64].	55

LISTA DE ABREVIATURAS E DE SIGLAS

1^a z. B. 1^a zona de Brillouin

BPN *Biphenylene Network* (Rede de Bifenileno)

DFT *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

DFTB *Density Funtional based Tight-Binding* (Teoria do Funcional da Densidade baseado em *Tight-Binding*)

DOS *Densisty of States* (*Densidade de Estados*)

LDOS *Local Densisty of States* (*Densidade Local de Estados*)

PDOS *Partial Densisty of States* (*Densidade Parcial de Estados*)

TDDFT *Time Dependent Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO TEÓRICA	26
2.1	REDES CRISTALINAS	26
2.2	A REDE RECÍPROCA	30
2.3	TEORIA DE BANDAS	31
2.4	GRAFENO	35
3	MÉTODO E MATERIAIS	39
3.1	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE	39
3.2	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADO EM <i>TIGHT-BINDING</i> (DFTB)	46
3.3	DENSIDADE DE ESTADOS	49
3.4	REDES DE BIFENILENO	49
3.5	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	51
3.5.1	<i>Software</i> DFTB+ e cálculos principais	51
3.5.2	Aplicação de <i>strain</i> e algoritmo em <i>Python</i>	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	DEFORMAÇÃO MECÂNICA	57
4.2	ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO	66
4.3	ESTRUTURA ELETRÔNICA DO BPN	74
5	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87

1 INTRODUÇÃO

A utilização do grafite pela humanidade (Figura 1, canto superior à direita), uma das formas alotrópicas mais comuns do carbono na natureza, remonta a séculos de nossa história, desde a invenção do lápis em torno do ano de 1564 [1], instrumento que revolucionou as formas de escrita. Sua principal utilidade vem do simples fato de que o grafite é feito de múltiplas camadas de grafeno (Figura 1, canto superior à esquerda) que são ligadas umas às outras apenas por forças de Van der Waals [2], o que resulta em sua deposição no material assim que a ponta do lápis é pressionada contra a estrutura de anotação. Portanto, os riscos que fazemos com ele sempre que escrevemos algo com um lápis são caminhos de deposição de camadas, por vezes até monoatômicas [2], de grafeno em um substrato. Mesmo com a popularidade do grafite e o conhecimento de que o grafeno é a estrutura base para a montagem de inúmeros alótropos do carbono [2], a sintetização de uma camada isolada só foi realizada em 2004 (440 anos desde a criação do lápis), com a esfoliação mecânica do grafite por Novoselov, Geim *et. al.* [3]. Tal técnica consiste na utilização de fitas adesivas para a remoção de camadas cada vez menores de grafeno até que a espessura desejada fosse alcançada [4]. Atualmente existem métodos mais modernos para a obtenção de monocamadas de grafeno, como por exemplo a deposição por vapor químico (*Chemical Vapor Deposit*, ou CVD) de átomos de carbono em um substrato metálico através de gases [4].

O carbono é a matéria prima da vida e a base de toda a área de Química orgânica [2], atraindo portanto muito foco dos estudos modernos na área da Ciência dos Materiais. Devido à flexibilidade de suas ligações, esse elemento pode ser encontrado em inúmeras formas diferentes na natureza, cada uma com geometrias e propriedades eletrônicas distintas. Tais diferenças estruturais resultam em maior parte da dimensionalidade desses materiais [2]. O grafeno é, portanto, um exemplo importantíssimo por ser uma rede bidimensional que resulta muitas vezes em propriedades observadas em outros materiais. Essa estrutura é formada, como podemos observar na Figura 1 no canto superior esquerdo, por anéis hexagonais de carbono ligados entre si em uma estrutura em "favo de mel", e pode ser pensado como a ligação entre anéis Benzênicos sem hidrogênios uns aos outros [5]. Sua flexibilidade estrutural é um reflexo direto de suas propriedades eletrônicas. Devido à sua hibridização do tipo sp^2 entre um orbital do tipo s e dois do tipo p temos uma estrutura trigonal plana com uma ligação σ entre dois átomos de carbono com espaçamento de $1,42 \text{ \AA}$ [2]. Tal ligação é responsável pelo aspecto robusto da rede e de seus alótropos [2]. Como enunciado pelo princípio de exclusão de Pauli sabemos que um nível de energia específico pode ser ocupado

completamente apenas por férmions que possuem estados distintos de spin, portanto essas ligações do grafeno resultam em bandas de energia completamente preenchidas abaixo do nível de Fermi, ou seja, bandas de condução que possuem ocupação total. Os orbitais p restantes se ligam covalentemente gerando bandas π preenchidas pela metade.

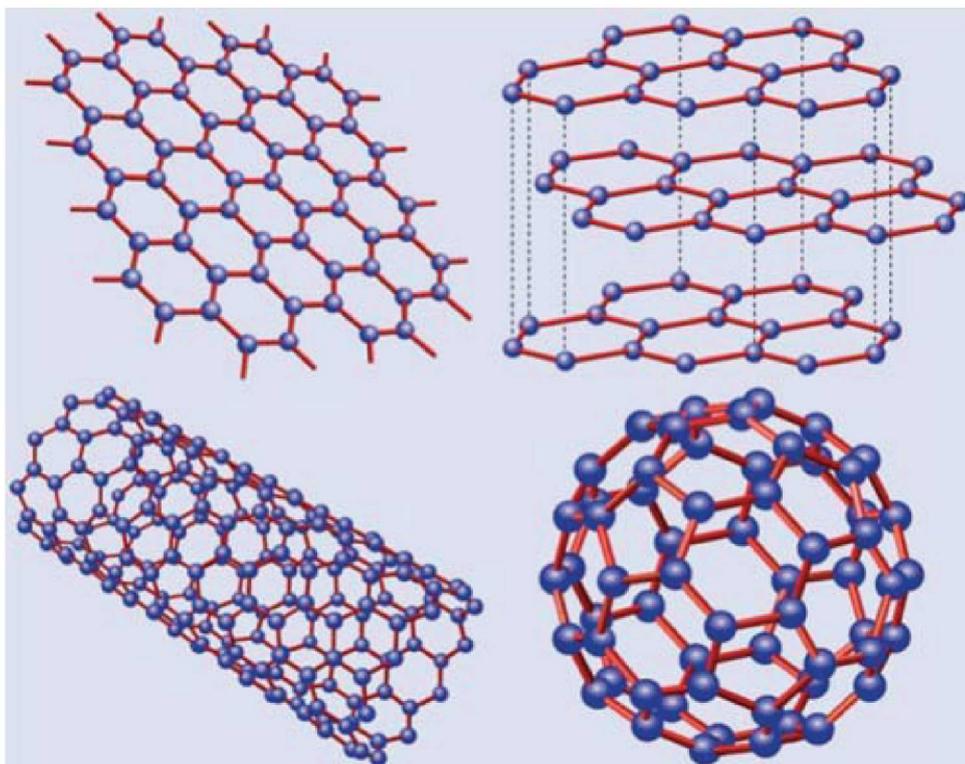


FIGURA 1 – Alótropos fundamentais do carbono. Grafeno (Superior esquerdo); Grafite (Superior direito); Nanotubo (Inferior esquerdo); Fulereo (Inferior direito). Figura retirada de [2].

A estrutura de bandas do grafeno foi primeiramente analisada por Wallace em 1946 [6], que determinou as propriedades semimetálicas características desse material. Além disso, reportou a presença de uma dispersão linear entre as bandas de transição que é atípica para metais em geral e a chamou de dispersão de Elétrons de Dirac [6]. Nos anos seguintes, os estudos do grafite culminaram com a estrutura de bandas de Slonczewski-Weiss-McClure (SWM) que determinou as propriedades eletrônicas do material [7, 8] e conseguiu replicar com sucesso os resultados experimentais [9–13]. Tal modelo, porém, falhou em descrever as interações do tipo Van der Waals entre planos de grafeno, problema que foi resolvido por Rydberg em 2003 [14], ao tratar a situação como um problema de muitos corpos.

Como apresentado anteriormente, devido à flexibilidade de suas ligações, o carbono pode aparecer de diversas formas na natureza, das quais o grafeno e o grafite são apenas dois exemplos. Podemos estender a análise para outras geometrias com diferentes formatos e dimensões graças à possibilidade que o carbono possui de se

hibridizar em diferentes orbitais. Como discutido até agora, o grafeno está entre os exemplos mais famosos que conhecemos de alótropo do carbono em uma estrutura bidimensional, porém podemos dar exemplos de estruturas zero-dimensionais, assim como uni- e tridimensionais. Para o caso zero-dimensional temos os Fullerenos [15, 16] (Figura 1, canto inferior direito). Tais moléculas contam com a disposição de átomos de carbono em um formato esférico, por isso são considerados como tendo zero dimensões (geometria pontual) com estados de energia discretizados [2]. Tais estruturas são obtidas com a adição de pentágonos em uma camada de grafeno, o que causa o aparecimento de defeitos na estrutura e a adição de uma curvatura positiva na rede, ocasionando que o grafeno se "enrole", formando uma esfera com átomos de carbono com hibridização sp^2 . Passando para um caso com aumento de uma dimensão, podemos observar os nanotubos de carbono [17–19] (*Carbon Nanotubes*, ou CNT's), observados na Figura 1 (canto inferior esquerdo). Essas geometrias são obtidas através do enrolamento do grafeno ao redor de um dos seus eixos, reconectando os átomos na borda. O resultado é um tubo, fisicamente considerado como um fio unidimensional de átomos de carbono de hibridização sp^2 . Para o caso tridimensional, temos o conhecido grafite e o diamante (hibridização sp^3).

Por possuir tal flexibilidade e formar materiais com diferentes geometrias, há nos dias de hoje extensa motivação para estudos que resultam na procura de novas e variadas formas alotrópicas desse elemento. Até hoje, pesquisadores já identificaram e estudaram diversas formas de alótropos compostos de átomos de carbono com hibridização sp^3 , sp^2 e sp , como grafenilenos [20], grafidinos [21], grafinos [22], ciclocarbonos [23], phagrafenos [24], kaeckelites [25], pentahexocitites [26] e nanocones [27]. Devido a suas propriedades mecânicas e eletrônicas, tais materiais são considerados bons candidatos para aplicações popularmente usadas, como sensores, armazenamento de energia, dispositivos nano eletrônicos e retificadores térmicos [28–30].

Um conceito fundamental no estudo das estruturas de carbono é o da curvatura de suas superfícies [31]. O grafite é formado por camadas hexagonais depositadas uma em cima da outra e pertence ao grupo espacial $P6mm$ (no. 183) [31]. Como consideramos que o grafite e outros materiais em camadas formam superfícies, é possível definir sua curvatura como se a superfície fosse um contínuo. Uma estrutura 2D dentro de uma 3D exibe duas curvaturas principais κ_1 e κ_2 , cujo produto é chamado de Curvatura Gaussiana K , e dado por

$$K = \kappa_1 \kappa_2, \quad (1.1)$$

De acordo com o valor de K , podemos reconhecer a geometria como uma de três formas. Caso tenhamos $K = 0$, temos uma geometria Euclideana, na qual uma das duas (ou ambas) principais curvaturas zero. Se temos $K > 0$, temos uma

geometria esférica ou elipsoidal, ou seja, as duas superfícies se curvam igualmente nos dois lados. Finalmente, caso tenhamos $K < 0$, temos a geometria hiperbólica, na qual as duas superfícies possuem sinais diferentes e a estrutura é formada por pontos de sela. As geometrias descritas podem ser observadas na Figura 2.

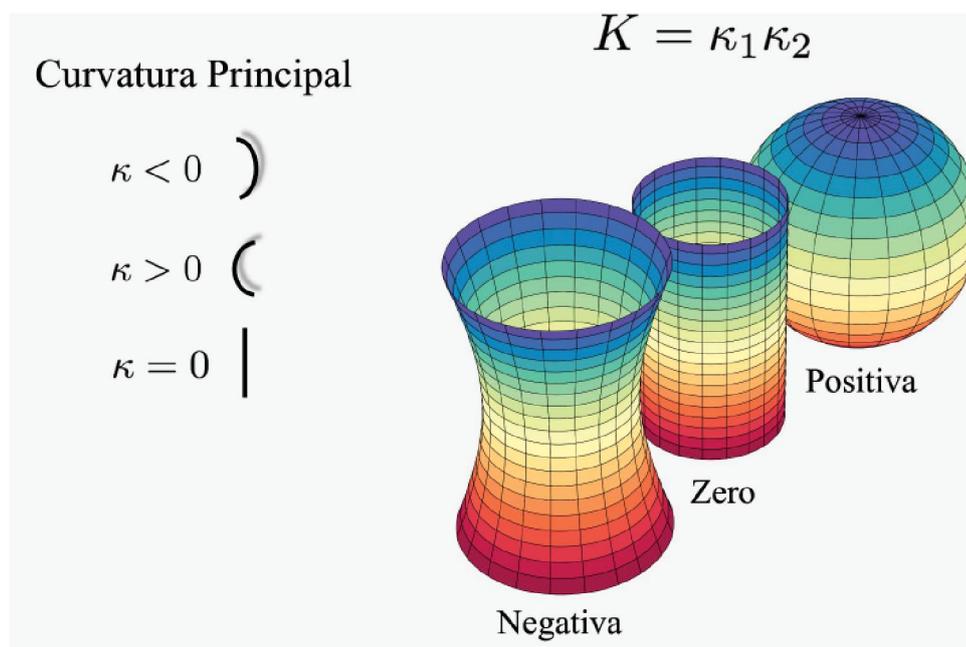


FIGURA 2 – Esquema representativo das Geometrias descritas no texto com base nos sinais das curvaturas principais. À esquerda temos a representação de cada uma das possíveis formas de uma curvatura principal. À direita podem-se observar as Curvaturas Gaussianas resultantes do produto de suas duas curvaturas principais. Para o caso negativo temos a geometria Hiperbólica, para o caso nulo temos a Euclideana e para o positivo temos a Esférica. Figura adaptada de [32].

Essas geometrias possuem diferentes propriedades, como a soma dos ângulos internos de um triângulo, que na Euclideana é exatamente 180° , nas esféricas é maior que 180° e nas hiperbólicas é menor que tal valor. Na natureza, há estruturas com níveis variados de complexidade e diversos tipos de curvatura. Temos que o grafite pertence à geometria Euclideana, enquanto que os fulerenos pertencem à esférica. Para o caso da geometria hiperbólica, temos estruturas que vêm ganhando muito interesse chamadas de Schwarzitas [31]. Uma outra grandeza importante é o grau de complexidade de uma estrutura, ligada a seu *genus* (g). Aplicando o teorema de Gauss-Bonnet [33] podemos obter a seguinte relação entre a complexidade de uma estrutura e os diferentes tipos de anéis que podemos inserir nela

$$2N_4 + N_5 - N_7 - 2N_8 = 12(1 - g), \quad (1.2)$$

na qual N_4 , N_5 , N_7 e N_8 são as quantidades de anéis quadrados, pentagonais, heptagonais e octogonais na estrutura, respectivamente. Percebemos que na expressão acima não há a presença de hexágonos, visto que estes não alteram a curvatura da

estrutura. Quanto maior o valor de g , mais complexa é nossa geometria, com $g = 0$ sendo uma esfera, $g = 1$ um toro, etc.

Mesmo com os recentes avanços na sintetização de materiais grafênicos com alótropos do carbono, tal processo ainda é muito difícil de se realizar [34] e o progresso nesse campo ainda é muito limitado [35]. Além disso, ainda há muitas formas e alótropos para serem descobertas. Recentemente um grande avanço nessa área foi realizado, com a primeira sintetização de um alótropo de carbono que possui, além de anéis hexagonais, anéis quadrados e octogonais, chamado de Rede de Bifenileno (*Biphenylene Network*, ou ainda BPN). Tal material foi sintetizado a partir de um processo de dehidrofluorização (*HF-zipping*) lateral de uma molécula simples de correntes de Polifenileno [35] (observada na Figura 3). Como podemos observar na imagem, uma molécula de DHTP sofre um processo de retirada de seus átomos de Bromo em um substrato de ouro e forma cadeias alinhadas de PFPP. As estruturas sofrem então o processo de *HF-zipping* e formam uma rede de bifenileno com espessura de apenas um átomo e formada apenas de átomos de carbono.

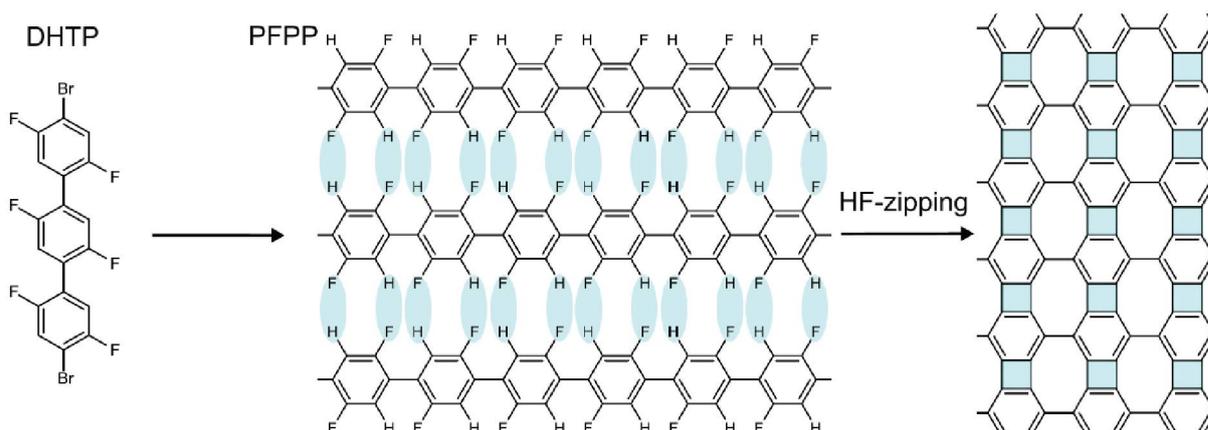


FIGURA 3 – Processo de transformação de uma molécula de DHTP até seu estágio final como uma rede de bifenileno. Primeiramente temos a retirada dos átomos de Bromo para a formação de cadeias alinhadas de PFPP, que por sua vez sofrem o processo de *HF-zipping* para chegarem ao final como uma rede de bifenileno. Figura retirada de [35].

Os estudos realizados a respeito do BPN concluem que tal estrutura possui características metálicas quando se apresenta na forma de folhas e nanotubos, porém apresenta um *gap* de energia quando na forma de nanofitas (folhas não infinitas em uma direção) ou quando é funcionalizada (quando possui outros elementos ligados além do carbono) [36]. Devido à presença de anéis não-hexagonais, o BPN possui características eletrônicas diferentes do grafeno, sendo uma dessas o fato de que redes com anéis não-benzênicos contendo mais de 6 átomos de carbono podem ser úteis como materiais para ânodos em baterias de Lítio [34, 36], devido a sua capacidade de armazenamento ser maior que a do grafeno propriamente dito [34]. Tal propriedade é

extremamente interessante, pois leva à conclusão de que o BPN pode ser usado como fios condutores em baterias de Lítio e sistemas eletrônicos baseados em carbono [34].

Considerando a importância até o momento explicada das estruturas baseadas em carbono e suas possíveis contribuições para a área de ciência dos materiais e tecnologias nanoestruturadas, buscamos neste trabalho analisar as propriedades eletrônicas do BPN, assim como suas respostas após a estrutura ser deformada com a aplicação de um estiramento em cada uma de suas direções. Queremos também obter resultados análogos para o grafeno para compará-los às respostas mecânico-eletrônicas do BPN. Nosso objetivo é obter dados relevantes das estruturas eletrônicas tanto para o BPN quanto para o grafeno com a implementação computacional do método da Teoria do Funcional da Densidade baseado em *Tight-Binding* (DFTB) através do *Software* DFTB+, que introduz um modelo de *Tight-Binding* no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O método DFTB, assim como o *Software* DFTB+, têm crescido em popularidade nos recentes anos graças a seu tempos de computação extremamente baixos e precisão alta se comparados a programas que implementam DFT para a análise de estruturas periódicas. Como resultado dos dados obtidos, poderemos analisar a Densidade de Estados e a Estrutura de Bandas das nossas estruturas e classificá-las como isolantes, condutoras ou semicondutoras, assim como responder à pergunta de como tais propriedades reagem à aplicação de um estiramento.

Após essa breve introdução sobre materiais de carbono e os objetivos de nossa análise, este trabalho está estruturado da seguinte forma.

No Capítulo 2 estudaremos os conceitos teóricos fundamentais a respeito de estruturas periódicas (cristalinas) e suas propriedades mais básicas. Nessa seção nos familiarizaremos com termos como "rede de Bravais", "rede Recíproca", "1ª zona de Brillouin", "espaço k", "teoria de bandas", "pontos de Dirac" e outros conceitos fundamentais que caracterizam a existência de cristais, sejam eles bidimensionais, tridimensionais, etc.

O Capítulo 3 contém a fundamentação acerca dos métodos numéricos que utilizamos na nossa análise das propriedades eletrônicas. Nessa seção estudaremos a estrutura teórica por trás do método DFT, do qual tiramos a expansão e aproximações que levam até a formulação do DFTB propriamente dito, que é o método utilizado no trabalho. Nessa seção teremos também uma exposição de como construímos nossas estruturas estudadas para utilização pelo DFTB+, assim como os parâmetros importantes utilizados.

No Capítulo 4, encontram-se os resultados das nossas simulações. Nessa seção discutimos as propriedades eletrônicas obtidas para as estruturas em equilíbrio mecânico, assim como os comportamentos observados de mudança eletrônica consequentes

do estiramento nelas aplicado.

Por fim, no Capítulo 5 resumimos os tópicos fundamentais utilizados ao longo do trabalho e reunimos as principais conclusões obtidas com os resultados, assim como propomos as principais perguntas que guiarão os próximos passos do nosso trabalho.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 REDES CRISTALINAS

Ao estudar propriedades de estruturas periódicas, como os alótropos do grafeno citados anteriormente, é sempre importante manter em mente e entender as principais modelagens teóricas por trás das Redes Cristalinas, que descrevem tais periodicidades. Na ciência de materiais sólidos, as propriedades eletrônicas mais importantes (como a semi-condutância) se expressam melhor em estruturas cristalinas [37]. Precisamos então iniciar pela definição de o que realmente é um cristal.

O teste verdadeiro da cristalinidade de um material se apresenta no nível microscópico [38], com o arranjo periódico dos íons formadores do elemento. Para isso, um conceito fundamental em tal estudo é a definição da Rede de Bravais, que caracteriza tal arranjo. Um cristal é, portanto, a adição de unidades fundamentais em um arranjo periódico que se repete (idealmente) até o infinito, sendo tais unidades formadas por átomos, grupos de átomos, ou até moléculas [37]. Cada um desses grupos individuais é chamado de **base**, e a repetição infinita dessa base constitui a **rede**. Independente do que cada uma dessas unidades é, a Rede de Bravais sumariza a geometria da estrutura. As duas principais definições para a Rede de Bravais são as seguintes [37, 38]:

1. Arranjo periódico (infinito) de pontos discretos com disposição e orientação que parecem exatamente iguais de qualquer um dos pontos pelo qual a rede é observada;
2. Rede (tridimensional) que consiste de todos os pontos com vetor de posição \mathbf{R} da forma

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3,$$

na qual \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são três vetores quaisquer, não necessariamente no mesmo plano, enquanto que n_1 , n_2 e n_3 são números inteiros arbitrários [37].

Os vetores \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 são chamados de *vetores primitivos* [38] e geram a rede como um todo. É importante salientar que ambas as definições da Rede de Bravais são equivalentes e se complementam. Além disso, também é importante perceber que apenas a existência de periodicidade não basta para caracterizar uma rede como Rede de Bravais, lembrando que tanto a orientação quanto o arranjo devem ser iguais [38]. Um bom exemplo de tal fato é a rede em formato de "favo de mel", de estruturas como

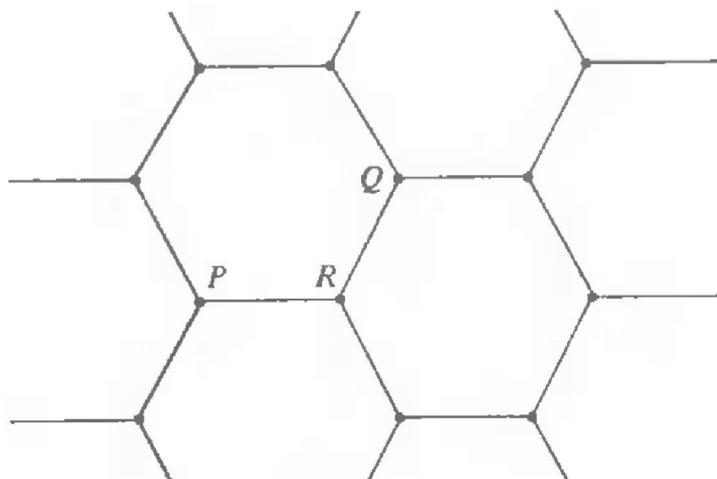


FIGURA 4 – Estrutura de rede em formato de "favo de mel". Como podemos observar, a rede é igual se observada nos pontos P ou Q, porém precisa de uma rotação de 180° para ser igual à observada pelo ponto R. Figura retirada de [38].

o grafeno, observada na FIGURA 4, cujos pontos adjacentes precisam de uma rotação de 180° para serem iguais. Devido a esse fato, tal rede não é uma Rede de Bravais.

Além disso, um conceito fundamental para o estudo de redes cristalinas é o de *célula primitiva* (ou *célula unitária primitiva*), definida como sendo um volume que, quando transladado através de todos os vetores possíveis da rede, preenche-a completamente sem que haja sobreposição de pontos ou vácuos não preenchidos [38]. Em uma célula primitiva deve haver apenas um ponto da rede e há várias maneiras de se escolher tal célula para uma dada Rede de Bravais, não havendo uma escolha única [38]. Uma outra maneira de preencher uma rede é através da translação de uma *célula convencional* ou simplesmente *célula unitária* que possui geralmente um volume maior que a primitiva e possui uma geometria que facilita a visualização da rede [38], como será mostrado mais a frente.

Para redes tridimensionais temos sete principais grupos de simetrias que totalizam 14 tipos diferentes de redes, cada uma agrupada dentro de um grupo de células (convencionais) [37]. Tais grupos são: Triclínico, Monoclínico, Ortorrômico, Tetragonal, Cúbico, Trigonal e Hexagonal e são classificados de acordo com a relação entre seus parâmetros de rede, ou seja, a distância entre átomos em cada uma das direções, assim como os ângulos entre os vetores primitivos.

Para o sistema Cúbico, talvez o mais conhecido e de mais fácil visualização desses grupos, temos três redes principais [37]: rede cúbica simples (*Simple Cubic* ou SC), rede cúbica de corpo centrado (*Body Centered Cubic* ou BCC) e a rede cúbica de face centrada (*Face Centered Cubic* ou FCC). Para essas três, temos que os parâmetros de rede (a, b e c) e ângulos (α, β e γ) entre vetores primitivos são iguais para cada uma das três dimensões, ou seja, temos $a = b = c$ assim como os três ângulos, que são retos, ou seja, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [37]. Dessas três a de mais fácil visualização é

certamente a simples cúbica, cujos vetores primitivos são dados por [38]:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \mathbf{a}_2 = b\hat{\mathbf{y}}, \mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}}, \quad (2.1)$$

na qual $a = b = c$. Tal rede pode ser facilmente visualizada na Figura 5.

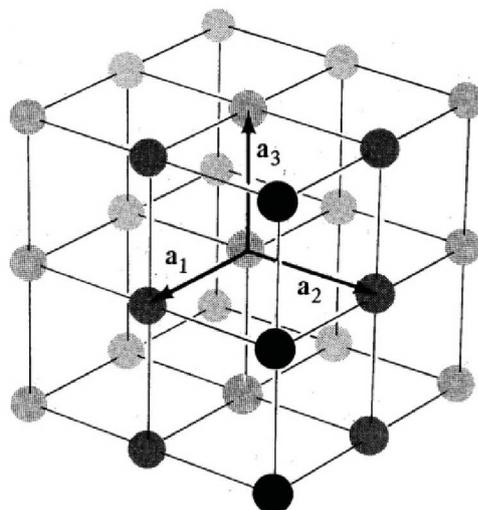


FIGURA 5 – Rede Cúbica Simples (SC), com seus três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Figura retirada de [38].

Tanto para a célula BCC como para a FCC temos a adição de pontos de rede na célula cúbica simples. Para o caso da célula BCC temos a adição de um ponto no centro do cubo como pode ser observado na Figura 6, o que resulta nos seguintes vetores primitivos:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \mathbf{a}_2 = b\hat{\mathbf{y}}, \mathbf{a}_3 = \frac{c}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad (2.2)$$

na qual temos novamente $a = b = c$.

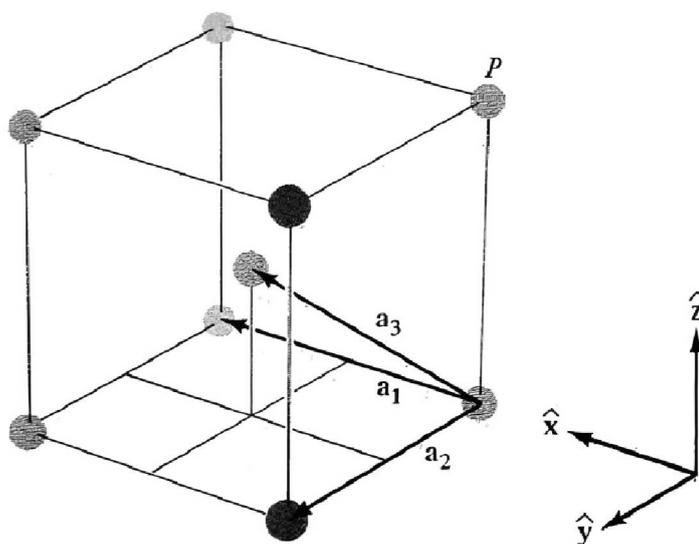


FIGURA 6 – Rede Cúbica de Corpo Centrado (BCC), com seus três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Figura retirada de [38].

Para a rede FCC, temos a adição de um ponto de rede no centro de cada face do cubo da célula SC. Tal célula pode ser observada na Figura 7 e contém os seguintes vetores primitivos

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{b}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{c}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}), \quad (2.3)$$

com $a = b = c$.

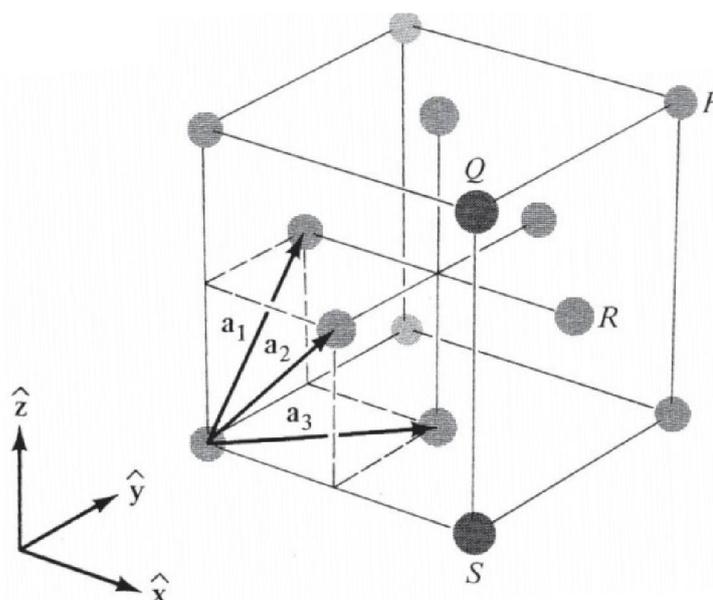


FIGURA 7 – Rede Cúbica de Face Centrada (FCC), com seus três vetores primitivos \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 . Figura retirada de [38].

Para a estrutura que estamos estudando, a célula unitária relevante é a Ortorrômbrica, que tem como principal característica um "esticamento" da célula Cúbica Simples em duas de suas direções, resultando na diferença entre seus três parâmetros de rede, porém mantendo seus três ângulos retos, ou seja, temos $a \neq b \neq c$ enquanto que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [37]. Assim como a célula Simples Cúbica, a célula ortorrômbrica possui também variantes de corpo e face centrada. A célula ortorrômbrica simples pode ser visualizada na Figura 8.

Como a escolha de uma célula primitiva é arbitrária enquanto não houver sobreposição de dois ou mais pontos, sempre podemos escolher tal célula que possua a simetria completa da rede de Bravais. Tal escolha geralmente é a chamada célula de Wigner-Seitz [38], que é definida como o local geométrico formado pelos pontos mais próximos de um certo ponto que de qualquer outro ponto em uma Rede de Bravais. Quando transladada através dos vetores primitivos, a célula de Wigner-Seitz preenche completamente todo o espaço sem causar sobreposição de pontos, portanto se encaixa na definição de célula primitiva. Por manter a simetria da rede de Bravais original [38], as propriedades eletrônicas também são preservadas. Uma célula de Wigner-Seitz para uma rede de Bravais bidimensional pode ser visualizada na Figura 9.

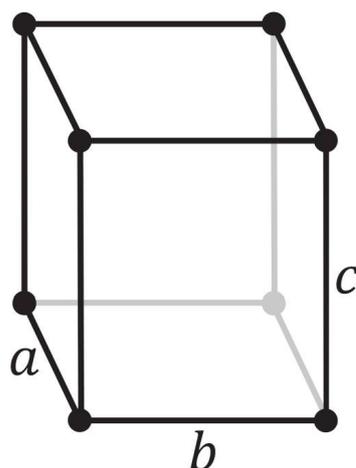


FIGURA 8 – Rede ortorrômbica simples, com seus três parâmetros de rede a , b e c . Figura retirada de [38].

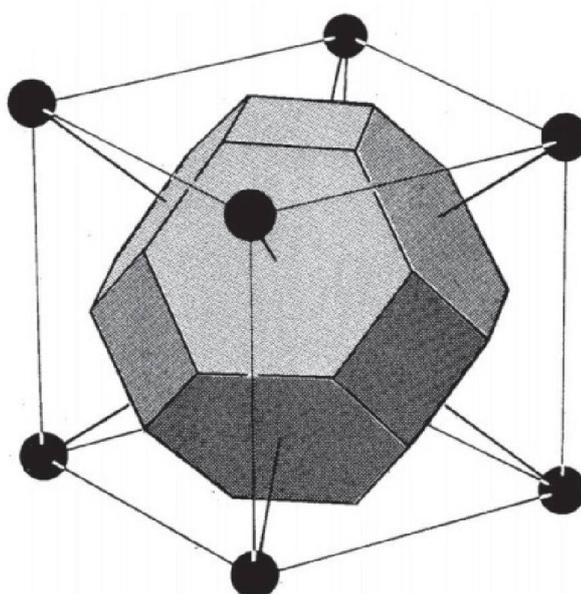


FIGURA 9 – Célula de Wigner-Seitz para uma rede cúbica de corpo centrado (BCC). Como podemos observar, os lados da célula bisetam as distâncias entre o ponto da rede e seus próximos vizinhos. Figura retirada de [38].

2.2 A REDE RECÍPROCA

A definição da rede recíproca se torna fundamental visto que para a análise das propriedades eletrônicas como a estrutura de bandas de redes cristalinas precisamos resolver a Equação de Schrödinger de forma periódica. Como trataremos de ondas propagantes, cujo vetor de onda é dado por \mathbf{k} [38], precisaremos analisar o espaço de Fourier e, para isso, precisaremos estender a periodicidade da rede de Bravais de forma conveniente.

Vamos considerar uma coleção de pontos \mathbf{R} que constituem uma rede de Bravais como definidos anteriormente e uma onda que se propaga da forma $e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}$. De forma geral, o vetor de onda \mathbf{k} não necessariamente terá a mesma periodicidade da

rede de Bravais na qual a onda se propaga, porém podemos escolher uma rede com vetores primitivos \mathbf{K} de forma a garantir essa periodicidade [38].

Portanto, o conjunto de todos os vetores \mathbf{K} que constituem ondas propagantes com a mesma periodicidade da Rede de Bravais é chamado de Rede Recíproca. Analiticamente, sabemos que \mathbf{K} pertence a uma rede recíproca se a relação

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.4)$$

for verdadeira para qualquer \mathbf{r} e todos \mathbf{R} na rede de Bravais. De ((2.4)) temos ainda

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

que define todos os vetores \mathbf{K} da rede Recíproca em função dos vetores da Rede de Bravais. Em relação à rede recíproca, a rede de Bravais que a gera é chamada de Rede Direta. Temos também que um conjunto \mathbf{K} só representa uma rede recíproca se sua rede direta é uma Rede de Bravais.

Em relação aos vetores primitivos da rede direta, para a rede recíproca podemos definir

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

de forma que ambos conjuntos de vetores primitivos obedecem à relação $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Dessa forma, qualquer vetor primitivo da rede recíproca pode ser dado por uma combinação linear da forma

$$\mathbf{K} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3. \quad (2.7)$$

Também há células de Wigner-Seitz para a rede recíproca, e são chamadas de Zonas de Brillouin (Z. B.). A célula de Wigner-Seitz mais simples da rede recíproca é chamada de Primeira zona de Brillouin, dando a entender que existem mais zonas além dela. Tal construção é importante para o estudo das propriedades eletrônicas de uma rede cristalina por conter caminhos de alta simetria que são utilizados para o cálculo da estrutura de bandas do cristal estudado.

2.3 TEORIA DE BANDAS

A seguinte seção se baseia na análise do modelo conhecido como Teoria de Bandas, que é essencial para explicar o comportamento dos elétrons em uma rede cristalina e resulta nas definições das propriedades de condução eletrônica dos materiais.

Para o modelo do elétron livre, sabemos que as todas as energias são permitidas em um conjunto contínuo de zero até o infinito [37], como observado na Figura 10.

Para tal caso, a energia é dada por

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2),$$

na qual, para condições de contorno periódicas em um cubo de lado L , os vetores de onda podem ser dados por [37]

$$k_x, k_y, k_z = 0; \pm \frac{2\pi}{L}; \pm \frac{4\pi}{L}; \dots \quad (2.8)$$

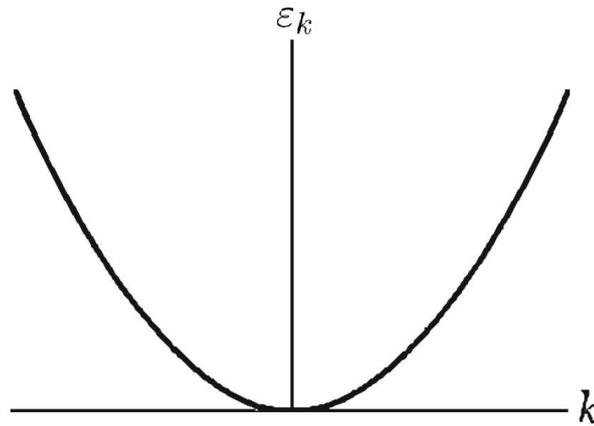


FIGURA 10 – Energia ε_k em função do vetor de onda k para um elétron livre. Figura retirada de [37].

Para o elétron livre, a função de onda é dada por uma onda plana propagante, que pode ser escrita da forma

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.9)$$

porém, nesse modelo não levamos em conta as alterações causadas na propagação da onda com a introdução da periodicidade da rede. Tal adição gera a probabilidade de existirem regiões da distribuição de energia que são proibidas de serem acessadas pelo elétron, conhecidas como *gaps* de energia. A aparição desses *gaps* resulta no tratamento da energia do elétron em bandas, e não mais em um contínuo, com regiões proibidas nas quais não há autovalores de energia e ditam se um certo material pode ser caracterizado como Isolante, Condutor (Metal ou Semimetal) ou Semicondutor.

O modelo que utilizaremos para explicar o surgimento dessas bandas em cristais é o do elétron quase livre, na qual consideramos que o elétron livre é apenas fracamente perturbado por um potencial periódico, resultante da presença dos núcleos dos íons da rede. Para um dado sólido com constante de rede a cuja 1ª zona de Brillouin esteja no intervalo $[-\pi/a, \pi/a]$, temos vetores da rede Recíproca na forma $K = 2\pi n/a$ com n um número inteiro, portanto de acordo com a relação de Bragg $(\mathbf{k} + \mathbf{K})^2 = k^2$ [37], se uma certa onda possuir o seguinte valor para seu vetor de propagação

$$k = \pm \frac{1}{2}K = \pm \frac{n\pi}{a}, \quad (2.10)$$

ocorrerá uma difração de Bragg. Portanto, quando uma onda chega nos pontos da borda da 1ª z. B., ela sofre uma reflexão e temos agora, nesse ponto específico, partes iguais de ondas que viajam para a direita e ondas que viajam para a esquerda. Quando a condição para a difração de Bragg é satisfeita, uma onda que viaja para a direita é refletida e passa a viajar para a esquerda, e vice-versa, formando assim uma onda estacionária. Essas ondas são da forma

$$\psi_+(x) = e^{i\frac{\pi x}{a}} + e^{-i\frac{\pi x}{a}} = 2 \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (2.11)$$

$$\psi_-(x) = e^{i\frac{\pi x}{a}} - e^{-i\frac{\pi x}{a}} = 2i \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (2.12)$$

na qual $+$ e $-$ representam a paridade da função $\psi(x)$. Devido aos potenciais dos íons (que podem ser observados na Figura 11 (a)), a presença das duas funções (2.11) e (2.12) ocasionam o "empilhamento" de elétrons em regiões diferentes da rede. A densidade de probabilidade é dada por $\rho = \psi^* \psi = |\psi|^2$, portanto para ψ_+ , teremos

$$\rho_+(x) = |\psi_+|^2 \propto \cos^2\left(\frac{\pi x}{a}\right). \quad (2.13)$$

Como podemos observar de (2.13) e da Figura 11 (b), as ondas estacionárias resultantes de ψ_+ terão maior probabilidade de estarem em regiões com $x = ma$, com m um número inteiro, o que acarretará em um empilhamento de elétrons nas regiões

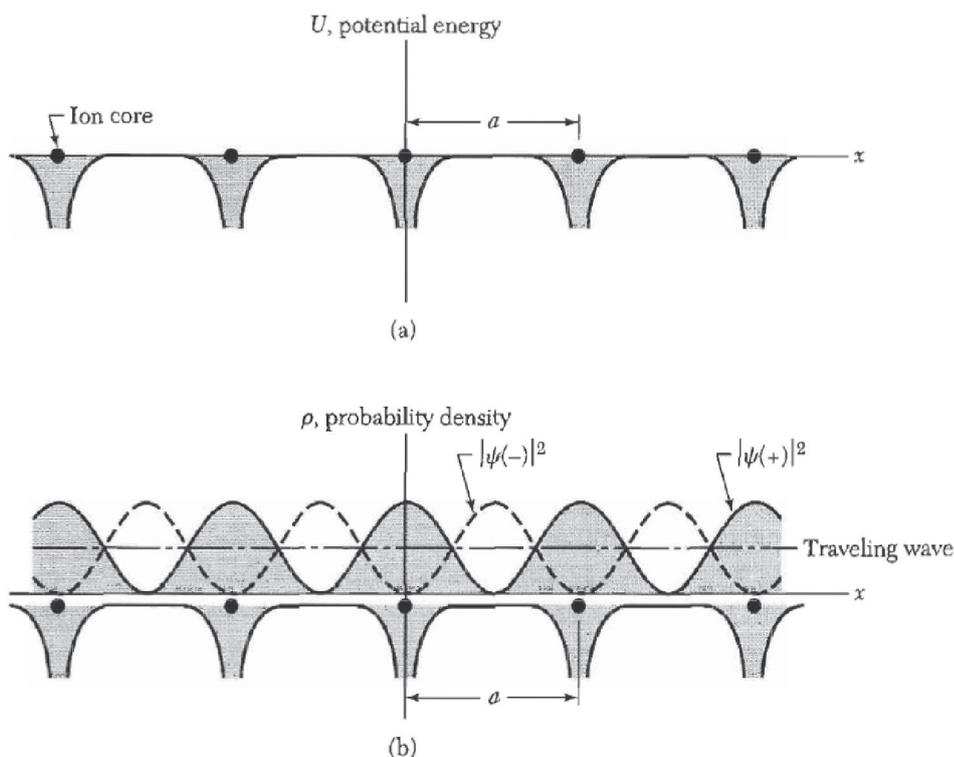


FIGURA 11 – (a) Variação da energia potencial de um elétron em uma rede linear. (b) Densidades de probabilidade ρ para as ondas estacionárias $|\psi_+|$ e $|\psi_-|$ e para a onda propagante. Figura retirada de [37].

próximas às posições dos íons. Tal concentração de elétrons resulta na diminuição da energia potencial total dessa região, ou seja, nas proximidades do ponto que marca o fim da 1ª z. B. Para ψ_- temos o caso recíproco, sendo a densidade de probabilidade dada por

$$\rho_-(x) = |\psi_-|^2 \propto \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (2.14)$$

portanto, contrário ao caso anterior, teremos uma concentração de elétrons em posições mais distantes dos íons, causando um aumento da energia potencial nessa região. Essas diferenças de energia potencial resultam no aparecimento do *gap* de energia nos pontos que limitam a 1ª z. B., como pode ser observado na Figura 12.

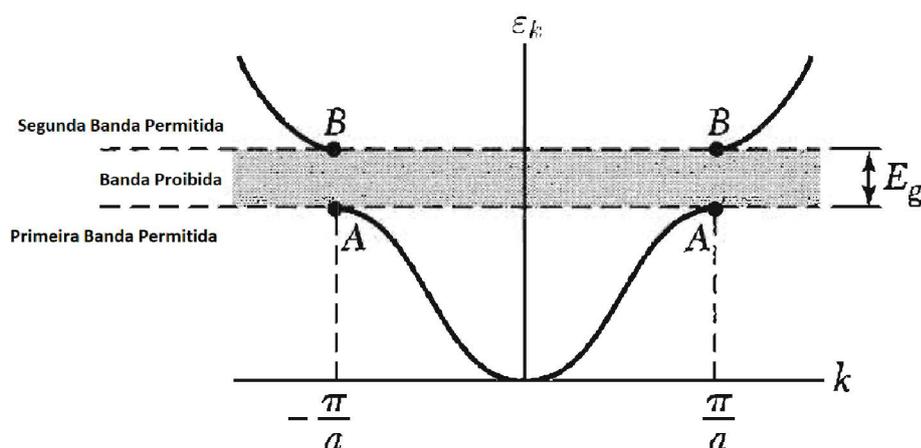


FIGURA 12 – Deformação da energia do elétron livre devido à presença de íons e um potencial periódico. Observamos a separação da parábola da Figura 10 com o aparecimento do *gap*. Figura adaptada de [37].

De forma mais geral, podemos entender as consequências de um potencial fraco e periódico de uma maneira bem simples. Vamos considerar o caso unidimensional como tratado até agora, na qual nossa rede é linear e temos pontos de Bragg no lugar de planos. Para a maior parte do espaço, a energia do nosso elétron pode ser tratada como a parábola observada nas Figuras 10 e 13 (a) exceto nas proximidades do "ponto" de Bragg. Para saber como é o comportamento da energia do elétron nessa região, ou seja, perto do ponto da rede recíproca de valor $\frac{1}{2}K$, precisamos desenhar outra curva de elétron livre centrada no ponto K (Figura 13 (b)). A correção da energia será feita no ponto onde as duas parábolas se cruzam, pois naquele ponto ela é duplamente degenerada. Corrigimos então esse ponto criando uma diferença de $2|U_K|$ entre as energia menor e maior (Figura 13 (c)), na qual U_K é o valor da energia do potencial periódico no ponto de Bragg K da rede unidimensional (o fator 2 aparece graças à degenerescência dupla que é gerada em tal ponto), e consideramos então tais mudanças como sendo perturbações no ramo original, chegando então na Figura 13 (d). Repetimos esse processo para os restantes planos de Bragg e obtemos, então, a Figura 13 (e). Essa forma de representar os níveis de energia é conhecido como *esquema de zona estendida*. Podemos também optar por uma representação que

concentra todas as bandas na 1ª zona de Brillouin, precisamos então transladar todas as peças da Figura 13 (e) por um vetor K da rede recíproca, resultando na Figura 13 (f) e na representação chamada de *esquema de zona reduzida*. Por fim, podemos também observar a periodicidade da rede repetindo a Figura 13 (f) para o resto da rede Recíproca, resultando no *esquema de zona repetida* (Figura 13 (g)).

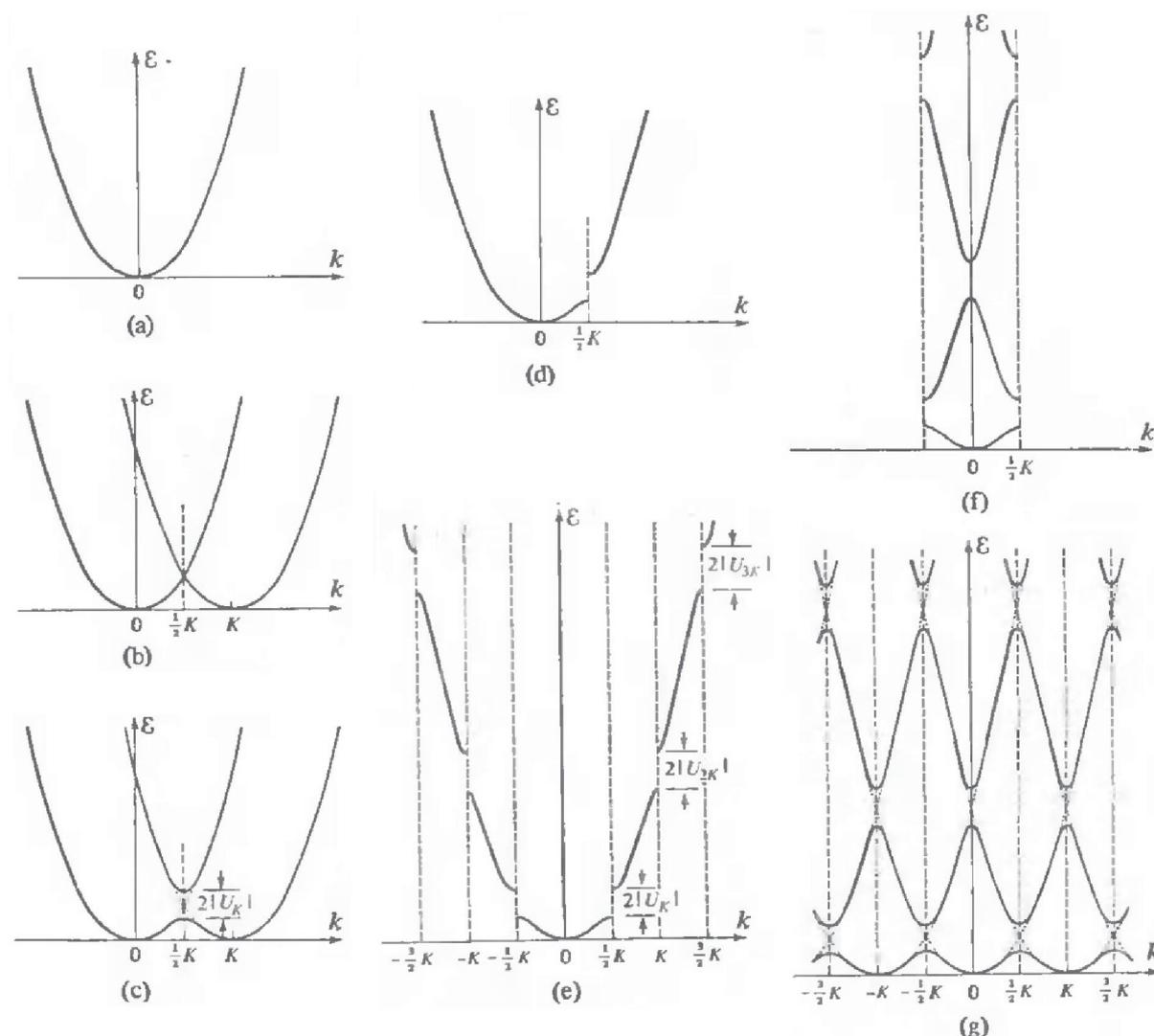


FIGURA 13 – Passo a passo da análise da perturbação causada na energia do elétron livre na presença de um potencial periódico introduzido pela rede cristalina (energia ϵ em função do vetor de onda k). (a) Energia do elétron livre. (b) Adicionamos mais uma parábola centrada no ponto K . (c) Localizamos a degenerescência no ponto $K/2$ e abrimos um gap entre bandas superiores e inferiores. (d) Com a abertura do gap, observamos a qual parábola (qual partícula) pertence cada ramo. (e) Estendemos a análise para os outros planos de Bragg. (f) Esquema de zona reduzida. (g) Esquema de zona repetida. Figura adaptada de [38].

2.4 GRAFENO

O grafeno é feito de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal, como pode ser observado na Figura 14 à esquerda. É uma rede com apenas dois

átomos em sua célula unitária, cujos vetores de rede são escritos como

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3\hat{\mathbf{x}} - \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}), \quad (2.15)$$

com $a \approx 1,42 \text{ \AA}$ [2] sendo o parâmetro de rede. Para a rede recíproca, temos

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{\mathbf{x}} + \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(\hat{\mathbf{x}} - \sqrt{3}\hat{\mathbf{y}}). \quad (2.16)$$

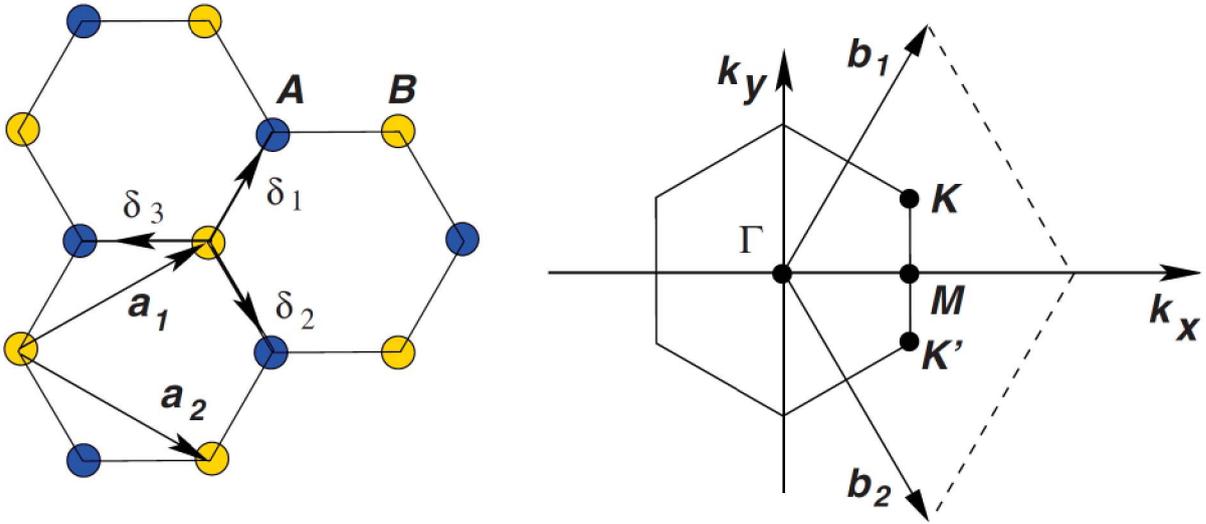


FIGURA 14 – Rede em favo de mel e sua zona de Brillouin. À esquerda: estrutura de rede do grafeno (vetores unitários \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , e distâncias aos próximos vizinhos δ_i , com $i = 1, 2, 3$). À direita: 1ª zona de Brillouin do grafeno com os principais pontos de alta simetria de seu grupo espacial (P6mm, no. 183 [2]). Figura retirada de [2].

De particular importância para o grafeno, podemos observar os pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' da 1ª zona de Brillouin, na Figura 14 à direita. Tais pontos são responsáveis pelas características únicas do grafeno. Nestes pontos, observamos o surgimento de cones entre as bandas de valência e condução, que se encontram nos chamados pontos de Dirac, observados na Figura 15. Tais cones foram observados primeiramente por Wallace [6].

Para uma cadeia de átomos, o modelo de *Tight binding* é descrito considerando que um átomo pode saltar para seus vizinhos mais próximos [2]. Dessa forma, o hamiltoniano pode ser escrito como (utilizando unidades de forma que $\hbar = 1$)

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c.), \quad (2.17)$$

na qual $a_{\sigma,i}$ e $b_{\sigma,j}$ são os pares de criação e $a_{\sigma,j}^\dagger$ e $b_{\sigma,i}^\dagger$ são os pares de aniquilação de um elétron com spin *up* ou *down* no ponto descrito pelo vetor \mathbf{R}_I [2], assim como os termos *H.c.* representam os elementos Hermitianos conjugados. Temos também que t e t' representam as energia para o elétron passar para seus vizinhos próximos e

segundos vizinhos próximos, respectivamente. A partir da solução de (2.17), podemos obter a energia do elétron como sendo

$$E_{\pm} = \pm\sqrt{3 + f(\mathbf{k})} - t'f(\mathbf{k}), \quad (2.18)$$

na qual E_+ é a energia da banda de condução e E_- é a dispersão da banda de valência, com $f(\mathbf{k})$ sendo a dispersão completa da estrutura de banda do grafeno [2].

A dispersão linear em torno dos pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' (1ª zona de Brillouin do grafeno), é obtida expandindo $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ (com $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$), e assim, podemos escrever a energia como [2]

$$E_{\pm} \approx \pm v_f |\mathbf{q}| + O[(q/K)^2], \quad (2.19)$$

expressão originalmente obtida por Wallace em 1947 [6]. Nessa equação, \mathbf{q} representa o momento associado aos pontos de Dirac já mencionados e v_f é a velocidade de Fermi (velocidade de deriva dos elétrons). A consequência direta dessa dispersão é que a velocidade de Fermi passa a não depender da energia e do momento quadrático do elétron (como para o caso de uma partícula livre clássica).

Outra propriedade extremamente curiosa do grafeno é a forma como sua geometria afeta suas características eletrônicas. Podemos separar uma folha de grafeno em duas direções diferentes e formar com elas fitas semi-finitas com duas formas distintas. Causamos, dessa forma, o surgimento de dois novos tipos de material: as nano fitas de carbono do tipo *Zigzag* e *Armchair* [39–41] como na Figura 16. Para a fita em forma *Zigzag*, temos propriedades metálicas do material, já que não há gap de energia entre as bandas de condução e valência. Já para a borda *Armchair*, temos o comportamento semicondutor, visto que há um espaçamento entre tais bandas.

Além desses efeitos, sabemos também que há modificações de propriedades eletrônicas resultantes do empilhamento de múltiplas camadas de grafeno [42, 43]. Por fim, vastas propriedades do grafeno já foram estudadas, como propriedades ópticas [44–47], térmicas [48–51] e elásticas [52–54].

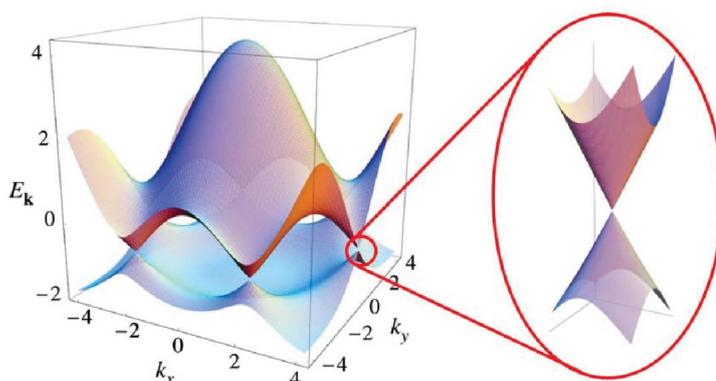


FIGURA 15 – Representação tridimensional das bandas do grafeno. Aqui podemos observar o surgimento dos *Cones de Dirac*. Figura retirada de [2].

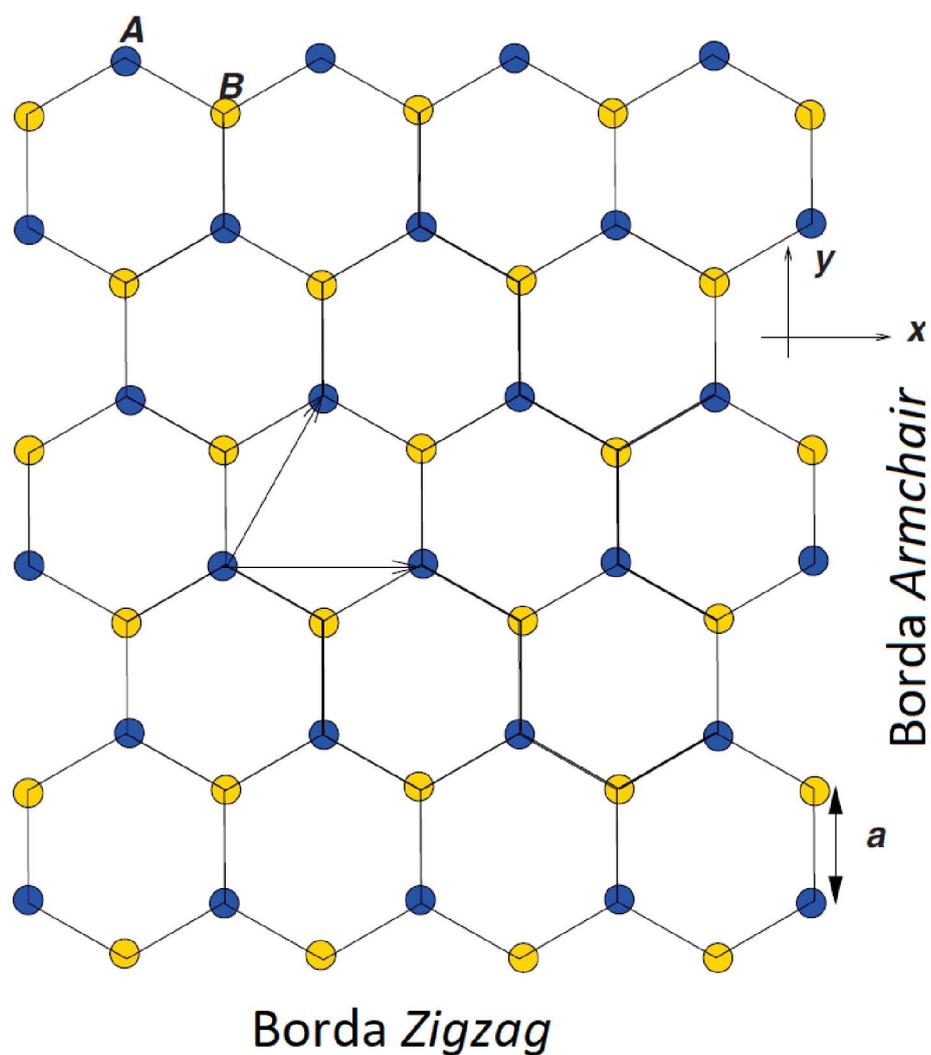


FIGURA 16 – Rede em favo de mel possibilitando a observação de ambas as bordas *Zigzag* e *Armchair*. Quando analisada na forma de fitas com a geometria da borda *Zigzag*, observa-se caráter metálico, porém quando estudada na geometria da borda *Armchair*, possui caráter semicondutor. Figura adaptada de [2].

3 MÉTODO E MATERIAIS

Uma das maiores revoluções para a física do século XX foi certamente o desenvolvimento da Mecânica Quântica [55]. O início da utilização de computadores para métodos de simulação numérica a partir da segunda metade do século XX possibilitou a solução de muitos problemas extremamente complexos, assim como a solução da famosa Equação de Schrödinger para um problema de muitos corpos através da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, ou DFT). Nesta seção serão introduzidas as ideias fundamentais por trás da Teoria do Funcional da Densidade, assim como as aproximações necessárias aplicadas à tal teoria que levam à utilização de um modelo de *Tight-Binding* para a formulação do método utilizado nesse trabalho, a Teoria do Funcional da Densidade baseado em *Tight-Binding* (*Density Functional based Tight-Binding*, ou DFTB).

3.1 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Como citado acima, o DFT tem como principal objetivo a solução da Equação de Schrödinger para um problema de muitos corpos, ou seja, encontrar as autoenergias do sistema para as muitas funções de onda dos átomos e elétrons presentes. Através da aplicação dos Teoremas de Hohenberg-Kohn e a solução das Equações de Kohn-Sham encontramos a energia do estado fundamental como sendo um funcional minimizado da densidade eletrônica. Nesta seção, utilizaremos principalmente a referência [55], com a exceção de alguns casos nos quais outra fonte será mostrada.

Para isso, partimos de algumas observações acerca da Mecânica Quântica envolvida no nosso problema. Quando queremos obter respostas acerca de um material, seja ele um cristal, um polímero ou algum outro tipo, primeiro precisamos vê-lo como uma coleção de átomos e podemos observar cada um isoladamente. Aplicar a Equação de Schrödinger significa encontrar propriedades fundamentais do sistema, como sua energia.

Uma primeira observação importante a se fazer é que o núcleo de um átomo (formado por prótons e nêutrons) é muito mais pesado que cada elétron individual (cada próton ou nêutron tem cerca de 1800 vezes a massa de um único elétron), portanto cada elétron responde muito mais rapidamente às mudanças de energia cinética que ocorrem em suas redondezas do que os núcleos propriamente ditos. Portanto, podemos aplicar o que é conhecido como *Aproximação de Born-Oppenheimer* e desacoplar o problema, separando-o em duas partes diferentes: o movimento de elétrons em um campo de potenciais gerados pelos íons localizados em posições fixas e o movimento

dos núcleos em um campo de potencial gerado pelos elétrons. Tal aproximação nos permite resolver um problema de muitas partículas em um campo de potenciais e, portanto, encontrar o estado de menor energia, ou seja, o *estado fundamental* do sistema. Para M núcleos posicionados em $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M$, podemos expressar a energia do estado fundamental como sendo uma função dessas M posições, ou seja, como $E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$. Tal função é conhecida como *Superfície de energia potencial adiabática* dos átomos.

Como estamos tratando do caso mais simples de DFT, usaremos a Equação de Schrödinger Independente do Tempo e assim não estaremos resolvendo um problema de dinâmica de corpos, para isso precisaríamos usar o método conhecido como TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory* ou Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo), que levaria em conta a dependência temporal do nosso sistema de interesse. Para um determinado operador Hamiltoniano H , definido pelo problema estudado, temos a famosa relação $H\psi = E\psi$, na qual ψ é a função de onda. Para cada autoestado ψ_n é associado um autovalor de energia (ou ainda uma autoenergia) dado por E_n . Como o operador H é definido diferentemente para cada sistema estudado, teremos diferentes formas de H , como os famosos exemplos da partícula livre ou em um poço de potencial, assim como os exemplos de osciladores harmônicos quânticos. Para o presente problema, que consiste em inúmeros elétrons se movimentando ao redor de íons, a Equação de Schrödinger Independente do Tempo terá a forma

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi = E\psi, \quad (3.1)$$

na qual m é a massa do elétron, \hbar é a constante de Planck reduzida. Dentro dos colchetes temos os termos de energia do sistema, que são respectivamente, a energia cinética dos i elétrons, a energia de interação de cada elétron com os muitos íons (aqui mostrada como sendo um potencial $V(\mathbf{r}_i)$ sentido por cada elétron de posição \mathbf{r}_i) e por fim o termo de interação entre elétrons $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$. A função de onda do sistema depende apenas das posições dos N elétrons, portanto temos $\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$.

Como cada átomo possui muitos elétrons, podemos perceber que tal problema consistirá de $3N$ dimensões (como cada elétron por si é caracterizado em 3 dimensões). Além da grande dimensão do sistema, podemos também observar que o Hamiltoniano do sistema possui um termo de interação entre elétrons, e portanto, cada função de onda só pode ser definida se todas as outras também o forem. Dessa forma, tal é um problema de muitos corpos.

Sabemos que a função de onda é uma grandeza que não pode ser diretamente medida ou observada, portanto a grandeza de interesse envolvida é a probabilidade existente de que o sistema esteja em uma dada distribuição, ou seja, a grandeza dada por $\psi^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Como não nos interessa atribuir índices a partículas

distintas, a grandeza de real importância é a densidade de elétrons em um certo ponto do espaço, dada por

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

na qual $\psi_i(\mathbf{r})$ passa a ser a função de onda de um único elétron i e o fator multiplicativo 2 aparece por conta do spin do elétron. A principal vantagem do DFT é que a energia passa a ser tratada como um funcional da densidade (dada por (3.2)), reduzindo um problema de $3N$ dimensões para um de apenas 3.

O campo de estudos do método de DFT consiste fundamentalmente de dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn em 1964 [56], assim como um sistema de equações auto-consistentes proposto por Kohn e Sham em 1965 [57]. Os dois teoremas de Hohenberg-Kohn são formulados da seguinte maneira:

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 como um todo é a densidade verdadeira e corresponde à solução completa da Equação de Schrödinger.

O primeiro teorema pode ser entendido da seguinte maneira: existe um mapeamento direto entre a função de onda do estado fundamental e seu autovalor de energia, ou seja, podemos escrever a energia como sendo $E[n(\mathbf{r})]$, ou ainda, podemos dizer que a densidade do estado fundamental determina unicamente todas as propriedades de tal estado, como a energia e a função de onda. E temos agora uma forma de resolver o problema como sendo função de três variáveis espaciais através da densidade ao invés das $3N$ coordenadas de todos os elétrons do sistema (N partículas, cada uma com 3 coordenadas espaciais).

A importância do segundo teorema pode então ser observada, visto que o primeiro não define nada sobre como deve ser a forma de tal funcional, apenas que ele existe e define o sistema como um todo. O segundo teorema nos diz que se a forma verdadeira do funcional é conhecida, podemos variar a densidade até que o referido funcional obtido seja mínimo, assim mostrando que pode-se utilizar de métodos variacionais para ser obtido.

Dessa forma, podemos começar escrevendo a energia da seguinte maneira [58]:

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

na qual T é a energia cinética do sistema, E_{ext} contém os termos de interação externa (incluindo as interações entre elétrons e íons) e os dois últimos termos contêm as interações entre dois elétrons e entre dois íons, respectivamente.

Partindo agora dos teoremas de Hohenberg-Kohn, sabemos que a energia do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade. Vamos também separar um pouco mais os termos da soma (3.3) em interações específicas cujas formas conhecemos. Temos, então,

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

na qual T_s é a energia cinética não interagente (energia dos elétrons apenas), E_H é a energia de Hartree e E_{xc} é o termo de correlação ou de troca, dado por [58]

$$E_{xc} = (T - T_s) + (E_{ee} - E_H), \quad (3.5)$$

que representa as interações mais complexas para um sistema de muitos corpos. Considerando as funções de onda de elétrons individuais $\psi_i(\mathbf{r})$, podemos ainda observar (3.4) como sendo um sistema de equações que possuem a seguinte forma

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Tais equações recebem o nome de Equações de Kohn-Sham, e possibilitam o tratamento do sistema através de várias expressões, cada uma para um elétron individual, assim sendo diferente de (3.1), que trata a energia do sistema como um todo. A importância dessas equações está no fato de que agora podemos encontrar a densidade de elétrons resolvendo equações para elétrons individuais, o que causa a diminuição da dimensão já citada anteriormente.

Para simplificar a notação, vamos considerar a partir desse ponto que $\hbar/m_e = 4\pi\varepsilon_0 = e = 1$, e temos, portanto, o raio de Bohr ($a_0 = 0,5292 \text{ \AA}$) como unidade de comprimento e o Hartree ($\text{Ha} = 27,2114 \text{ eV}$) como unidade de energia [58]. Além disso, consideramos $n(\mathbf{r}) \rightarrow n$, $n(\mathbf{r}') \rightarrow n'$, $\int d^3r \rightarrow \int$ e $\int d^3r' \rightarrow \int'$ para condensá-la ainda mais. Dessa forma, podemos escrever (3.4) em função dos autoestados como

$$E[n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n \right) | \psi_a \rangle + \frac{1}{2} \int \int' \frac{nn'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}[n] + E_{II}, \quad (3.7)$$

na qual f_a é a ocupação de um estado de uma única partícula ψ_a com energia ε_a . Até agora, todas as considerações feitas são exatas e vamos, portanto, começar a aproximar alguns termos. Vamos considerar um sistema com densidade $n_0(\mathbf{r})$ composta de átomos livres e neutros de forma que não há (artificialmente) nenhuma transferência de carga. Sabemos que $n_0(\mathbf{r})$ não minimiza a energia do sistema, porém está na vizinhança de algum $n_{min}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \delta n_0(\mathbf{r})$ que o faz. Portanto, precisamos expandir (3.7) variacionalmente até segunda ordem a partir de uma pequena flutuação $\delta n(\mathbf{r})$ [58],

obtendo assim:

$$\begin{aligned}
E[\delta n] \approx & \sum_a f_a \langle \psi_a | \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext} + V_H[n_0] + V_{xc}[n_0] \right) | \psi_a \rangle \\
& + \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n' - \frac{1}{2} \int V_H[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) \\
& + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}). \tag{3.8}
\end{aligned}$$

Além da expansão, podemos agrupar os termos de forma mais conveniente. A primeira linha de (3.8) pode ser agrupada como o termo de estrutura de banda da seguinte maneira:

$$E_{BS}[\delta n] = \sum_a f_a \langle \psi_a | H[n_0] | \psi_a \rangle. \tag{3.9}$$

O segundo termo representa a energia de flutuações de carga, contendo principalmente termos de interação de Coulomb além de termos correlação (ou troca), e é por isso chamado de termo de Coulomb e dado por

$$E_{coul}[\delta n] = \frac{1}{2} \int \int' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n \delta n'. \tag{3.10}$$

Por fim, os últimos quatro termos são agrupados e chamados de energia repulsiva devido à presença do termo de interação íon-íon, sendo dados por

$$E_{rep} = -\frac{1}{2} \int V_H[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}) + E_{xc}[n_0] + E_{II} - \int V_{xc}[n_0](\mathbf{r}) n_0(\mathbf{r}). \tag{3.11}$$

Com esses novos agrupamentos, podemos por fim escrever o funcional de energia como sendo [58]

$$E[\delta n] = E_{BS}[\delta n] + E_{coul}[\delta n] + E_{rep}. \tag{3.12}$$

Agora que chegamos a sua forma final podemos perceber a principal questão que orbita ao redor das equações de Kohn-Sham. Tais equações tem como objetivo principal encontrar a forma da função de onda para cada elétron individual, porém para resolvê-la precisamos saber o potencial de Hartree, que é definido através da densidade de elétrons. Por fim, sabemos que para encontrar a densidade de elétrons, de acordo com (3.2), precisamos das funções de onda encontradas pelas equações de Kohn-Sham. Para quebrar esse ciclo precisamos de um algoritmo que resolva esse problema até que uma auto-consistência seja atingida. Portanto, o método a se seguir é da seguinte forma:

1. Definir uma densidade inicial $n(\mathbf{r})$ (um *Ansatz*);

2. Resolver as equações de Kohn-Sham com a densidade definida no item anterior e encontrar as funções de onda $\psi_i(\mathbf{r})$;
3. Calcular uma nova densidade de elétrons através das funções de onda encontradas pela resolução das equações do passo anterior, de forma que $n_{KS}(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})$;
4. Comparar a nova densidade $n_{KS}(\mathbf{r})$ com a densidade anterior $n(\mathbf{r})$, utilizada para resolver as equações de Kohn-Sham. Se ambas forem iguais, então a auto-consistência foi alcançada e a forma verdadeira da densidade foi encontrada. Caso contrário, nosso novo chute será feito com $n_{KS}(\mathbf{r})$ e o processo retorna do início até que seja alcançada a auto-consistência.

Assim que a auto-consistência é atingida, sabemos a forma verdadeira da densidade e podemos prosseguir com nossas contas até definirmos a energia do estado fundamental.

Antes de prosseguirmos para a aplicação do modelo de *Tight-Binding* há algumas considerações importantes a serem feitas à respeito dos termos E_{coul} e E_{rep} .

Vamos começar por E_{rep} . Sabemos que tal funcional possui um termo de interação entre íons e um termo de troca ou correlação, portanto sabemos que tem caráter repulsivo assim como uma certa complexidade por causa da correlação. Para o DFTB, o termo repulsivo terá uma função equivalente ao funcional de troca (E_{xc}) que observamos no DFT [58].

Como podemos ver em (3.11), temos termos (como o potencial de Hartree) que dependem de integrais realizadas em todo o volume. Quando separamos em volumes atômicos, observamos que tais integrais se tornam somas de pares de átomos com dependência apenas nos números atômicos ($n(\mathbf{r})$), assim como o termo de repulsão entre íons depende apenas dos números de valência desses pares de íons [58]. Dessa forma, podemos aproximar o termo repulsivo como sendo

$$E_{rep} = \sum_{I < J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}). \quad (3.13)$$

Portanto, para cada par de átomos, haverá um termo de potencial $V_{rep}^{IJ}(R)$ que depende apenas dos números atômicos.

Para o termo de coulomb E_{coul} vamos fazer a mesma consideração e separar o volume total em uma soma de volumes atômicos. Com esses volumes, podemos decompor δn em contribuições atômicas da seguinte maneira:

$$\delta n(\mathbf{r}) = \sum_I \Delta q_I \delta n_I(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

na qual Δq_I é o número de elétrons extras em um átomo e os $\delta n_I(\mathbf{r})$ são normalizados. Substituindo as integrais em (3.10) por essas integrais sobre volumes, os termos com $I = J$ serão dados por

$$E_{coul}[\delta n] = \frac{1}{2} \Delta q_I^2 \int_{V_I} \int_{V_I}' \left(\frac{\delta^2 E_{xc}[n_0]}{\delta n \delta n'} + \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \delta n_I \delta n_I'. \quad (3.15)$$

Da física atômica, sabemos que a energia pode ser vista como uma função de Δq através de

$$\begin{aligned} E(\Delta q) &\approx E_0 + \left(\frac{\partial E}{\partial \Delta q} \right) \Delta q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \Delta q^2} \right) \Delta q^2 \\ &= E_0 - \chi \Delta q + \frac{1}{2} U \Delta q^2, \end{aligned} \quad (3.16)$$

na qual χ é a eletronegatividade e U é o chamado U de Hubbard [58]. Comparando (3.15) e (3.16), vemos que para $I = J$, temos

$$E_{coul} = \frac{1}{2} U_I \Delta q_I^2 \quad (3.17)$$

Quando $I \neq J$ as contribuições de correlação desaparecem por serem localizadas, portanto sobra apenas o termo eletrostático

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \Delta q_I \Delta q_J \int_{V_I} \int_{V_J}' \frac{\delta n_I \delta n_J'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.18)$$

A princípio não sabemos a forma de δn , mas se assumirmos alguma forma funcional, as integrais podem ser resolvidas analiticamente. Vamos assumir uma forma Gaussiana [58], visto que estamos lidando com distribuições locais de carga das populações extras Δq_I e Δq_J . Dessa forma, introduzindo um funcional Gaussiano podemos manter a periodicidade resultante do arranjo de íons. Tal forma é dada por

$$\delta n_I(\mathbf{r}) = \frac{q}{(2\pi\sigma_I^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma_I^2}\right), \quad (3.19)$$

na qual

$$\sigma_I = \frac{\text{FWHM}_I}{\sqrt{8 \ln 2}}, \quad (3.20)$$

sendo FWHM_I a Largura à meia altura do perfil. Temos, portanto

$$\int_{V_I} \int_{V_J}' \frac{\delta n_I \delta n_J'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\text{erf}(C_{IJ} R_{IJ})}{R_{IJ}} \equiv \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \quad (3.21)$$

na qual C_{IJ} é dado por

$$C_{IJ} = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\text{FWHM}_I^2 + \text{FWHM}_J^2}} \quad (3.22)$$

Por fim, podemos afirmar que, assumindo apenas interações de origem Coulombicas, podemos estimar os tamanhos das flutuações de carga, que por sua vez podem ser usadas para estimar as interações de Coulomb entre os átomos [58]. Concluindo essa sub-seção, temos que o termo de Coulomb é dado por

$$E_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J, \quad (3.23)$$

na qual temos

$$\gamma_{IJ}(R_{IJ}) = \begin{cases} U_I, & I = J \\ \frac{\text{erf}(C_{IJ}R_{IJ})}{R_{IJ}}, & I \neq J \end{cases} \quad (3.24)$$

3.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE BASEADO EM *TIGHT-BINDING* (DFTB)

Até o momento fizemos apenas considerações acerca dos resultados obtidos para o método de DFT porém não introduzimos ainda o modelo de *Tight-Binding*. Nesta seção utilizaremos [58] como principal referência. Como mencionado anteriormente, consideramos apenas a interação dos elétrons de valência, pois as contribuições dos elétrons internos estão contidas no termo de energia repulsiva. Esse modelo consiste na consideração de que os elétrons estão fortemente ligados, portanto usamos uma base local mínima para expandir o autoestado $\psi_a(\mathbf{r})$ da forma

$$\psi_a(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu}^a \varphi_{\mu}(\mathbf{r}), \quad (3.25)$$

e a minimalidade da base significa que há apenas uma função radial para cada estado de momento angular. Com essa expansão, a estrutura de bandas se torna

$$E_{BS} = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a H_{\mu\nu}^0, \quad (3.26)$$

na qual $H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | H^0 | \varphi_{\nu} \rangle$ representa os elementos de matriz do operador Hamiltoniano. Pelo formalismo de *Tight-Binding* temos a matriz $H_{\mu\nu}^0$ como principal parâmetro, portanto os elementos de matriz são apenas números.

Utilizando a expansão dos estados, podemos calcular o número de elétrons em um átomo I através de

$$q_I = \sum_a f_a \int_{V_I} |\psi_a(\mathbf{r})|^2 d^3r = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_{\mu}^{a*} c_{\nu}^a \int_{V_I} \varphi_{\mu}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\nu}(\mathbf{r}) d^3r, \quad (3.27)$$

portanto, se nenhum dos dois orbitais μ ou ν pertencem ao átomo I , a integral será nula, já que é calculada no volume V_I . Se ambos pertencem ao átomo I , a integral será $\delta_{\mu\nu}$ devido à ortonormalidade dos orbitais de um mesmo átomo. Se cada orbital

pertence a um átomo distinto, temos o caso mais interessante, no qual a integral é dada por

$$\int_{V_I} \varphi_\mu^*(\mathbf{r})\varphi_\nu(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2} \int_V \varphi_\mu^*(\mathbf{r})\varphi_\nu(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} S_{\mu\nu}. \quad (3.28)$$

Aqui temos a definição de uma grandeza muito importante para o método DFTB: a matriz de *overlap*, cujos elementos de matriz são dados por $S_{\mu\nu}$ e definidos por, como visto em (3.28),

$$S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle. \quad (3.29)$$

O conceito da matriz de *overlap* pode ser visualizado na Figura (17), que representa a sobreposição de orbitais de dois átomos vizinhos. Imaginamos que temos um átomo I com orbital φ_μ numa posição \mathbf{R}_I em relação à origem e um outro átomo vizinho J com um orbital φ_ν em uma posição \mathbf{R}_J ao lado do primeiro. Como estão próximos, haverá uma sobreposição entre os orbitais φ_μ e φ_ν , que é a solução da integral (3.28).

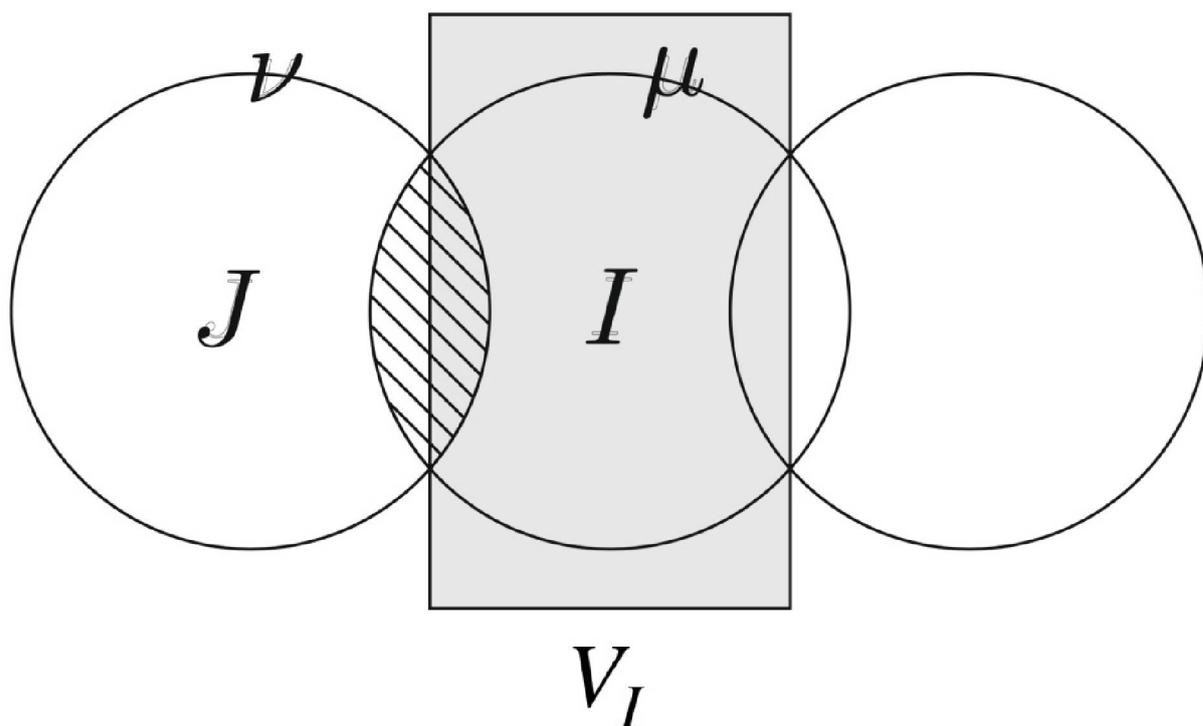


FIGURA 17 – Integração da sobreposição dos orbitais locais. A área sombreada representa o volume V_I ocupado pelo átomo I e as esferas representam a distribuição espacial dos orbitais dos diferentes átomos, com os orbitais $\mu \in I$ e $\nu \in J$. A área hachurada representa exatamente a sobreposição dos dois orbitais, e podemos observar que apenas metade dela está sendo integrada no volume V_I , o que explica o fator $1/2$ em (3.28). Figura adaptada de [58].

A carga, ou população de elétrons no átomo I será, portanto, dada por

$$q_I = \sum_a f_a \sum_{\mu \in I} \sum_{\nu} \frac{1}{2} (c_\mu^{a*} c_\nu^a + c.c.) S_{\mu\nu}, \quad (3.30)$$

na qual c.c. é o complexo conjugado do termo anterior dentro dos parênteses. Teremos então que $\Delta q_I = q_I + q_I^0$ sendo q_I^0 o número de elétrons de valência de um átomo neutro. Tal método é chamado de análise de população de Mulliken e estamos agora prontos para a forma final da energia do sistema. Juntando todas as considerações feitas a respeito dos outros termos de energia, temos, juntando o termo de Estrutura de Banda, de Coulomb e de Repulsão,

$$E = \sum_a f_a \sum_{\mu\nu} c_\mu^{a*} c_\nu^a H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} \sum_{IJ} \gamma_{IJ}(R_{IJ}) \Delta q_I \Delta q_J + \sum_{I<J} V_{rep}^{IJ}(R_{IJ}), \quad (3.31)$$

na qual os termos são, a princípio, todos definidos. Assim como no DFT, precisamos agora minimizar a energia para que possamos encontrar as grandezas relevantes para o sistema, portanto iremos variar a grandeza $\delta(E - \sum_a \varepsilon_a \langle \psi_a | \psi_a \rangle)$, e obtemos assim o equivalente às equações de Kohn-Sham para o DFTB, que possuem a forma

$$\sum_\nu c_\nu^a (H_{\mu\nu} - \varepsilon_a S_{\mu\nu}) = 0 \quad (3.32)$$

para todos a e μ . Os elementos de matriz do Operador Hamiltoniano podem ser escritos na seguinte forma, tendo $\mu \in I$ e $\nu \in J$:

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_K (\gamma_{IK} + \gamma_{JK}) \Delta q_K, \quad (3.33)$$

ou ainda, tomando o potencial no átomo I devido a flutuações de carga como sendo $\varepsilon_I = \sum_K \gamma_{IK} \Delta q_K$,

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + h_{\mu\nu}^1 S_{\mu\nu}, \quad (3.34)$$

na qual

$$h_{\mu\nu}^1 = \frac{1}{2} (\varepsilon_I + \varepsilon_J). \quad (3.35)$$

Temos, por fim as relações necessárias para o método do DFTB. Assim como no DFT, nosso problema consiste em atingir a auto-consistência, porém agora para as equações (3.32) dando um chute inicial para Δq_I e assim resolver as equações. De forma análoga, o problema resolvido pelo DFTB tem a mesma estrutura do DFT, como pode ser visto a seguir:

1. Definir uma flutuação de carga inicial Δq_I (um *Ansatz*);
2. Resolver as equações (3.34) com a carga definida no item anterior e encontrar $h_{\mu\nu}^1$ e $H_{\mu\nu}$;
3. Calcular um novo coeficiente c_μ^a através de (3.32) e conseqüentemente novo Δq_I ;
4. Comparar a nova carga com a anterior. Se ambas forem iguais, então a auto-consistência foi alcançada e a forma verdadeira de Δq_I foi encontrada. Caso contrário, nosso novo chute será feito com Δq_I e o processo retorna do início até que seja alcançada a auto-consistência.

3.3 DENSIDADE DE ESTADOS

A análise de Mulliken no permite também a obtenção de ferramentas úteis para a observação das propriedades eletrônicas do sistema de interesse. Uma das mais importante é a Densidade de Estados (*Density of States* ou DOS), que enuncia completamente o espectro de energia, dado por

$$DOS(\varepsilon) = \sum_a \delta^\sigma(\varepsilon - \varepsilon_a), \quad (3.36)$$

na qual $\delta^\sigma(\varepsilon)$ pode ser uma função Delta de Dirac ou Gaussiana com um parâmetro σ . A densidade de estados que também carrega informações espaciais é a Densidade Local de Estados (*Local Density of States*, ou LDOS) que é dada por

$$LDOS(\varepsilon, \mathbf{r}) = \sum_a \delta^\sigma(\varepsilon - \varepsilon_a) |\psi_a(\mathbf{r})|^2, \quad (3.37)$$

que rende $DOS(\varepsilon)$ completo se integrado em $\int d^3r$. Por fim, para a densidade projetada de estados, ou ainda densidade parcial de estados (PDOS), na qual a densidade de estados é separada nos componentes de momento angular, na forma

$$PDOS(\varepsilon, l) = \sum_a \delta^\sigma(\varepsilon - \varepsilon_a) \sum_l q_{l,a}^l, \quad (3.38)$$

de forma que $\sum_l PDOS(\varepsilon, l) = DOS(\varepsilon)$.

3.4 REDES DE BIFENILENO

Como já exposto na introdução, as estruturas de interesse desse trabalho são diversas redes da molécula de bifenileno apenas com átomos de carbono em diversas situações de replicação espacial diferentes. Como explicado anteriormente, a rede de Bifenileno (BPN) é um alótropo do grafeno que, além de hexágonos, possui também a presença de quadrados e octógonos em sua estrutura, dessa forma diferenciando-o do grafeno. Uma molécula de bifenileno é formada através da junção de dois anéis benzênicos, entre esses dois anéis é formado um quadrado de carbono. Quando replicada em ambas as direções do plano xy na ausência de hidrogênios, percebemos a formação de uma rede de moléculas de bifenileno, como observado na Figura 18.

As simulações realizadas neste trabalho contaram com a utilização da célula unitária do BPN, classificada no grupo espacial $Pmmm$ (no. 47) [34], cujos parâmetros de rede são $a = 3,75\text{\AA}$ e $b = 4,52\text{\AA}$. Após realizadas todas as etapas com essa geometria, utilizamos o comando *repeatgen* do *Software* DFTB+ para repeti-la espacialmente. Dessa forma realizamos também as contas com a folha replicada duas vezes para as duas direções, que chamamos de Folha 2x2x1, assim como com ela replicada quatro vezes da mesma forma, que chamamos de Folha 4x4x1. Realizamos os mesmos processos para o grafeno, cujos parâmetros de rede são $a = b = 2,46\text{\AA}$ e o grupo espacial

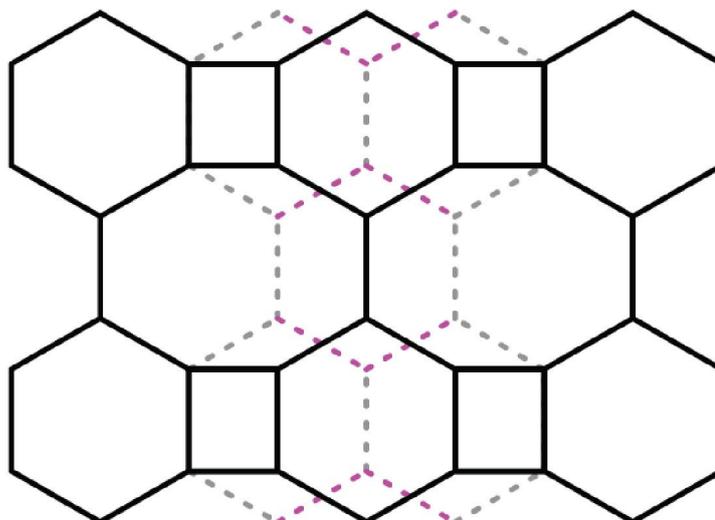


FIGURA 18 – Esquema representativo de uma molécula de bifenileno desidrogenada replicada em ambas as direções do plano xy . Ao fundo (linha pontilhada) podemos observar a geometria hexagonal do grafeno como comparação. Figura retirada de [35].

é $P6mm^1$ (no. 183) [2, 59]. Todas as estruturas utilizadas em nossas simulações podem ser visualizadas na Figura 19.

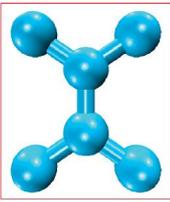
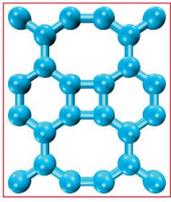
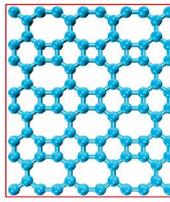
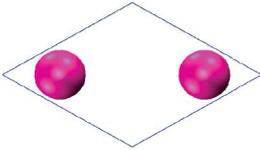
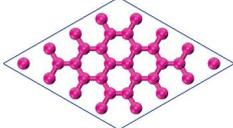
	Cél. Unitária	Folha 2x2x1	Folha 4x4x1
BPN			
Grafeno			

FIGURA 19 – Estruturas estudadas neste trabalho. Na linha de cima estão representadas as geometrias utilizadas do BPN, sendo elas a célula unitária com 6 átomos, a folha replicada 2x2x1 com 24 átomos e a folha replicada 4x4x1 com 96 átomos. Na linha de baixo temos as mesmas geometrias análogas do grafeno, cuja célula unitária possui apenas 2 átomos, a folha replicada 2x2x1 possui 8 átomos e a folha replicada 4x4x1 possui 32 átomos. As linhas vermelha e azul ao redor das estruturas representam as caixas (redes) dentro das quais as simulações são feitas. Imagens geradas pelo *Software* VMD [60, 61].

¹ O conceito de grupos espaciais é fundamental e extremamente conveniente na classificação das muitas diferentes simetrias nas quais estruturas cristalinas podem ser organizadas. Esse conceito rende uma maneira sistemática de caracterizar as operações de translação e rotação que definem uma geometria cristalina [38]. Existem 230 grupos espaciais diferentes para caracterizar essas estruturas, sendo que os grupos mais abrangentes (que geram diversos subgrupos) foram citados anteriormente, na seção de revisão teórica.

As geometrias foram geradas através do *Software* VESTA a partir dos dados na Tabela 1, que contém as informações de simetria, constantes de rede, número de átomos e coordenadas necessárias. Assim que são gerados esses dados, construímos as imagens das nossas estruturas que podem ser observadas na Figura 19 através do *Software* VMD [60, 61].

TABELA 1 – Tabela com todos os parâmetros necessários para gerar as estruturas estudadas. Tanto para o grafeno quanto para o BPN utilizamos originalmente a célula unitária e depois apenas aplicamos o comando *repeatgen* do DFTB+ para gerar as folhas replicadas. Os conjuntos (x, y, z) são as coordenadas fracionárias dos átomos, ou seja, as posições atômicas dadas como uma fração de cada um dos parâmetros de rede (como são frações dos parâmetros de rede, não possuem unidade). As coordenadas são definidas de tal forma a proporcionar que um ajuste no tamanho da rede não requeira um reposicionamento de cada um dos átomos do sistema.

Estrutura	Grupo Espacial	Constante de rede (a, b) (Å)	Número de átomos	x	y	z
Grafeno	$P6mm$ ($a = b$)	2,46	2	1,427	0,000	0,000
				-1,427	0,000	0,000
BPN	$Pmmm$ ($a \neq b$)	a=3,75 b=4,52	6	0,807	0,839	0,500
				0,194	0,161	0,500
				0,807	0,161	0,500
				0,194	0,839	0,500
				0,500	0,658	0,500
				0,500	0,342	0,500

3.5 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

3.5.1 *Software* DFTB+ e cálculos principais

Os resultados obtidos para esse trabalho foram calculados através da implementação computacional do método DFTB através do *Software* DFTB+ [62, 63]. Esse *Software* possui muitas ferramentas diferentes para a realização de cálculos baseados no método DFTB para obtenção de propriedades eletrônicas contando com a realização de cálculos de SCC-DFTB (método de Cargas Auto-Consistentes, ou *Self Consistent Charges*), explicado na seção anterior, para sistemas moleculares (*Clusters*), periódicos ou com condições de contorno abertas, assim como cálculos de propriedades mecânicas com *Spin* polarizado, diferentes módulos de otimização de geometria, simulações de dinâmica molecular e obtenção de modos vibracionais com dispersão de fônons, além de muitas outras ferramentas.

Como analisamos estruturas de tamanhos diferentes, com o aumento do número de átomos o tempo para a realização de cada simulação aumenta quase que exponencialmente, portanto escolhemos tamanhos diferentes de *sampling* (número de pontos da rede recíproca utilizados pelo *Software*) para que seja factível rodar as

simulações a tempo sem perder muita informação sobre o sistema. Como estamos utilizando um método baseado em *Tight-Binding*, nossas contas são feitas muito mais rapidamente se comparadas a um método de aplicação de DFT, em *Software* como o CASTEP ou VASP por exemplo.

Dentre as múltiplas ferramentas úteis do DFTB+ que podemos utilizar, uma das mais importantes é a escolha certa de qual *Driver* iremos utilizar para a otimização da geometria da nossa estrutura. A principal variável a ser considerada é, como de costume, o custo computacional, portanto o *driver* escolhido para as contas presentes nesse trabalho foi o *GeometryOptimization*, que apresenta um tempo de simulação muito mais curto e eficiente. A otimização de geometria é feita através da aplicação de pequenas forças individuais tanto sobre cada átomo quanto sobre as constantes de rede da caixa. Essas pequenas forças causam perturbações nas posições dos átomos e assim o programa continua calculando as energias do sistema até que seja encontrada a configuração de menor energia, ou seja, mais estável. Para essa etapa, há vários parâmetros que podemos fixar, como as posições dos átomos, as constantes de rede, os ângulos entre os átomos e entre as constantes. Para nossas simulações não fixamos nenhum parâmetro para o passo inicial antes da aplicação de *strain*. Assim que começamos a esticar as estruturas, passamos a fixar a constante de rede relacionada à direção que está sendo esticada e deixando a estrutura relaxar novamente, porém com a nova constante de rede esticada fixa. O motivo para fixarmos tal parâmetro é para que possamos aumentar gradativamente um dos lados da rede, permitindo que a cada passo a direção perpendicular possa ser relaxada. Se não fixássemos o lado aumentado, a cada passo da simulação tal parâmetro voltaria para seu tamanho de equilíbrio (original). Portanto, quando realizamos diversos aumentos pequenos, estamos de fato simulando como seria um processo contínuo de estiramento.

Outro cuidado que devemos ter é a escolha dos arquivos chamados *Slater-Koster*, que contém as informações dos elementos da matriz de *overlap* utilizados pelo *Software* para os cálculos envolvendo energias específicas de ligações entre os átomos. Tais valores utilizados pelo DFTB+ são obtidos através de cálculos de DFT e encontram-se registrados em arquivos que estão disponíveis gratuitamente no repositório do programa em [62, 63]. Esse passo contém a grande vantagem em tempo computacional apresentada pelo método DFTB, visto que como esses termos de sobreposição dos orbitais já são parametrizados através do DFT, nossas contas podem prosseguir apenas com a aplicação desses resultados já obtidos. Para esse estudo, escolhemos o arquivo *mio-ext*, que contém valores para ligações entre átomos de carbono (C-C), e são os arquivos mais populares utilizados em simulações para estruturas de carbono como o grafeno.

O *sampling* de pontos-k utilizados pode ser visualizado na Tabela 2. Como a

estrutura que utiliza apenas a célula primitiva do BPN possui apenas 6 átomos, podemos usar uma quantidade relativamente elevada de pontos, como se pode observar na Tabela 2, e ainda obter resultados rapidamente. Para o caso da estrutura repetida 2 e 4 vezes, utilizamos apenas a metade de pontos para diminuir o custo computacional envolvido nas contas. Por essa mesma razão, utilizamos também diferentes aumentos durante a aplicação de *Strain*, ou seja, o quanto do tamanho original era aumentado em cada iteração do código em Python que construímos para esticar nossas estruturas. Como a célula primitiva é muito menor, esticamos menos em cada passo (0,02% do tamanho original em cada), obtendo assim 1000 iterações. Para as estruturas 2x2x1 e 4x4x1 foram utilizados aumentos de 0,05% e 0,1% respectivamente, obtendo 400 e 200 pontos respectivamente. Tal processo resultou em um aumento total de 20% do BPN se comparado a seu tamanho original. Os aumentos foram realizados separadamente nas direções x e y das estruturas. Para as contas com o grafeno utilizamos o mesmo processo, porém dobramos o *sampling* como pode ser observado na Tabela 3, visto que as estrutura possuem um número menor de átomos. Os aumentos realizados foram os mesmos mencionados para o BPN, com a única diferença sendo o tamanho final, que foi escolhido como 40% maior que seu comprimento de equilíbrio.

TABELA 2 – Pontos k utilizados para a otimização de geometria e cálculo da densidade de estados do BPN. Parâmetros utilizados pelo *input* do DFTB+.

Estrutura	Pontos k
Célula primitiva	24x24x1
2x2x1	12x12x1
4x4x1	12x12x1

TABELA 3 – Pontos k utilizados para a otimização de geometria e cálculo da densidade de estados do grafeno. Parâmetros utilizados pelo *input* do DFTB+.

Estrutura	Pontos k
Célula primitiva	48x48x1
2x2x1	24x24x1
4x4x1	24x24x1

Para os cálculos de estrutura de bandas do BPN, consideramos a 1^a zona de Brillouin de uma célula retangular ortorrômbica bidimensional do grupo espacial $Pmmm$ (no. 47) e utilizamos o caminho de alta simetria que pode ser visualizado na Figura 20, com os pontos k analisados seguindo o caminho: $\Gamma \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow \Gamma$. O valor de cada ponto desse caminho pode ser observado na Tabela 4. Para o caso do grafeno, utilizamos um caminho de alta simetria que pode ser visualizado novamente na Figura 14 ou ainda com mais detalhe na Figura 21, na qual vemos uma representação tridimensional dos pontos de alta simetria do grupo espacial $P6mm$ (no. 183). O caminho

TABELA 4 – Pontos k da 1ª zona de Brillouin para o grupo espacial $Pmmm$ (no. 47). Dados obtidos de [64].

Pontos de Simetria	(k_x, k_y, k_z)
Γ	(0,0,0)
X	(1/2,0,0)
S	(1/2,1/2,0)
Y	(0,1/2,0)

TABELA 5 – Pontos k da 1ª zona de Brillouin para o grupo espacial $P6mm$ (no. 183). Dados obtidos de [64].

Pontos de Simetria	(k_x, k_y, k_z)
K	(1/3,2/3,0)
Γ	(0,0,0)
M	(1/2,0,0)

3.5.2 Aplicação de *strain* e algoritmo em *Python*

Uma importante seção do nosso trabalho está relacionada com a aplicação de *strain* nas nossas estruturas, ou seja, esticamos ligeiramente cada estrutura e permitimos que a otimização de geometria encontre novamente o equilíbrio para as posições dos átomos e tamanho da caixa. Dessa forma, no final temos uma estrutura "esticada" em relação a seu tamanho anterior. Para realizar um simples passo de aumento da estrutura podemos utilizar a ferramenta *straining* do pacote *dftbplus-tools* que possui diversas ferramentas diferentes, porém como estamos interessados em realizar diversos aumentos pequenos torna-se inviável a utilização dessa ferramenta. Para resolver esse problema, implementamos um algoritmo em *Python* para automatizar nosso processo de aumento da estrutura.

Para essa automatização criamos um algoritmo simples que começa o processo com a definição de quanto queremos esticar a cada iteração e até qual tamanho final queremos aumentar nossa estrutura inicial. Por exemplo, para a célula primitiva do BPN fizemos acréscimos de apenas 0,02% do tamanho original a cada passo, e aumentamos a estrutura até que estivesse 20% maior, já que para a célula primitiva temos apenas 6 átomos e cada cálculo de densidade de estados e estrutura de bandas leva menos de 20 segundos para serem realizados. Para as estruturas maiores fizemos aumentos maiores a cada passo.

Nosso algoritmo começa com a "limpeza" do diretório principal, para que não sejam criadas pastas duplicadas para cada iteração. Com isso, o código tem como objetivo criar um diretório para cada passo do aumento da nossa estrutura. Criado o diretório para o novo tamanho da estrutura (apenas uma cópia do tamanho anterior), nosso algoritmo tem agora a tarefa de modificar os parâmetros de rede contidos no *input* que será lido pelo DFTB+, portanto a geometria relaxada do passo anterior

recebe o aumento em um dos lados da célula na direção na qual estamos interessados (x ou y) e é então utilizada como sendo a caixa inicial do novo passo de iteração e quando realizamos a nova otimização de geometria os átomos encontrarão a posição de equilíbrio (menor energia) para a nova célula (aumentada em relação à anterior). Dessa forma estamos sempre relaxando a estrutura, aumentando um dos parâmetros de rede da geometria relaxada obtida e otimizando novamente essa nova célula, criando um *loop* que acaba assim que o tamanho desejado definido pelo usuário é atingido. Para o grafeno realizamos um aumento de 40%, enquanto que para o BPN tal aumento foi de 20%. Como estamos realizando processos de otimização de geometria que já partem inicialmente de amostras com parâmetros de rede definidos e aumentados pelo usuário (ou, nesse caso, pelo algoritmo), o processo que estamos analisando não é dinâmico, visto que o DFTB+ realiza apenas uma otimização que não leva em conta a evolução temporal da amostra e sim iterações consecutivas de cálculos da energia do sistema até que a menor delas seja encontrada.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 DEFORMAÇÃO MECÂNICA

Como externado na seção anterior, um dos principais objetivos deste trabalho foi submeter as estruturas estudadas a uma deformação mecânica na forma de um estiramento (*Strain*) e analisar seu comportamento tanto mecânico quanto eletrônico em resposta a tal estímulo. Vamos iniciar a seção de resultados apresentando os dados obtidos para o estiramento da célula unitária do grafeno. Como explicado na seção sobre o algoritmo em *Python* desenvolvido, iniciamos o processo com uma simples otimização de geometria dessa célula, na qual pequenas variações são feitas nas constantes de rede a_1 e a_2 da estrutura até que seja encontrado o estado de menor energia. Nossas otimizações foram realizadas sem levar em conta os efeitos da temperatura externa. Assim que o sistema encontra o estado de menor energia sem que a simetria da estrutura seja quebrada, sabemos que os sistemas em estudo são energeticamente estáveis. Assim que obtemos o primeiro passo da simulação, ou seja, obtemos a densidade de estados e a estrutura de bandas da estrutura original, guardamos os dados de pressão em um arquivo que irá receber mais dados a cada nova iteração. O próximo passo do nosso algoritmo é realizar um pequeno aumento nos vetores de rede da estrutura original e realizar novamente a otimização e a obtenção do *DOS* e da estrutura de bandas.

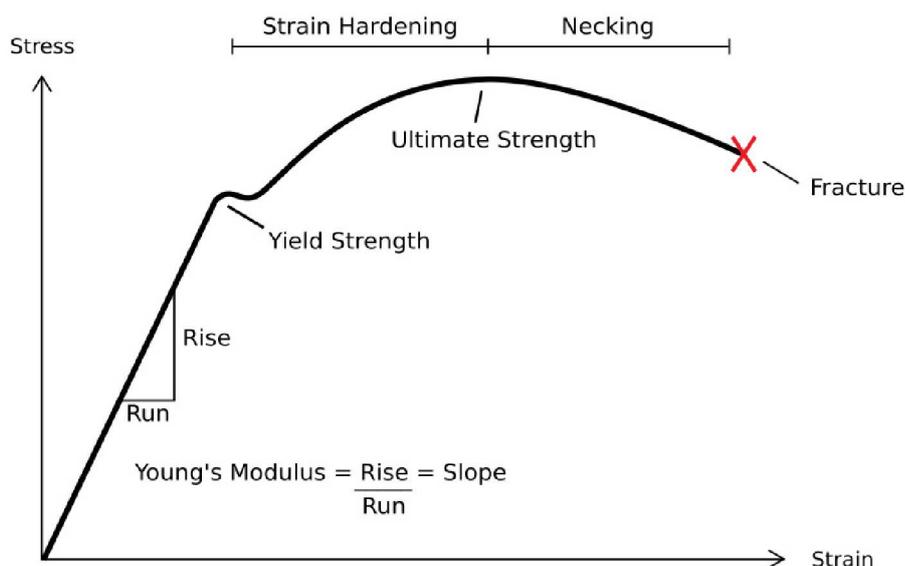


FIGURA 22 – Esquema ilustrativo de uma possível relação de *Stress vs Strain* em um material. Podemos observar os regimes elástico e plástico, assim como os pontos de Tensão Máxima de Tração (*Ultimate Strength*) e Ponto de Ruptura (*Fracture*). Figura retirada de [65]

Para uma análise de tensão em função de deformação mecânica temos curvas da forma que podem ser observadas na Figura 22. Nessa figura podemos observar os diferentes estágios que uma deformação causa em um material, iniciando pela região de deformação elástica, que é geralmente linear e representa o estágio no qual a estrutura tende a voltar a sua geometria de equilíbrio quando a tensão cessa. O regime elástico termina no ponto chamado de Tensão Máxima de Tração (*Ultimate Strength* em inglês), dando início ao regime plástico, no qual a estrutura apresenta uma deformação permanente. O ponto final, chamado de Ponto de Ruptura (*Fracture* em inglês) representa a quebra da estrutura.

Para a análise da deformação mecânica da célula unitária do grafeno realizamos, como mencionado anteriormente, acréscimos de 0,02% de seus vetores até que a estrutura alcançasse 40% a mais de seu tamanho original, resultando em um gráfico com um total de 2000 pontos, tanto para o aumento na direção x como na direção y . O comportamento mecânico *Strain* (em giga Pascal) vs *Stress* (em função da porcentagem de estiramento) pode ser observado na Figura 23, na qual foram plotados os aumentos na direção x e y da célula unitária do grafeno assim como apresentado juntamente com um esquema representativo de tal estrutura ao lado de setas

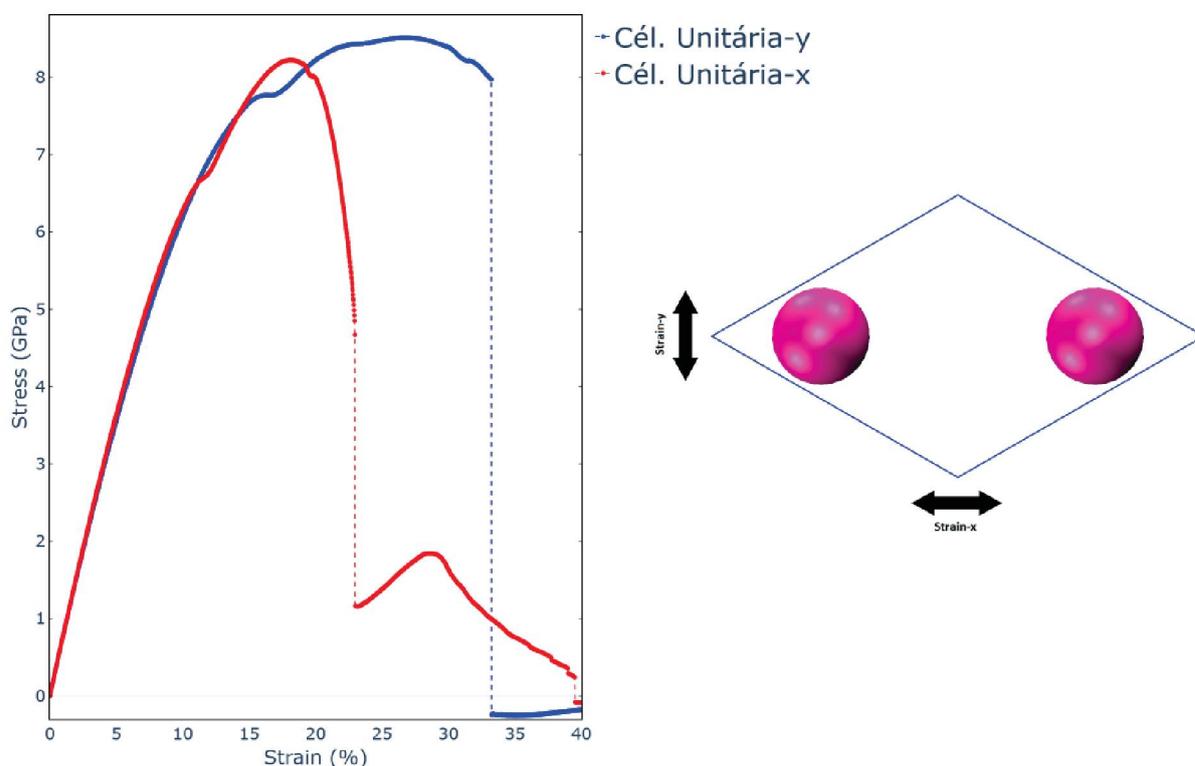


FIGURA 23 – À esquerda: Relação *Strain* (em GPa) vs *Stress* (em %) para ambas as direções de estiramento da célula unitária do grafeno estudadas. Podemos observar a quebra da estrutura nos pontos de 33,2% de *Strain* na direção y e 22,9% na direção x . À direita: Esquema representativo da célula unitária do grafeno junto com setas representativas das direções dos estiramentos realizados. Figura gerada através do *Software* VMD [60, 61].

ilustrativas que representam as direções em que foram realizados os estiramentos.

Da Figura 23 podemos observar uma clara queda de *Stress* nas duas direções em pontos diferentes de *Strain*, fenômeno que caracteriza a perda de integridade da estrutura, ou seja, a quebra de suas ligações. Os valores de Tensão Máxima de Tração foram observados com os valores de 26,7% de *Strain* na direção *y* e 18,1% para a direção *x*. Para a Tensão de Ruptura, que caracteriza a perda de integridade da estrutura, temos valores ao redor de 33,2% para a direção *y* e 22,9% para a direção *x*. Como poderemos observar mais a frente nesta seção, podemos afirmar que o grafeno possui uma estrutura mais resistente à deformações que a do BPN, visto que perde sua integridade com uma quantidade maior de *Strain* (ao redor de 22% e 33% de deformação se comparada com as deformações da ordem de 16% observadas para o BPN).

Através da inclinação da curva (*slope*) que descreve o regime elástico, podemos determinar o Módulo de Young para o grafeno, cujos valores calculados são de aproximadamente 77,93 GPa para a direção *y* (que é equivalente à direção *zigzag* da literatura) e 78,37 GPa para a direção *x* (equivalente à direção *armchair*), portanto podemos concluir que para ambas as direções de sua geometria, o Módulo de Young do grafeno é praticamente igual. Tais valores absolutos, porém, possuem valores com uma ordem de grandeza menor que os registrados na literatura, sendo eles o valor teórico de 1,0 TPa e o experimental de 2,4 TPa para o Módulo de Young do grafeno [34, 66].

Realizamos também o estiramento para as estruturas 2x2x1 e 4x4x1, dessa vez aumentando-as de 0,05% e 0,1%, respectivamente, a cada iteração (gerando 800 pontos para a folha 2x2x1 e 400 para a 4x4x1). Percebemos que os valores de *Stress vs Strain*, que podem ser observados na Figura 24 concordam perfeitamente entre todas as geometrias analisadas até o valor de Tensão Máxima de Tração, que é diferente para cada geometria.

A divergência dos dados após a quebra pode ser explicada pela própria geometria das estruturas. Para a célula unitária, temos uma amostra bem pequena e cada deformação mecânica que ocorre nela é replicada periodicamente graças às condições de contorno. Como nas estruturas maiores temos um material maior, há mais espaço para que ocorram deformações menores, de forma que após a quebra o comportamento mecânico se torna diferente. Também sabemos que para as estruturas maiores podemos ter diversas ligações sendo quebradas simultaneamente devido ao tamanho expandido do material, resultando assim em uma queda abrupta de energia, muito maior que ocorreria caso apenas uma ligação se rompesse por vez. Tais tipos de análises nos permitem concluir a grande vantagem da utilização do DFTB em relação ao DFT, pois comportamentos como esse podem ser facilmente observados quando

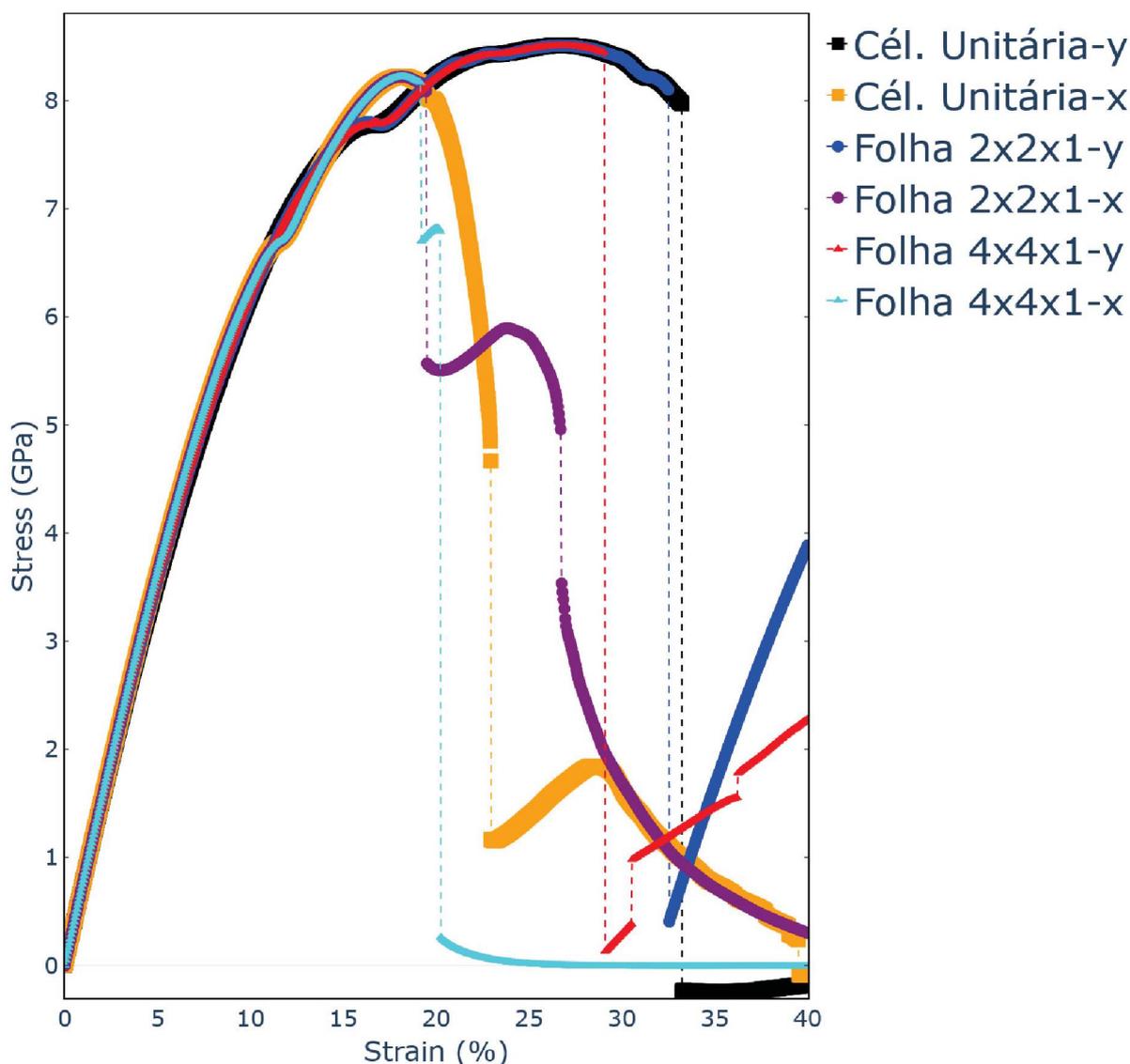


FIGURA 24 – Relação *Strain vs Stress* para as geometrias do grafeno estudadas, tanto para a célula unitária quanto para as folhas 2x2x1 e 4x4x1, assim como para ambas as direções de estiramento. Como podemos observar, os dados concordam para todas as geometrias estudadas, exceto após a quebra, quando o comportamento mecânico difere para cada geometria.

aumentamos o tamanho de nossas amostras. Se usássemos DFT, tal processo se tornaria rapidamente impraticável devido ao elevado custo computacional requerido por tal método. Como o DFTB é extremamente rápido, se torna justificável sua utilização para análises de estruturas maiores.

Os mesmos processos descritos até o momento foram realizados também para o BPN com a única diferença de que o aumento realizado nesse caso foi até 20% a mais de seu tamanho original, visto que é uma estrutura menos resistente a *Stress*, gerando agora 1000 pontos para cada direção de estiramento. Os valores de *Stress vs Strain* para a célula unitária do BPN estudada podem ser observados na Figura

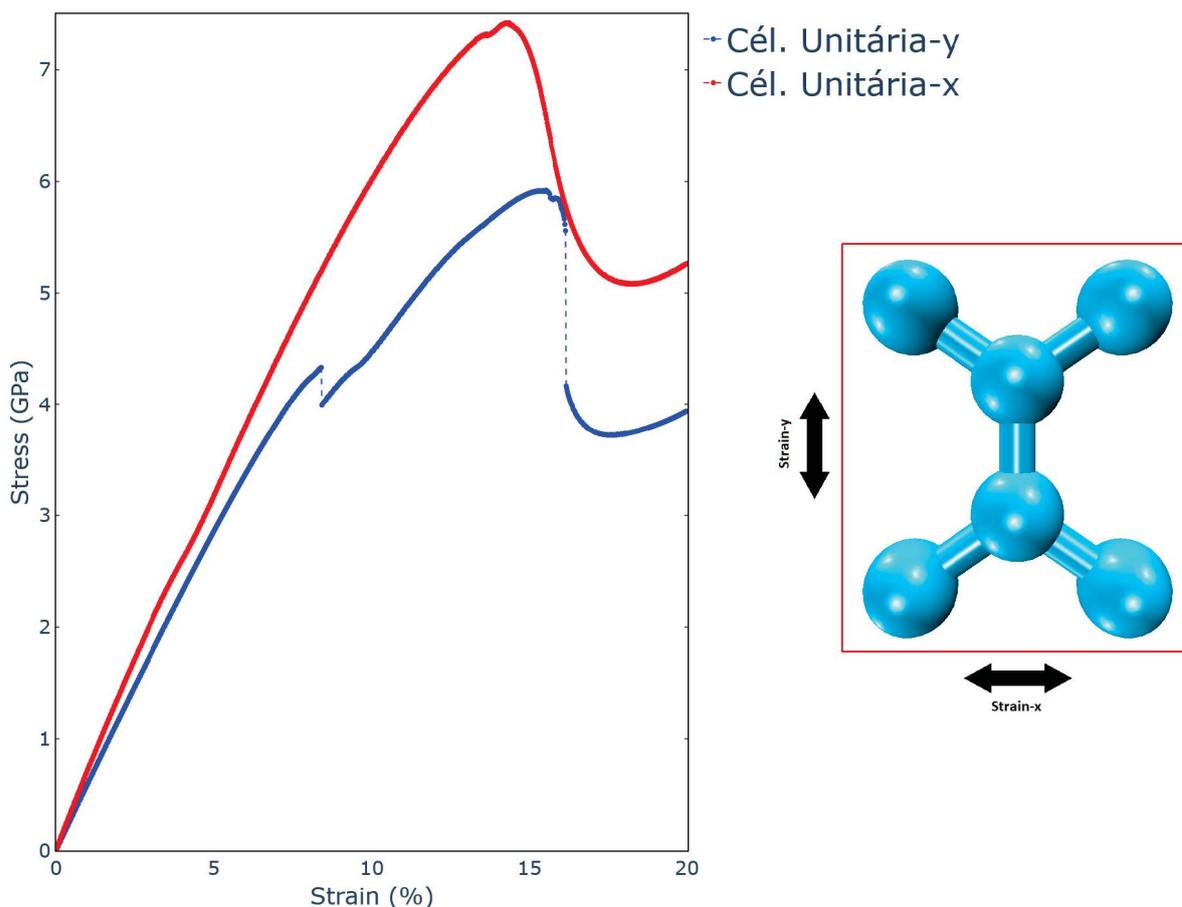


FIGURA 25 – À esquerda: Relação *Strain vs Stress* para ambas as direções de estiramento da célula unitária do grafeno. Podemos observar a quebra da estrutura nos pontos de 16,2% de *Strain* na direção *y* enquanto que na direção *x* não há clara ruptura na célula unitária. À direita: Esquema representativo da célula unitária do BPN junto com setas representativas das direções dos estiramentos realizados. Figura gerada através do *Software VMD* [60, 61].

25. Como pode ser visto, para o estiramento na direção *y*, o BPN chega ao valor de Tensão Máxima de Tração ao redor de 15,5% de *Strain*, já para a direção *x* temos o valor de aproximadamente 14,3% de estiramento. Para a Tensão de Ruptura, temos o valor ao redor de 16,2% de deformação na direção *y*, enquanto que na direção *x* não observamos uma clara ruptura.

Para o caso do BPN, devido à clara diferença de inclinação nos dois regimes elásticos, podemos observar que o Módulo de Young será diferente para cada uma das direções da geometria da estrutura. Registramos valores de 59,65 GPa para a direção *y* e assim como 71,96 GPa para a direção *x* para o Módulo de Young do BPN, valores que são levemente subestimados se comparados aos valores obtidos através do método DFT reportado como sendo 0,1 TPa [34].

Assim como para o grafeno, analisamos também o estiramento para as estruturas 2x2x1 e 4x4x1, aumentando-as novamente de 0,05% e 0,1%, respectivamente, a cada iteração (gerando 400 pontos para a folha 2x2x1 e 200 para a 4x4x1). Percebemos

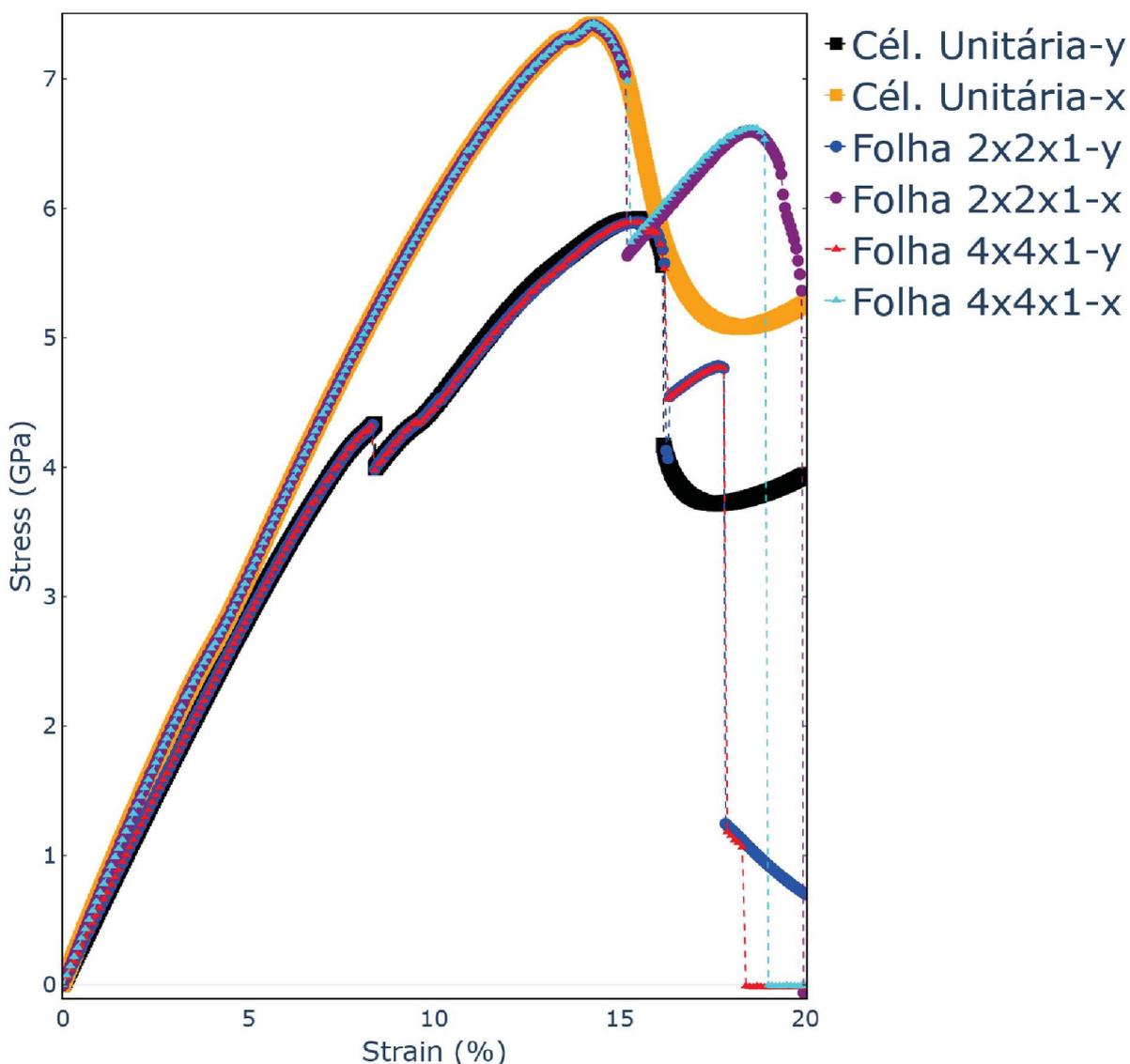


FIGURA 26 – Relação *Strain vs Stress* para as geometrias do grafeno estudadas, tanto para a célula unitária quanto para as folhas 2x2x1 e 4x4x1, assim como para ambas as direções de estiramento. Como podemos observar, os dados concordam para todas as geometrias estudadas, exceto após a quebra, quando o comportamento mecânico difere para cada geometria.

que os valores de *Stress vs Strain* novamente concordam entre todas as geometrias analisadas até o momento de quebra das estruturas, como pode ser observado na Figura 26. Observamos dessa Figura que as geometrias concordam quanto à ruptura na direção *y* enquanto que para a direção *x* temos uma ruptura das folhas 2x2x1 e 4x4x1 ao redor de 15,2% de *Strain*.

Outro resultado interessante que podemos observar tanto na Figura 25 quanto na 26 é uma pequena queda no valor de tensão quando a estrutura chega em 8% de deformação, que pode ser observado tanto para a célula unitária quanto para as folhas 2x2x1 e 4x4x1. Tais quedas de tensão podem ser explicadas como um cisalhamento

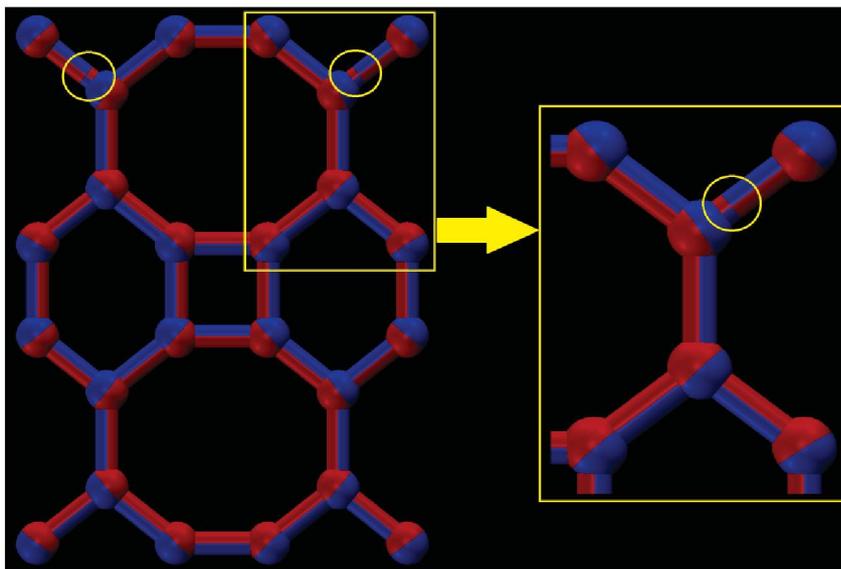


FIGURA 27 – Cisalhamento nas estruturas e deslocamento dos átomos localizados nos cantos superiores das folhas 2x2x1 para os casos de 8,35% (azul) e 8,40% (verde) de deformação mecânica. Os círculos amarelos evidenciam o aparecimento do cisalhamento nas regiões explicitadas que é explicitado no texto.

da estrutura na região na qual há ligações entre os átomos encontrados nos cantos superiores (direito e esquerdo) das estruturas, como pode ser observado na Figura 27. Da figura citada, podemos observar que, quando sobrepostas as estruturas em duas situações de estiramento consecutivas (no caso 8,35% e 8,40% para a folha 2x2x1), as ligações entre os átomos presentes nos cantos superiores esquerdo e direito apresentam uma espécie de sobreposição que pode ser visualizado como um cisalhamento, ou seja, uma deformação que ocorre em planos paralelos distintos. Para a figura citada, temos em azul a estrutura com 8,35% de *Strain* e em vermelho a estrutura com 8,40% de *Strain*.

Uma forma interessante de visualização desse processo está representada nas Figuras 28 e 29, nas quais podemos ver os diferentes graus de estiramento das nossas estruturas de forma mais intuitiva. Nelas estão representados diversos momentos do processo de estiramento nas duas dimensões para a folha 4x4x1, ambos do BPN e do grafeno. Podemos ver que para *Strain* de 15% na direção x já observamos a quebra de ligações entre fitas da folha 4x4x1 do BPN, porém para o estiramento em y a estrutura se mantém inteira. Podemos observar dessa quebra o motivo da queda abrupta que vemos na Figura 26, pois como temos múltiplas ligações sendo rompidas simultaneamente, há uma diminuição grande no valor da energia do sistema. Vemos que, como esperado, nas duas direções de estiramento o grafeno se mantém inteiro para os valores mostrados de *Strain*, visto que suas quebras foram registradas para valores maiores como visto na Figura 24.

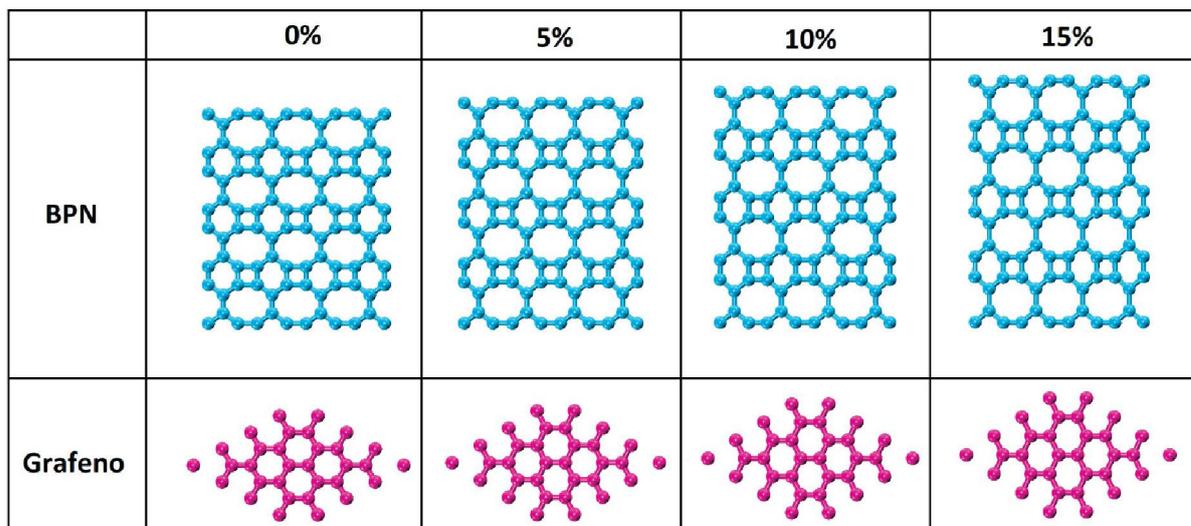
Strain: direção y

FIGURA 28 – Esquema de visualização do estiramento vertical (direção y) das folhas 4x4x1 do BPN e do grafeno estudadas em quatro momentos diferentes da simulação, para valores de *Strain* de 0%, 5%, 10% e 15%. Podemos observar que na direção y do estiramento, ambos o BPN como o grafeno mantêm sua integridade para valores menores que 15%. As estruturas foram alinhadas horizontalmente para facilitar a visualização de seu aumento vertical. Figuras geradas através do *Software* VMD [60, 61].

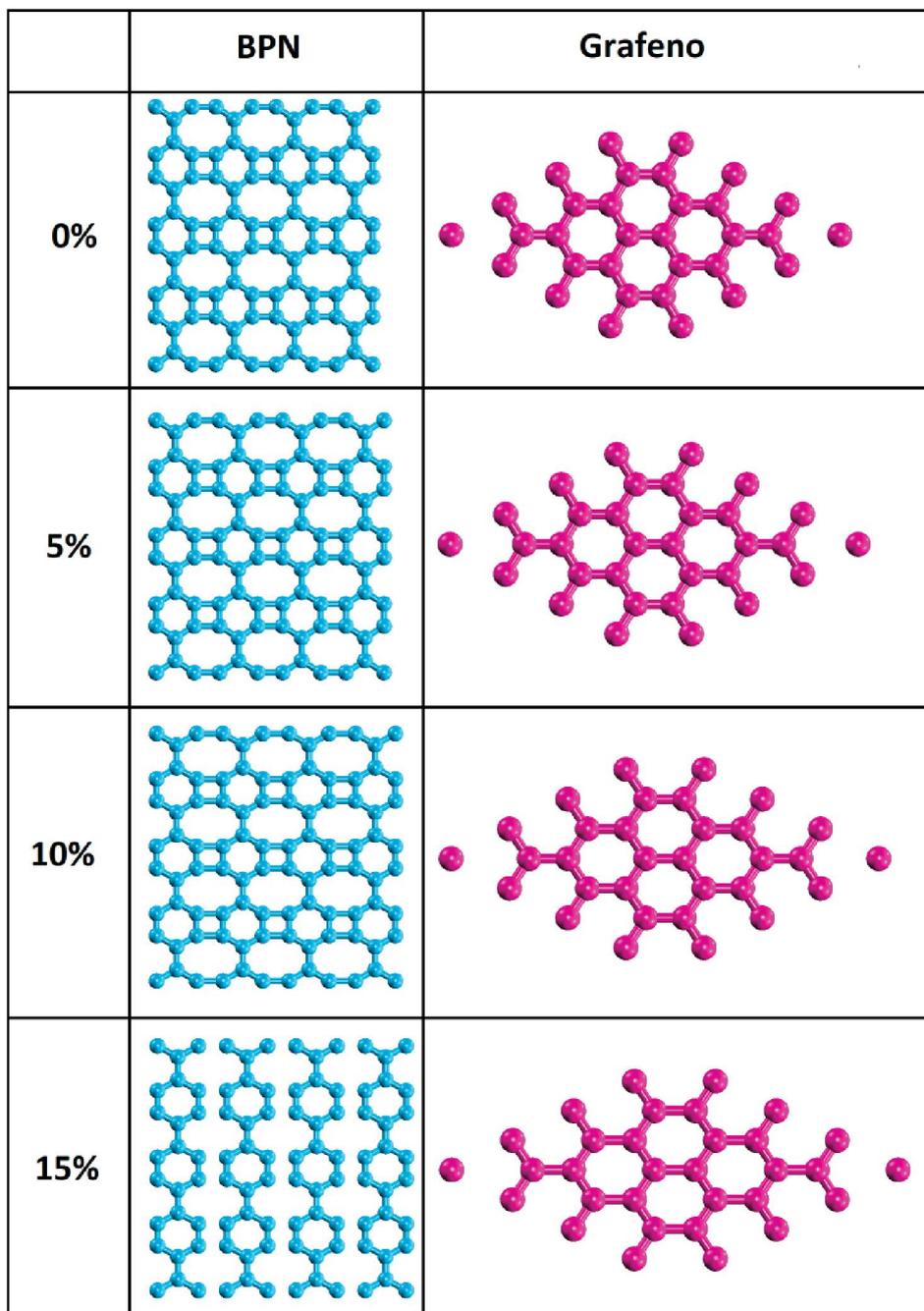
Strain: direção x

FIGURA 29 – Esquema de visualização do estiramento horizontal (direção x) das folhas 4x4x1 do BPN e do grafeno estudadas em quatro momentos diferentes da simulação, para valores de *Strain* de 0%, 5%, 10% e 15%. Podemos observar que na direção x do estiramento, o BPN perde sua integridade devido à quebra de ligações, porém o grafeno se mantém inteiro para valores menores que 15%. As estruturas foram alinhadas verticalmente para facilitar a visualização de seu aumento horizontal. Figuras geradas através do *Software* VMD [60, 61].

4.2 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO GRAFENO

Como explicado anteriormente, estudos sobre o grafeno mostram um comportamento linear da estrutura de bandas nos arredores da energia de Fermi [2]. Na estrutura de bandas, podemos ver essa dispersão ocorrer no ponto **K** da 1ª z. B. do grafeno, e ao olhar uma representação tridimensional dessa dispersão, observamos que tem um formato de cone e por isso esse fenômeno recebe o nome de cone de Dirac [2]. Dentro dessa região, os elétrons passam a ter energia proporcional ao seu momento \mathbf{q} , ao invés de uma dispersão quadrática típica de uma partícula livre. Tal característica é responsável pelas propriedades de tal material que tanto chamam atenção, como seu

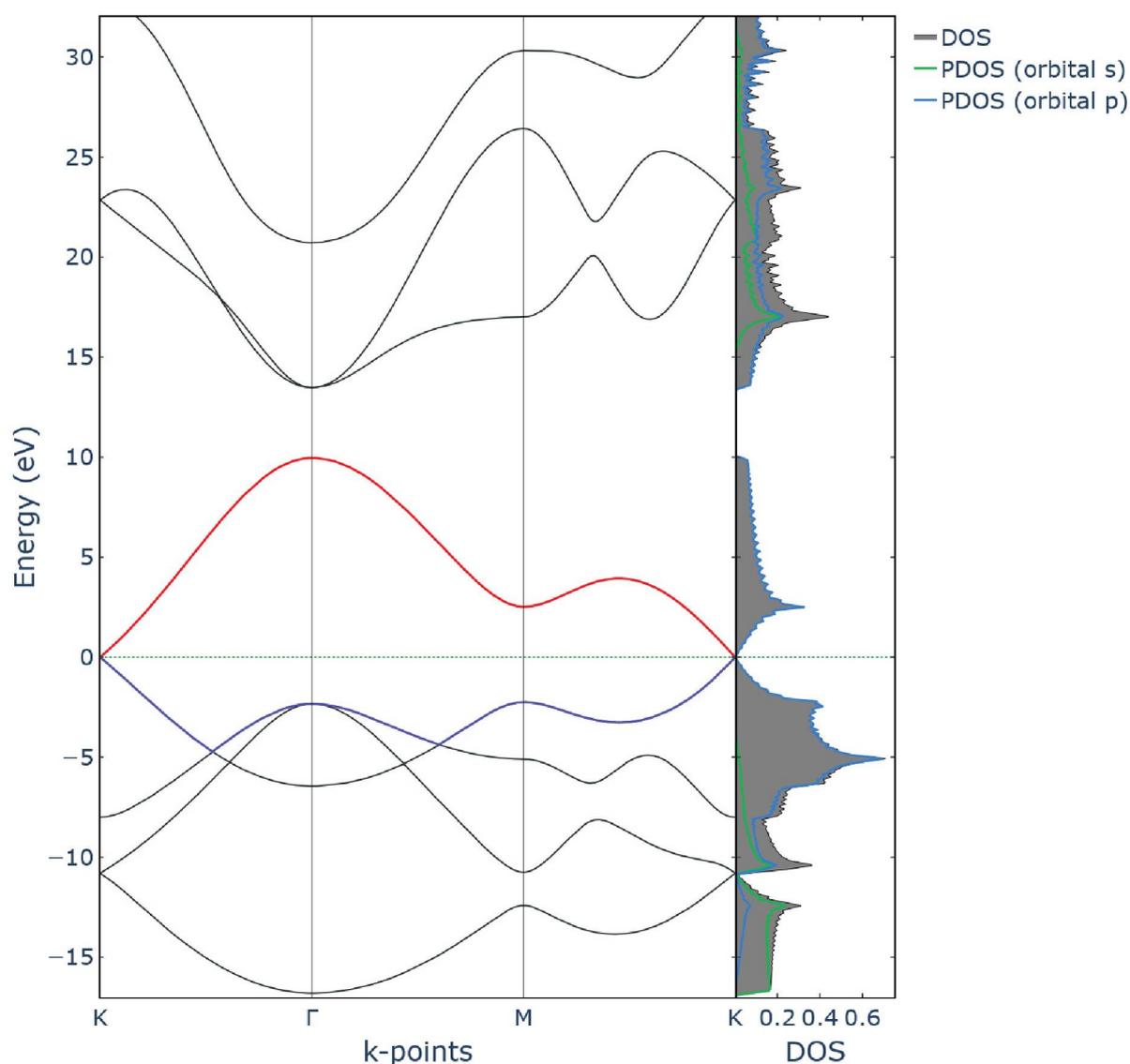


FIGURA 30 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a célula unitária do grafeno obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado pelo gap de valor $E_{gap} = 0$ eV entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) na energia de Fermi, o grafeno possui caráter semimetálico.

comportamento metálico e sua grande resistência física a deformações.

Através do método de DFTB aplicado pelo *Software* DFTB+ obtivemos os resultados apresentados nessa seção. Para todas as estruturas estudadas, podemos observar a estrutura de bandas (parte da esquerda das figuras mostradas), assim como a densidade de estados ou DOS (parte da direita das figuras) plotadas juntamente de suas densidades parciais ou PDOS. Para as densidades parciais, temos as contribuições dos orbitais s (que são representados pela linha verde clara) assim como dos orbitais p (que são representados pela linha azul). Por fim, temos também figuras que mostram como as bandas de valência e de condução das nossas estruturas se comportam quando aplicamos o estiramento nelas.

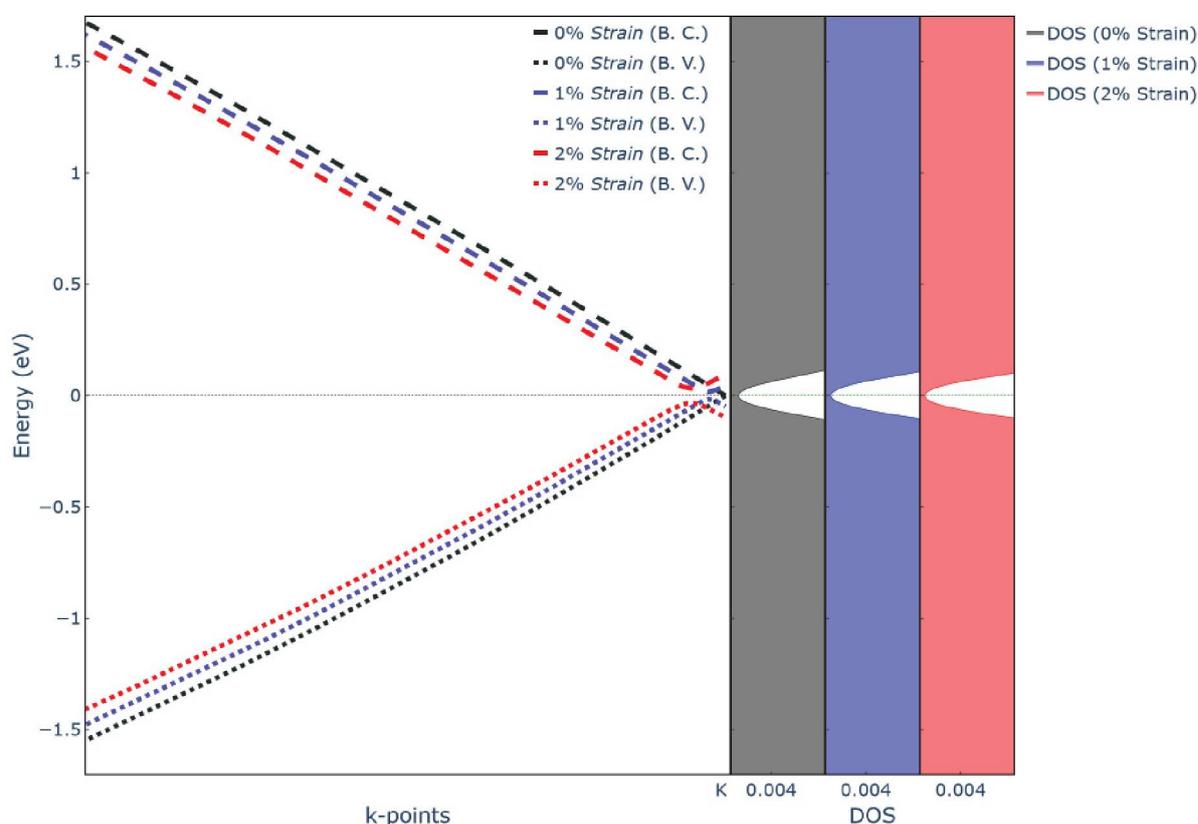


FIGURA 31 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do grafeno esticada na direção y . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semiconductor no grafeno quando esticado nessa direção.

Iniciaremos nossa análise com os resultados obtidos para o grafeno (nessa seção do trabalho, todas as figuras estão centralizadas na energia de Fermi, ou seja, temos a energia de Fermi como o termo de energia 0). Na Figura 30 podemos observar

a estrutura de bandas e a densidade de estados obtidas para a célula unitária do grafeno. Da densidade de estados podemos concluir a característica semimetálica peculiar do grafeno como já exposto na literatura [2], pois temos um *gap* de energia de valor $E_{gap} = 0$ eV, fato confirmado pela sua estrutura de bandas, pois é claramente observável nessa figura que as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) se encontram na energia de Fermi. É também claro que ao redor desse ponto de encontro a dispersão se torna linear, evidenciando o famoso ponto de Dirac já observado na literatura [2]. Da densidade de estados, confirmamos que o orbital p (observado na PDOS) é o responsável pelas transições energéticas da estrutura, visto que sua densidade de estados é dominante em relação à densidade do orbital s .

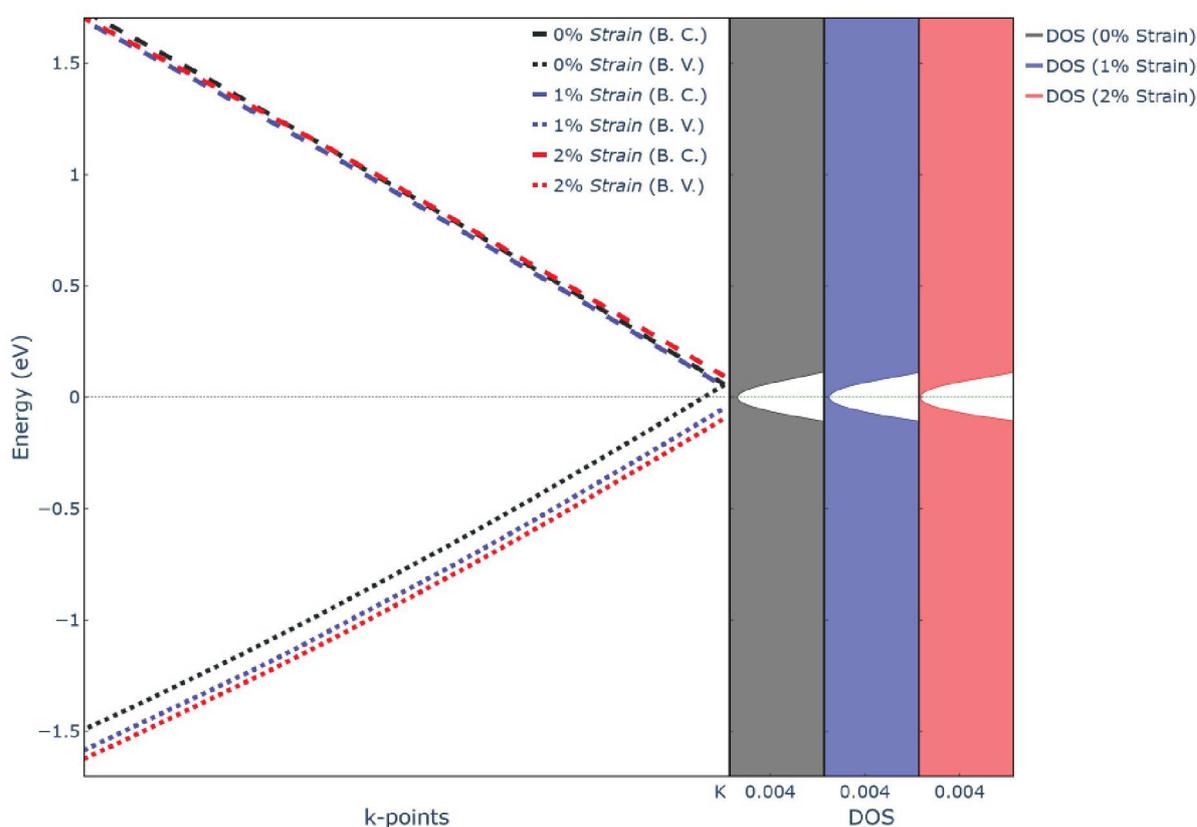


FIGURA 32 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do grafeno esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.

Como próximo passo de nossa análise, verificamos quais foram as consequências do nosso estiramento para a estrutura de bandas do grafeno. Nas Figuras 31 e 32 podemos observar tais resultados. Essas Figuras foram construídas com uma ampli-

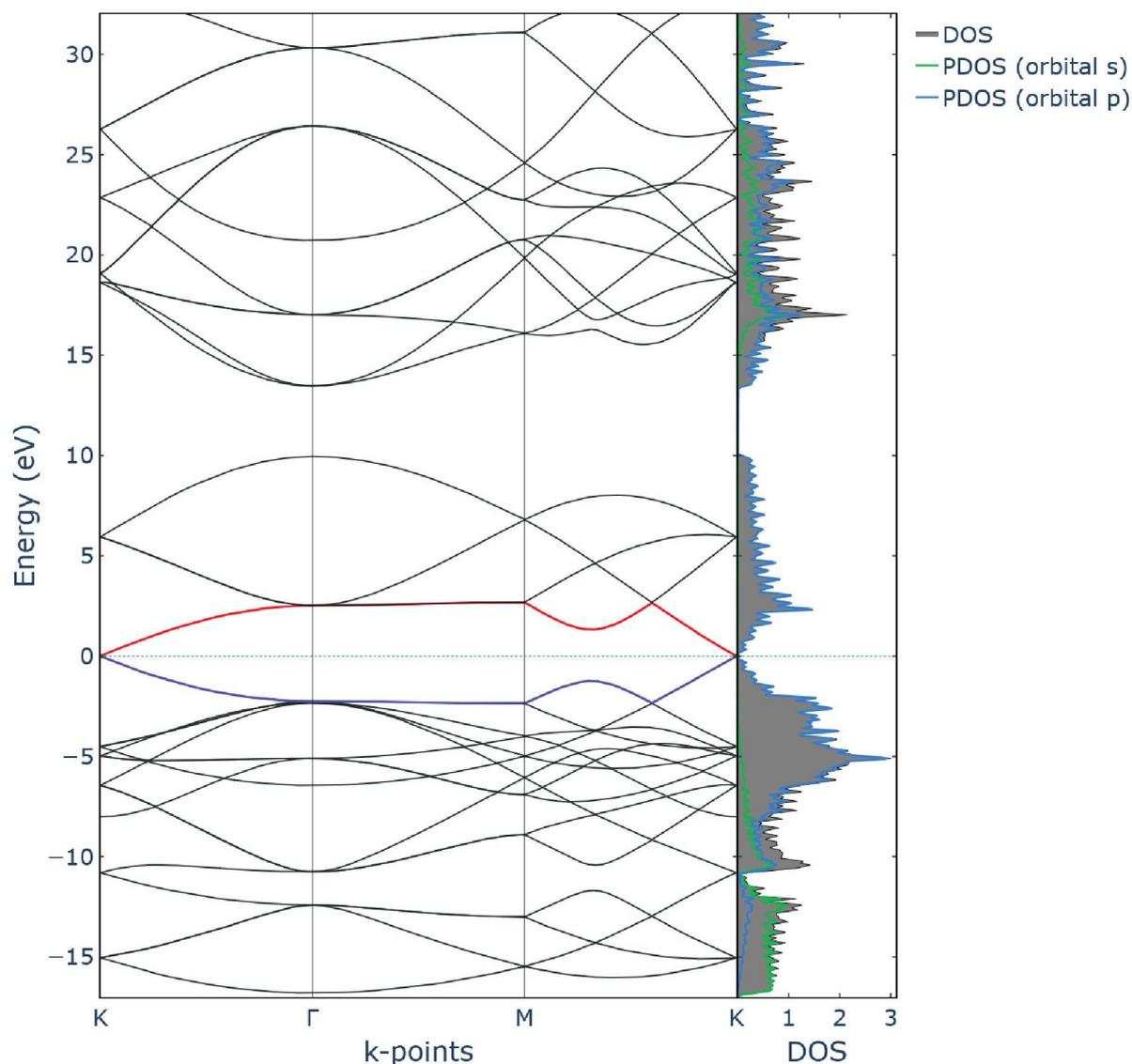


FIGURA 33 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 2x2x1 do grafeno obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado pelo gap de valor $E_{gap} = 0$ eV entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) na energia de Fermi, a folha replica o caráter semimetálico da célula unitária do grafeno.

ação da figura anterior porém apenas mostrando as bandas de valência e condução da estrutura estudada ao redor da região próxima ao ponto K da zona de Brillouin do grafeno (ponto Γ no caso do BPN). Nessas figuras são mostradas as bandas de valência (B. V.) e condução (B. C.) (Figuras 31 e 32 à esquerda) assim como as densidades de estado total (Figuras 31 e 32 à direita) para as situações de 0%, 1% e 2%. Foram analisadas nas situações de deformação menores para que as mudanças pudessem ser melhor observadas. Das Figuras 31 e 32, observamos que para o estiramento em ambas as direções há uma diminuição (mesmo que muito pequena) da densidade de estados para o aumento da deformação mecânica, assim como uma leve separação

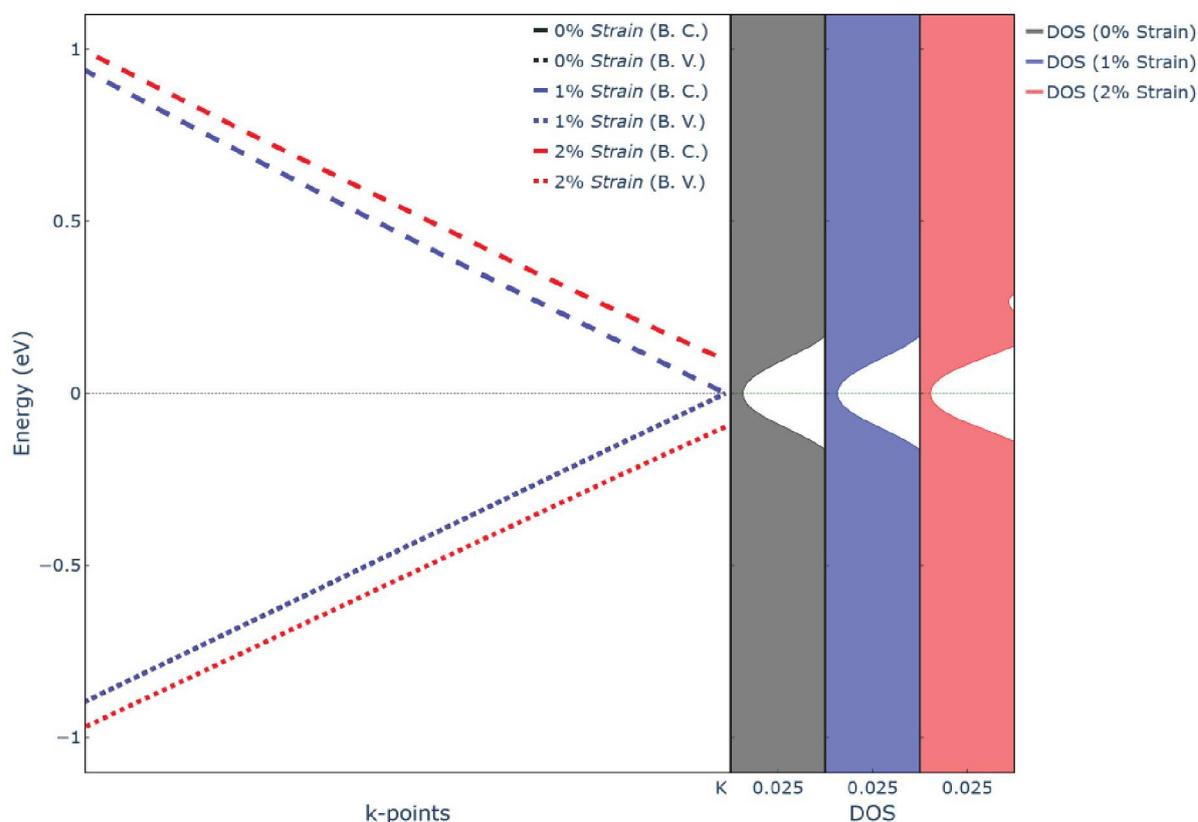


FIGURA 34 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do grafeno esticado na direção y . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.

em termos de energia das bandas de valência e de condução. Essa tendência de diminuição da ocupação de estados energéticos ao redor da energia de Fermi nos leva a concluir que há uma abertura dos níveis de energia e o surgimento eventual de um *gap*. Tal abertura de energia resulta em uma mudança da natureza de condução do grafeno quando deformado nas duas direções, levando a uma transição de semimetal para semicondutor.

Na Figura 33 podemos observar os resultados obtidos para a folha 2x2x1 do grafeno, na qual temos novamente a estrutura de bandas e a DOS (junto com a PDOS). Analisando esses dados, concluímos novamente um comportamento semimetálico para o grafeno, visto que a situação da densidade de estados se repete e novamente na energia de Fermi não há um *gap* entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente). Vemos que novamente o orbital p domina a densidade parcial de estados. Tais comportamentos eram novamente esperados, visto que ainda

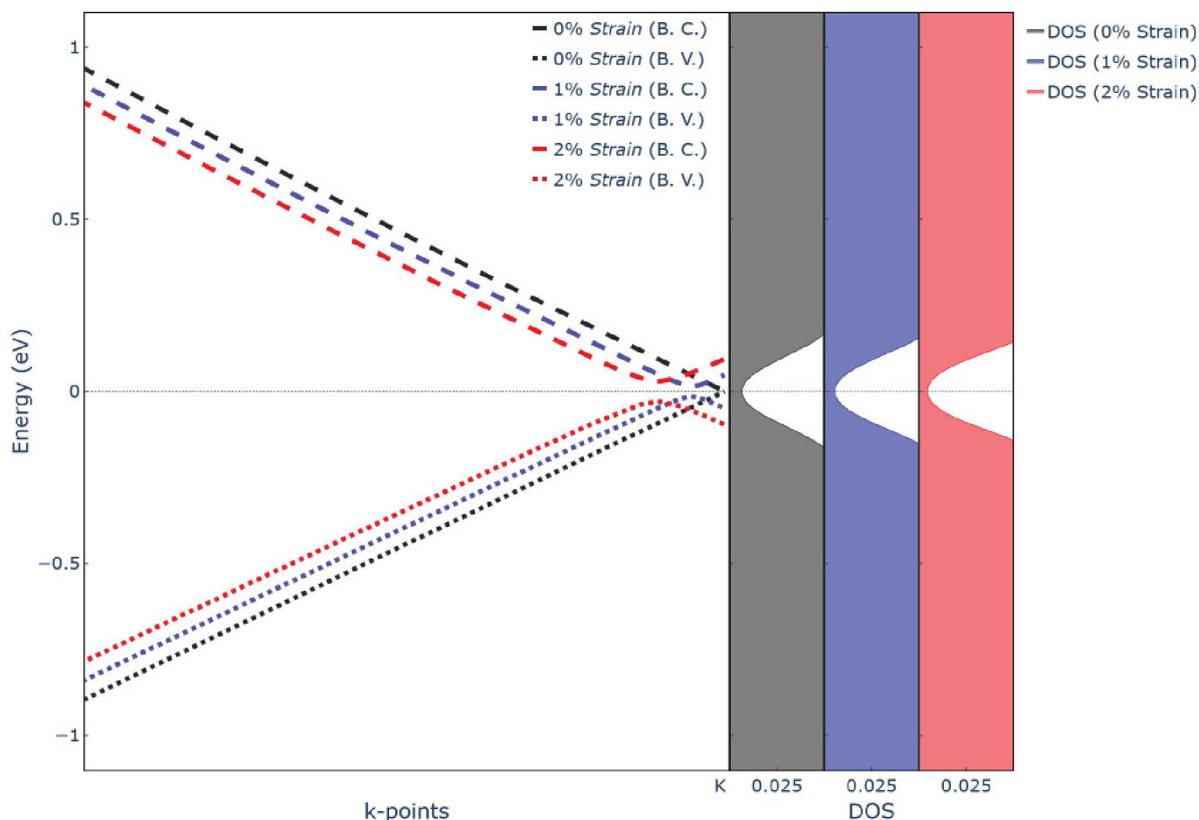


FIGURA 35 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do grafeno esticado na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.

estamos analisando uma estrutura com a mesma simetria da original, porém replicada espacialmente. Podemos novamente observar a região de dispersão linear presente ao redor do ponto K .

Como consequência do estiramento, podemos observar nas Figuras 34 e 35 os mesmos efeitos para a folha 2x2x1 que os observados para a célula unitária do grafeno. Observamos mais uma vez que para o estiramento em ambas as direções há uma diminuição (mesmo que muito pequena) da densidade de estados, assim como uma leve separação em termos de energia das bandas de valência e de condução. Essa tendência de diminuição da ocupação de estados energéticos ao redor da energia de Fermi nos leva a concluir que há novamente uma abertura dos níveis de energia e o surgimento eventual de um *gap*. Tal abertura de energia resulta novamente em uma mudança da natureza de condução do grafeno quando deformado nas duas direções, levando a uma transição de semimetal para semicondutor.

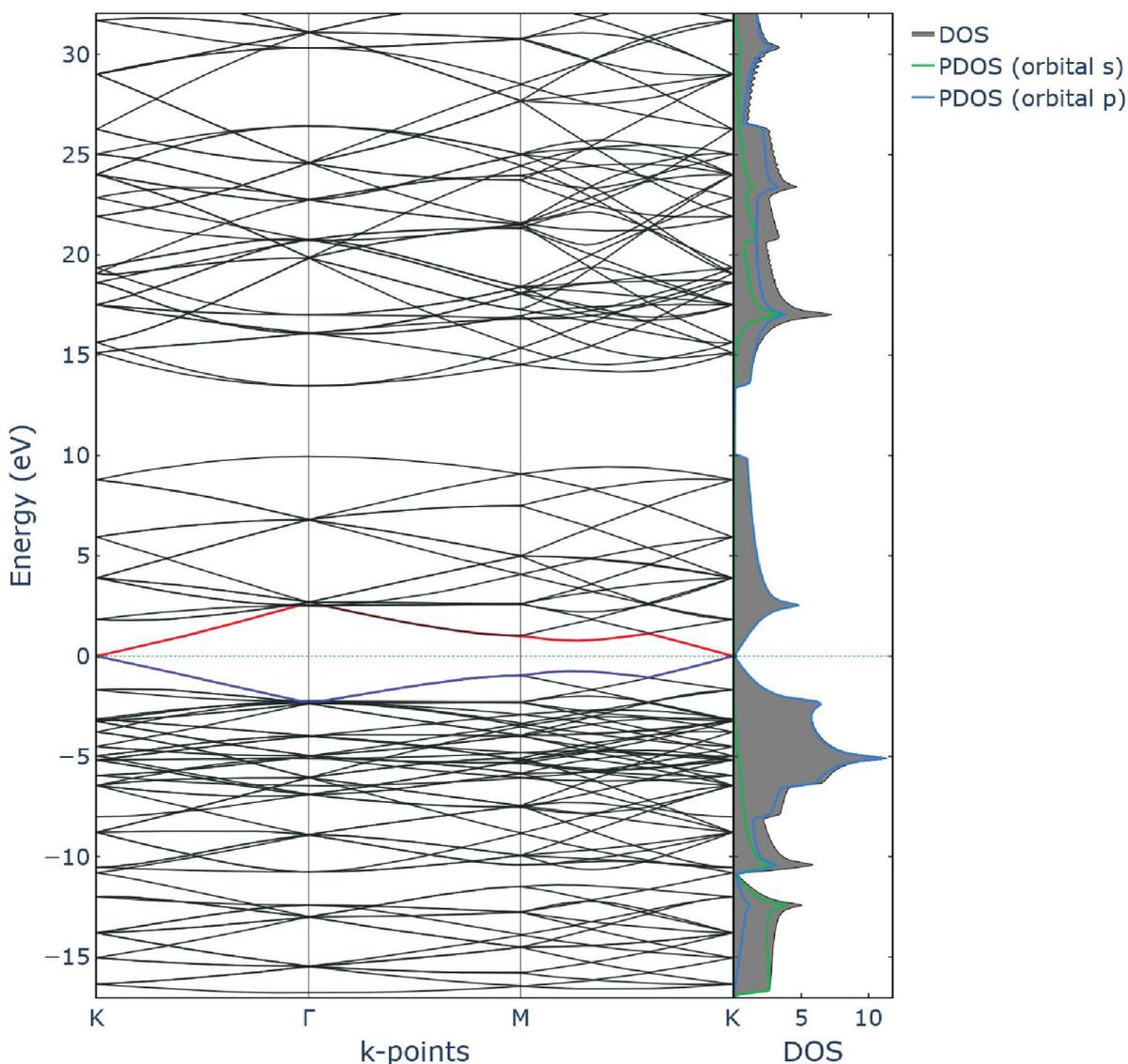


FIGURA 36 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 4x4x1 do grafeno obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado pelo gap de valor $E_{gap} = 0$ eV entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) na energia de Fermi, a folha replica o caráter semimetálico da célula unitária do grafeno.

Finalmente, para o caso da folha 4x4x1 do grafeno, podemos observar os resultados obtidos na Figura 36, na qual temos novamente a estrutura de bandas e a DOS (junto com a PDOS). Analisando esses dados, concluímos ainda mais uma vez um comportamento semimetálico para o grafeno, visto que a situação da densidade de estados se repete e novamente na energia de Fermi não há um gap entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente). Vemos que novamente o orbital p domina a densidade parcial de estados. Tais comportamentos eram novamente esperados, visto que ainda estamos analisando uma estrutura com a mesma simetria da original, porém replicada espacialmente. Podemos novamente

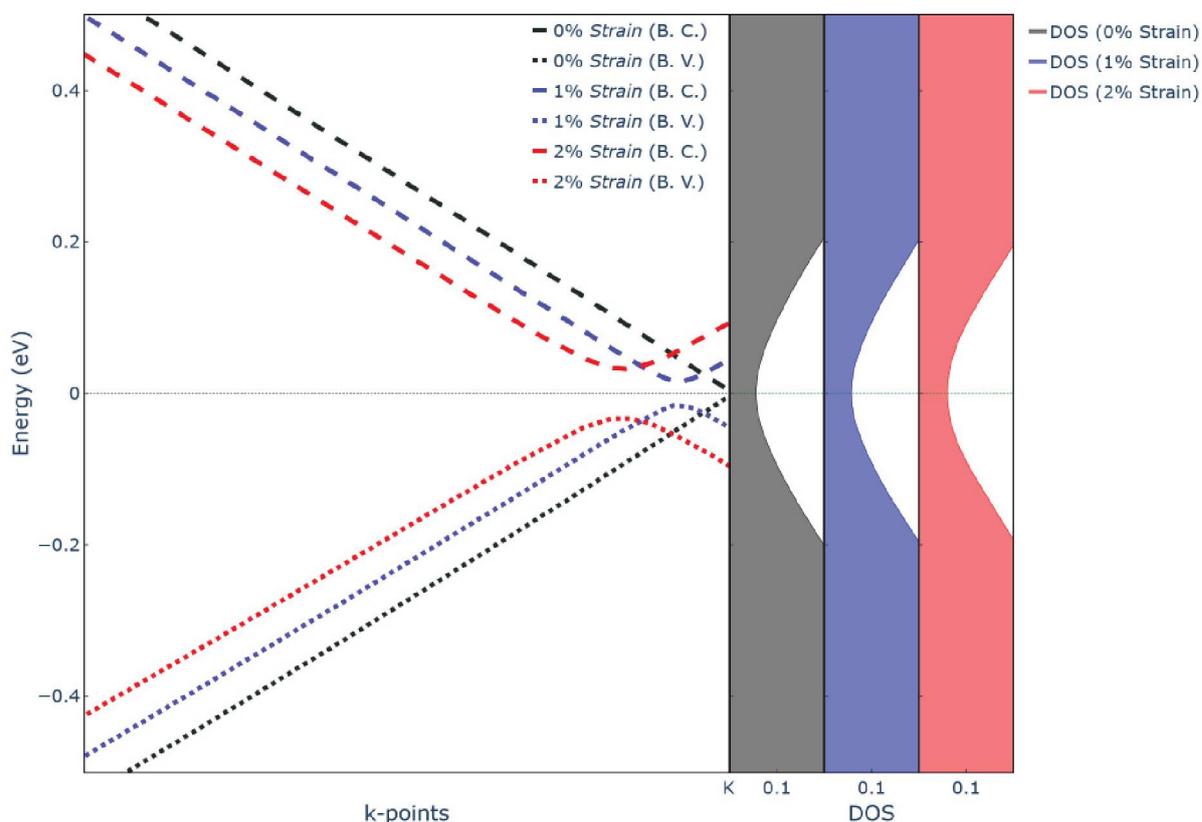


FIGURA 37 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do grafeno esticado na direção y . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.

observar a região de dispersão linear presente ao redor do ponto K .

Como consequência do estiramento, podemos observar uma última vez nas Figuras 37 e 38 os mesmos efeitos para a folha 4x4x1 que os observados ambos para a célula unitária quanto para a folha 2x2x1 do grafeno. Observamos mais uma vez que para o estiramento em ambas as direções há uma diminuição (mesmo que muito pequena) da densidade de estados, assim como uma leve separação em termos de energia das bandas de valência e de condução. Essa tendência de diminuição da ocupação de estados energéticos ao redor da energia de Fermi nos leva a concluir que há novamente uma abertura dos níveis de energia e o surgimento eventual de um *gap*. Tal abertura de energia resulta novamente em uma mudança da natureza de condução do grafeno quando deformado nas duas direções, levando a uma transição de semimetal para semicondutor. Tais resultados concordam com a literatura, tanto para o comportamento teorizado [67] quanto para os resultados experimentais obtidos [68].

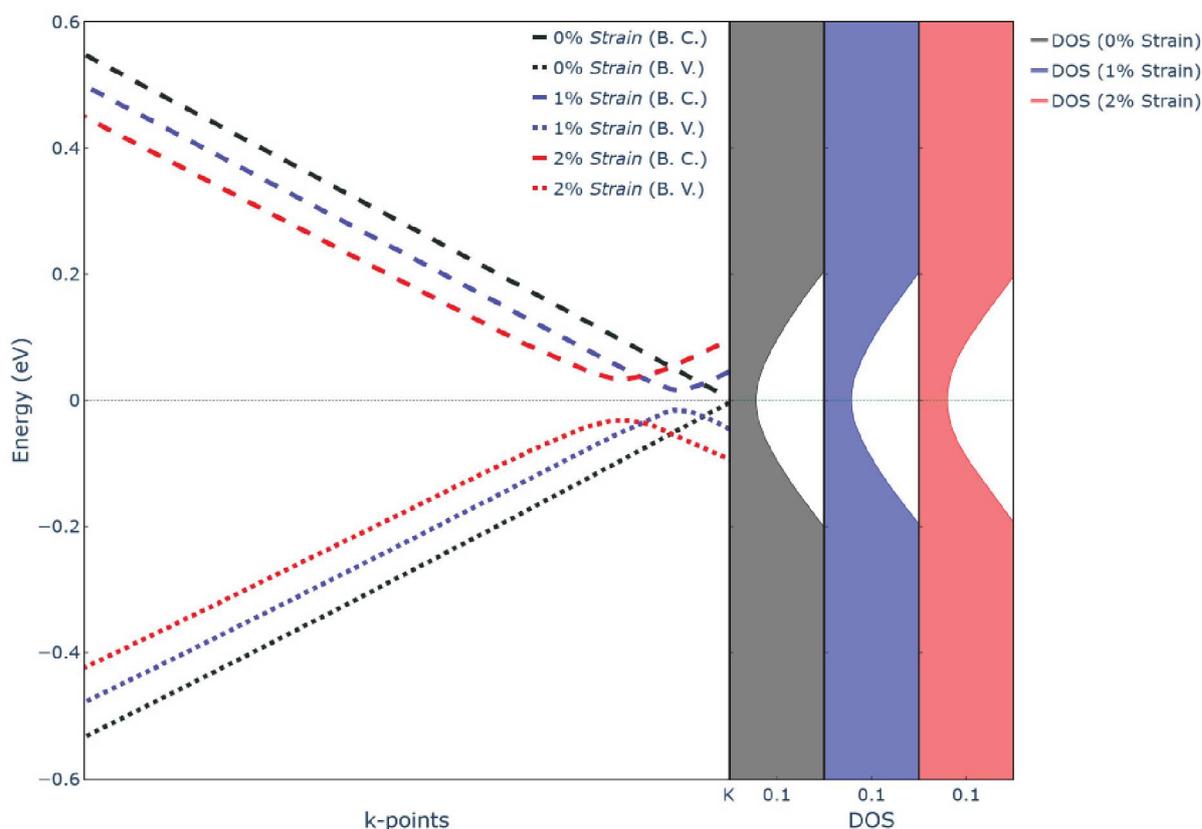


FIGURA 38 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha $4 \times 4 \times 1$ do grafeno esticado na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no grafeno quando esticado nessa direção.

4.3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DO BPN

Tendo agora concluído a exposição dos dados obtidos no estudo do grafeno, damos continuidade à análise da seção com os resultados encontrados para o BPN. Na Figura 39 podemos observar a estrutura de bandas da célula unitária do BPN junto com sua densidade de estados. De sua densidade de estados podemos concluir que, como há uma quantidade não nula (mesmo que muito baixa) de estados populados na energia de Fermi, o BPN pode ser considerado como tendo comportamento metálico ou semimetálico. Da densidade parcial de estados podemos observar que o orbital p é o responsável pelas transições energéticas da estrutura, visto que sua densidade de estados é dominante. De sua estrutura de bandas podemos também concluir que nossa estrutura é um semimetal, visto que não há um gap de energia entre as bandas de condução (linha vermelha) e de valência (linha azul). De acordo com a literatura [34], as contas realizadas com o método DFT rendem um ponto de Dirac no caminho $Y \rightarrow \Gamma$,

ou seja, um ponto de dispersão linear, porém severamente inclinado para o lado. Nas nossas simulações realizadas através do método DFTB tal dispersão linear inclinada aparece exatamente no ponto Γ da Z. B., e se desloca conforme a estrutura é esticada em y como será mostrado mais a frente. Como temos uma região de dispersão linear, podemos concluir que nesse ponto da z. B. temos um ponto de Dirac e o elétron se comporta, portanto, de forma relativística, tendo então facilitada sua transferência da banda de valência para a de condução.

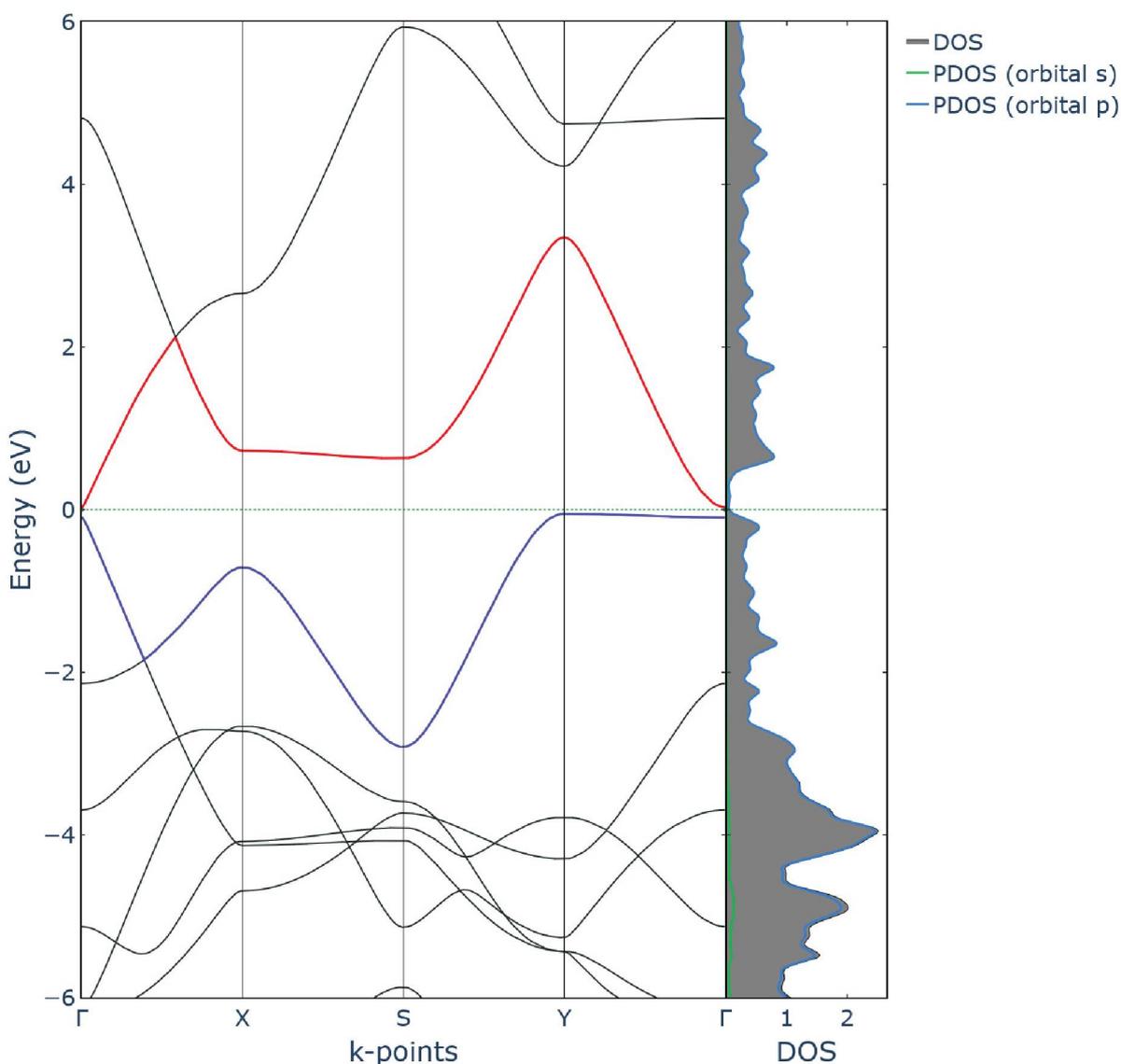


FIGURA 39 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a célula unitária do BPN obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado tanto pelo *gap* não existente entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) quanto como pela existência (pequena) de estados ocupados na energia de Fermi, o BPN pode ser classificado como semimetal. Podemos observar que no ponto Γ , há um ponto de dispersão linear, ou seja, um ponto (ou cone) de Dirac.

Como próximo passo de nossa análise, verificamos quais foram as consequên-

cias do nosso estiramento para a estrutura de bandas do BPN. Nas Figuras 40 e 42 podemos observar tais resultados. Essas Figuras foram novamente construídas com uma ampliação da figura anterior porém apenas mostrando as bandas de valência e condução da estrutura estudada, porém agora ao redor da região próxima ao ponto Γ da zona de Brillouin do BPN. Nessas figuras são mostradas as bandas de valência (B. V.) e condução (B. C.) (Figuras 40 e 42 à esquerda) assim como as densidades de estado total (Figuras 40 e 42 à direita) para as situações de 0%, 1% e 2%. Foram analisadas nas situações de deformação menores para que as mudanças pudessem ser melhor observadas.

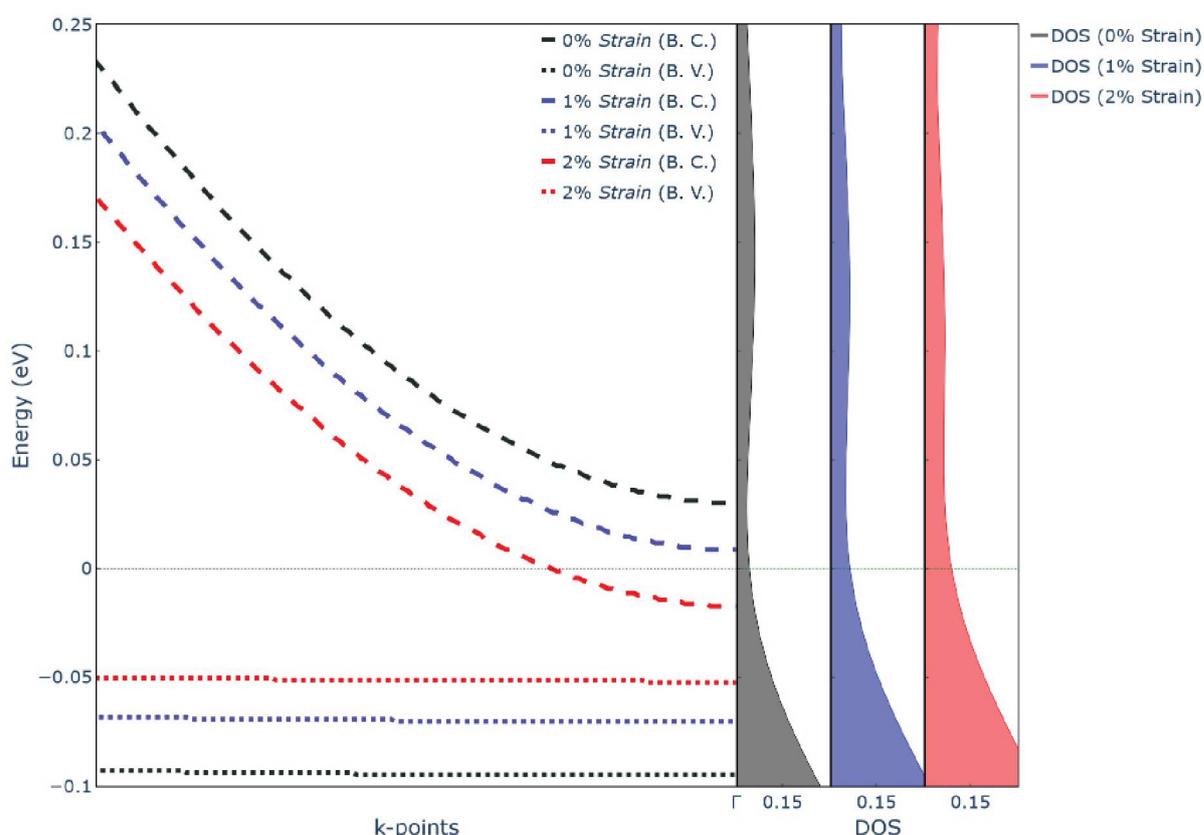


FIGURA 40 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do BPN esticada na direção y . Observamos que há uma diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, assim como o aumento da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi. Concluímos, portanto, que o BPN mantém seu caráter metálico quando esticado nessa direção.

Para a situação do BPN podemos observar comportamentos diferentes aos observados para o grafeno. Dessa vez observamos da Figura 40 que para a deformação realizada na direção y não temos mais uma diminuição da densidade de estados, porém um aumento, assim como a aproximação das bandas de valência e condução em termos de energia, o que resulta na permanência do BPN em sua natureza metálica.

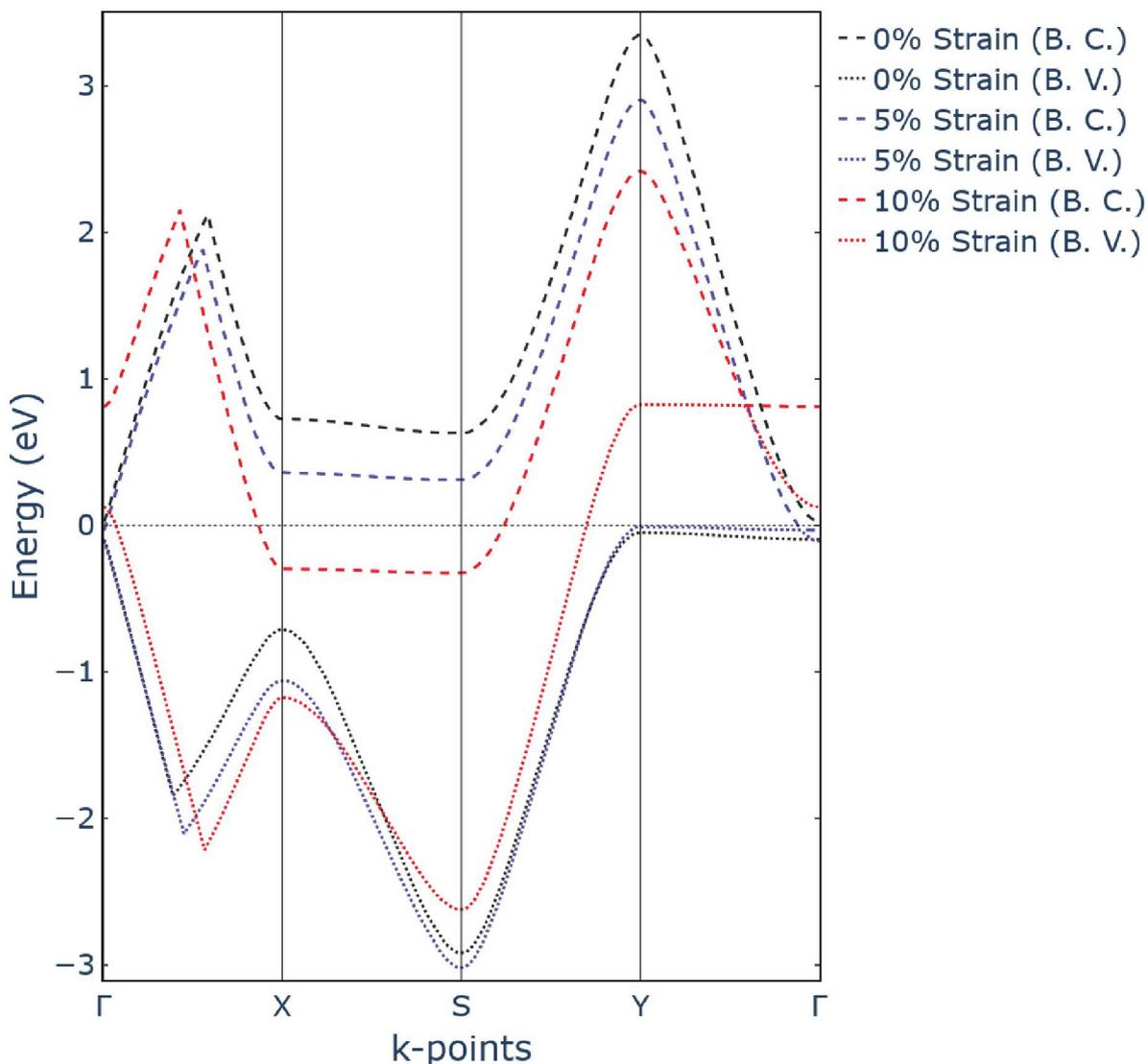


FIGURA 41 – Resultados para as mudanças nas bandas de valência (B. V.) e condução (B. C.) observados na célula unitária do BPN esticada na direção y para as condições de 0%, 5% e 10% de *Strain*. Para tais passos maiores de deformação, podemos observar claramente o deslocamento do ponto de Dirac, no qual as duas bandas se encontram.

Com a aproximação das bandas percebemos também o início do deslocamento do ponto de Dirac encontrado exatamente no ponto Γ . Esse deslocamento pode ser claramente observado na Figura 41, na qual estão presentes as bandas de valência (B. V.) e condução (B. C.) para as condições de 0%, 5% e 10% de deformação. Para essa situação podemos observar que o ponto de Dirac passa a se encontrar em uma região do caminho $Y \rightarrow \Gamma$ e não se encontra mais exatamente em Γ , gerando uma aproximação com os resultados obtidos na literatura através da utilização do método DFT [34]. Para a deformação realizada na direção x podemos observar o caráter oposto, visto que apresenta uma diminuição na densidade de estados e um afastamento das

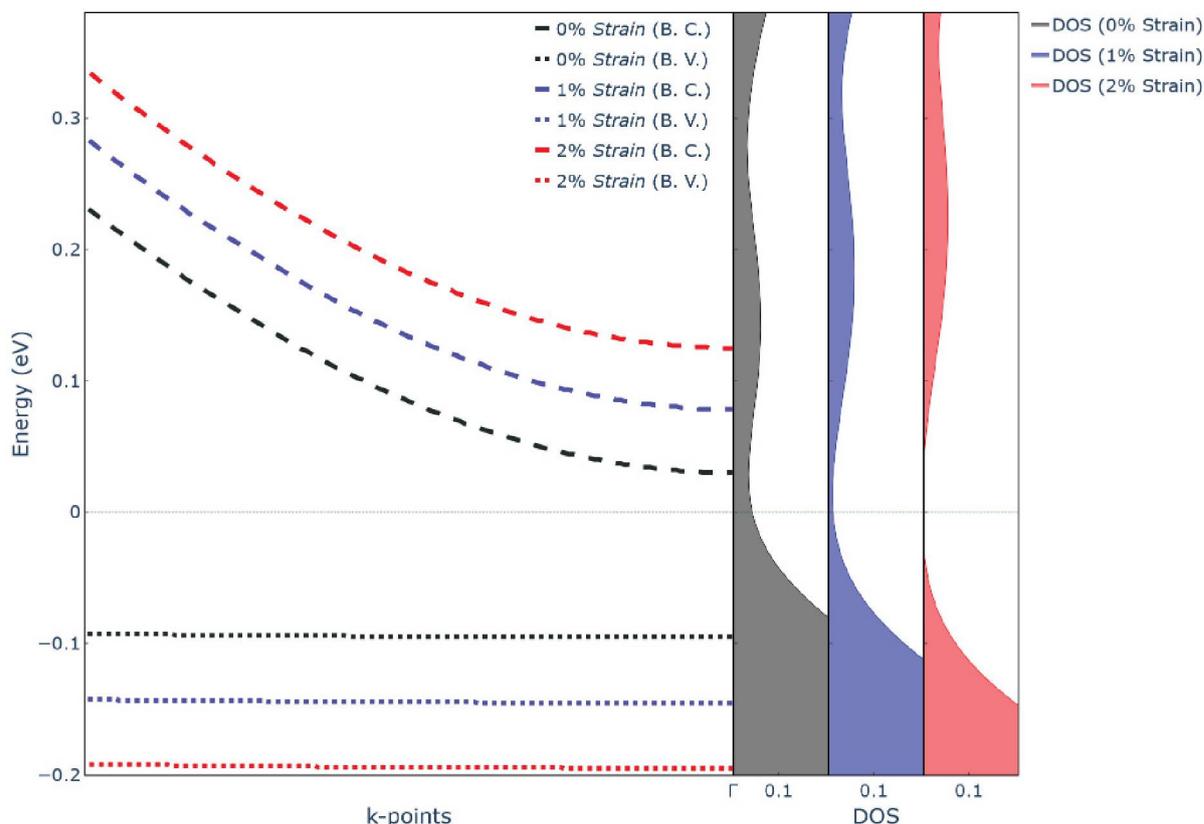


FIGURA 42 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na célula unitária do BPN esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no BPN quando esticado nessa direção.

bandas de valência e condução, resgatando assim o comportamento apresentado pelo grafeno e resultando em uma transição de semimetal para semicondutor. Concluimos, portanto, que o BPN apresenta respostas diferentes para cada direção de deformação, mantendo sua natureza metálica quando deformado em y e realizando uma transição para semicondutor quando deformado em x .

Os resultados obtidos para a folha $2 \times 2 \times 1$ do BPN podem ser observados na Figura 43, na qual temos novamente a estrutura de bandas e a DOS (junto com a PDOS). Analisando esses dados, concluimos novamente um comportamento semi-metálico para o BPN, visto que há estados ocupados na energia de Fermi e não há um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente). Vemos que novamente o orbital p domina a densidade parcial de estados. Tais comportamentos eram esperados, visto que ainda estamos analisando uma estrutura com a mesma simetria da anterior, porém replicada espacialmente.

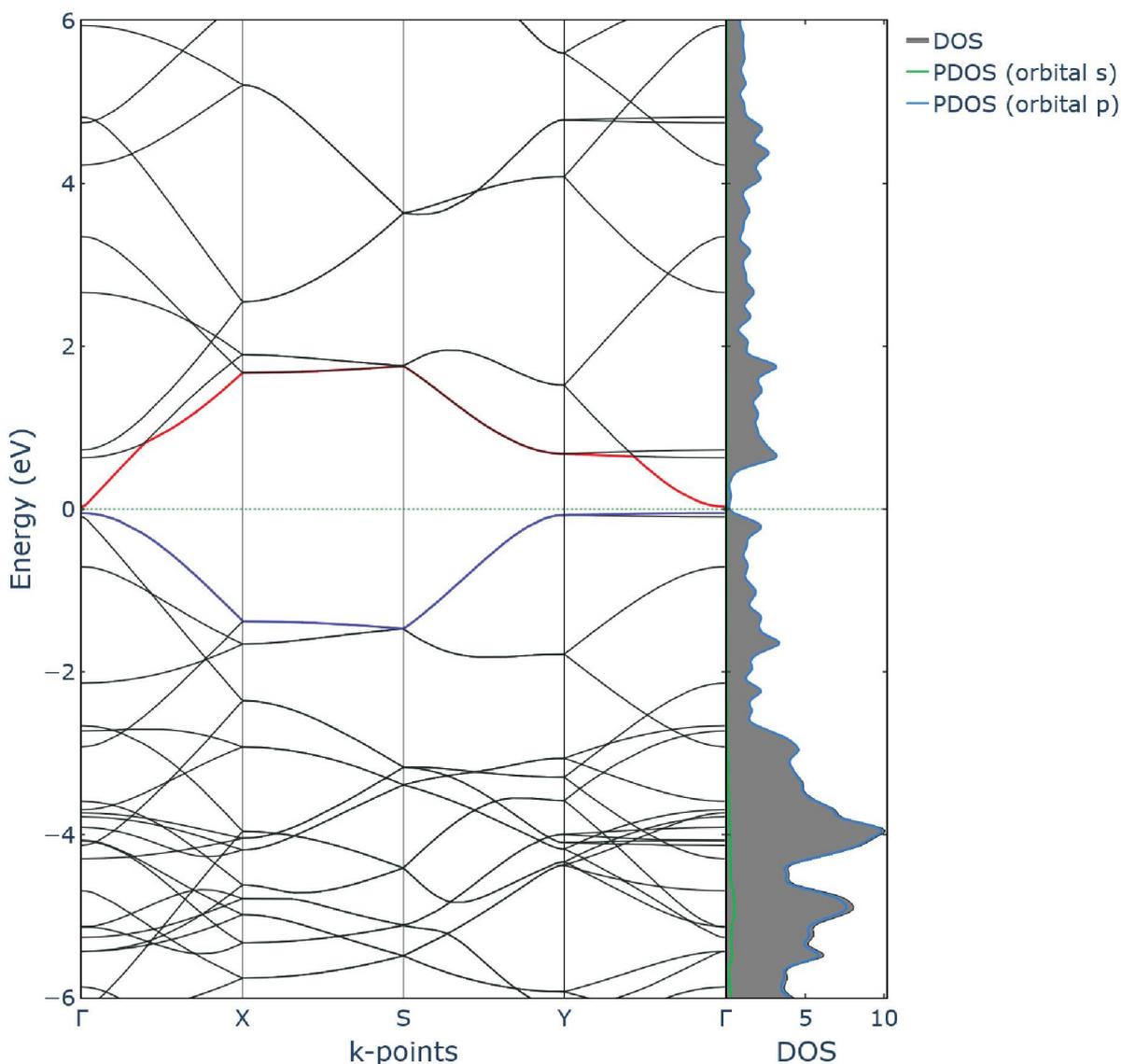


FIGURA 43 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 2x2x1 do BPN obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado tanto pelo *gap* não existente entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) quanto como pela existência (pequena) de estados ocupados na energia de Fermi, a folha 2x2x1 mantém seu caráter semimetálico.

Como consequência do estiramento, podemos observar nas Figuras 44 e 45 os mesmos efeitos para a folha 2x2x1 que os observados para a célula unitária do BPN. Para o estiramento na direção *y* vemos que a estrutura mantém seu teor semimetálico, visto que ocorre um aumento de estados de energia no nível de Fermi, e vemos também a diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, resultando no deslocamento do ponto de Dirac. Novamente para o estiramento na direção *x* verificamos que há uma diminuição da densidade de estados, assim como uma separação em termos de energia das bandas de valência e de condução. Tal abertura de energia resulta novamente em uma mudança da natureza de condução

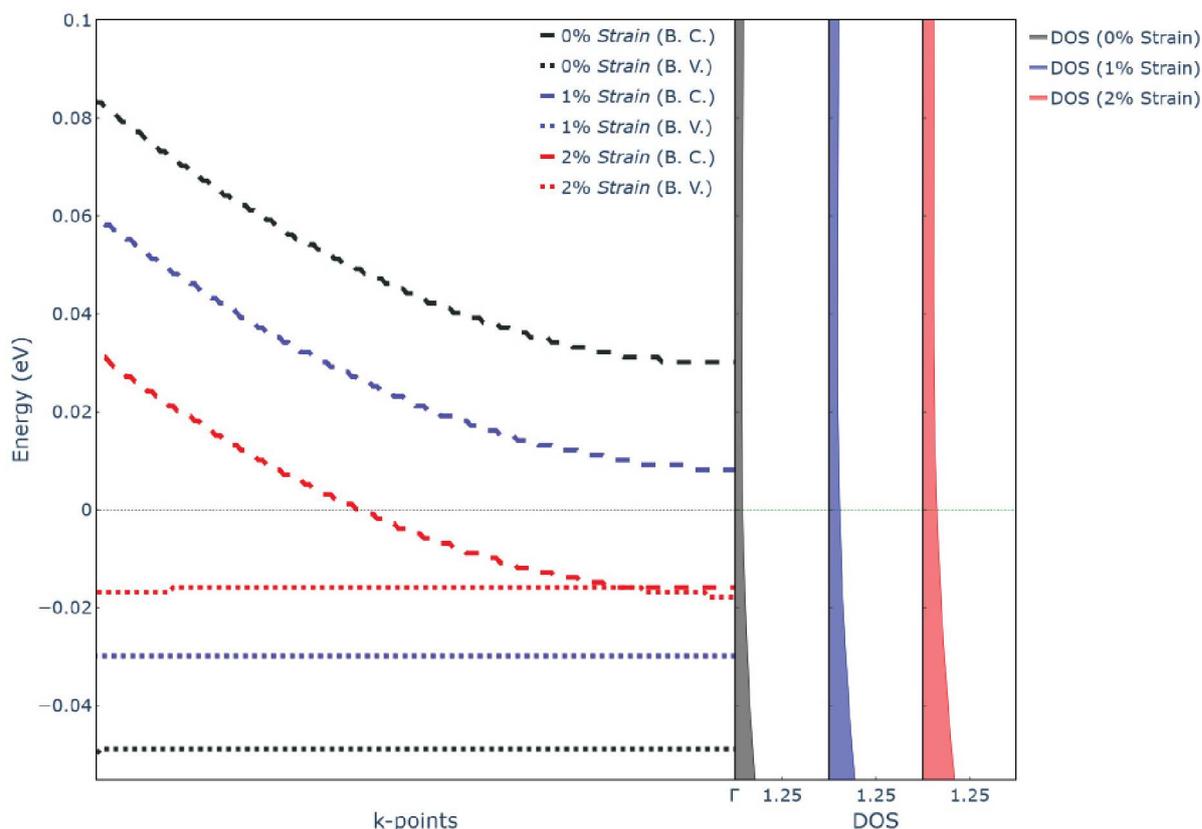


FIGURA 44 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha $2 \times 2 \times 1$ do BPN esticado na direção y . Observamos que há uma diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, assim como o aumento da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi. Concluimos, portanto, que o BPN mantém seu caráter metálico quando esticado nessa direção.

do BPN quando deformado na direção x , levando a uma transição de semimetal para semicondutor.

Os resultados obtidos para a folha $4 \times 4 \times 1$ do BPN podem ser observados na Figura 46, na qual temos novamente a estrutura de bandas e a DOS (junto com a PDOS). Analisando esses dados, concluimos novamente um comportamento semimetálico para o BPN, visto que há estados ocupados na energia de Fermi e não há um *gap* de energia entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente). Vemos que novamente o orbital p domina a densidade parcial de estados. Tais comportamentos eram novamente esperados, visto que ainda estamos analisando uma estrutura com a mesma simetria da original, porém replicada espacialmente.

Como consequência do estiramento, podemos observar nas Figuras 47 e 48 os mesmos efeitos para a folha $4 \times 4 \times 1$ que os observados para a célula unitária e para a folha $2 \times 2 \times 1$ do BPN. Para o estiramento na direção y vemos que a estrutura novamente mantém seu teor semimetálico, visto que ocorre um aumento de estados de

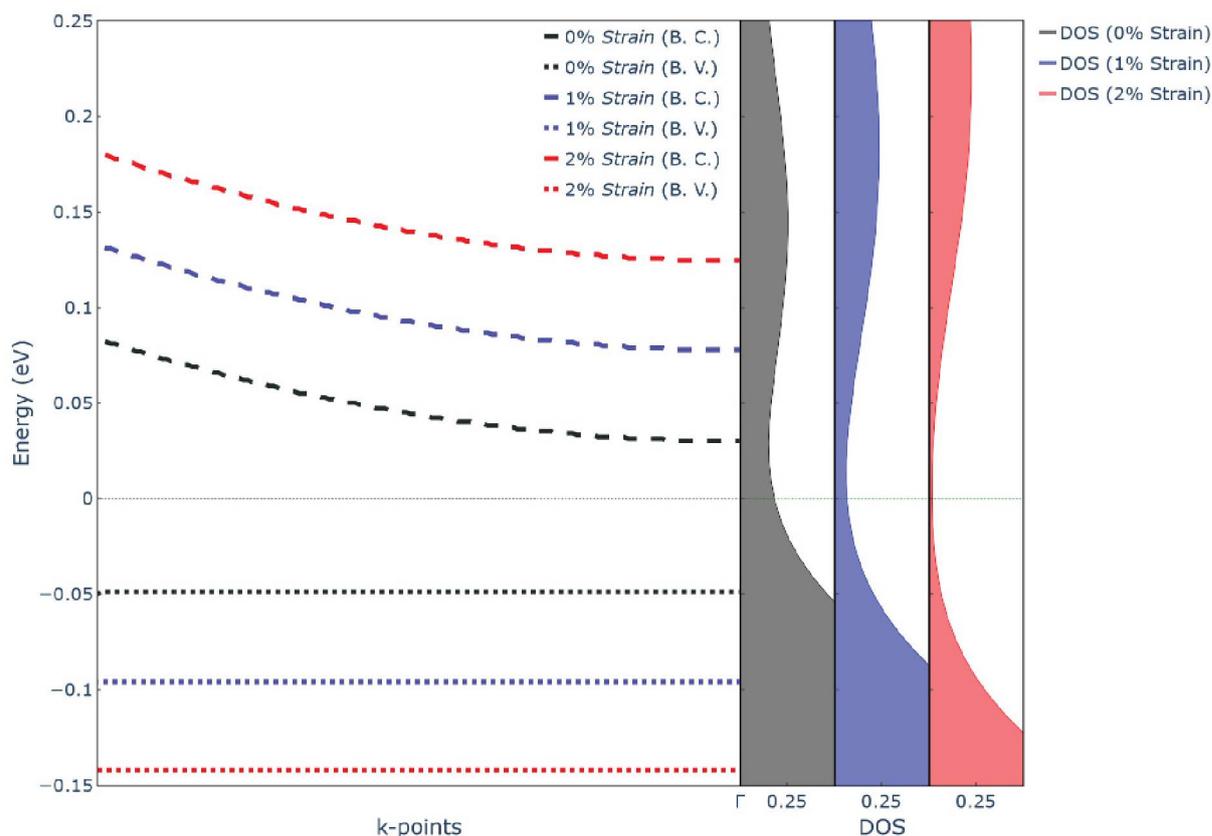


FIGURA 45 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 2x2x1 do BPN esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluimos, portanto, que há uma transição de semimetal para semicondutor no BPN quando esticado nessa direção.

energia no nível de Fermi, e vemos também a diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, resultando no deslocamento do ponto de Dirac. Novamente para o estiramento na direção x verificamos que há uma diminuição da densidade de estados, assim como uma separação em termos de energia das bandas de valência e de condução. Tal abertura de energia resulta novamente em uma mudança da natureza de condução do BPN quando deformado na direção x , levando a uma transição de semimetal para semicondutor.

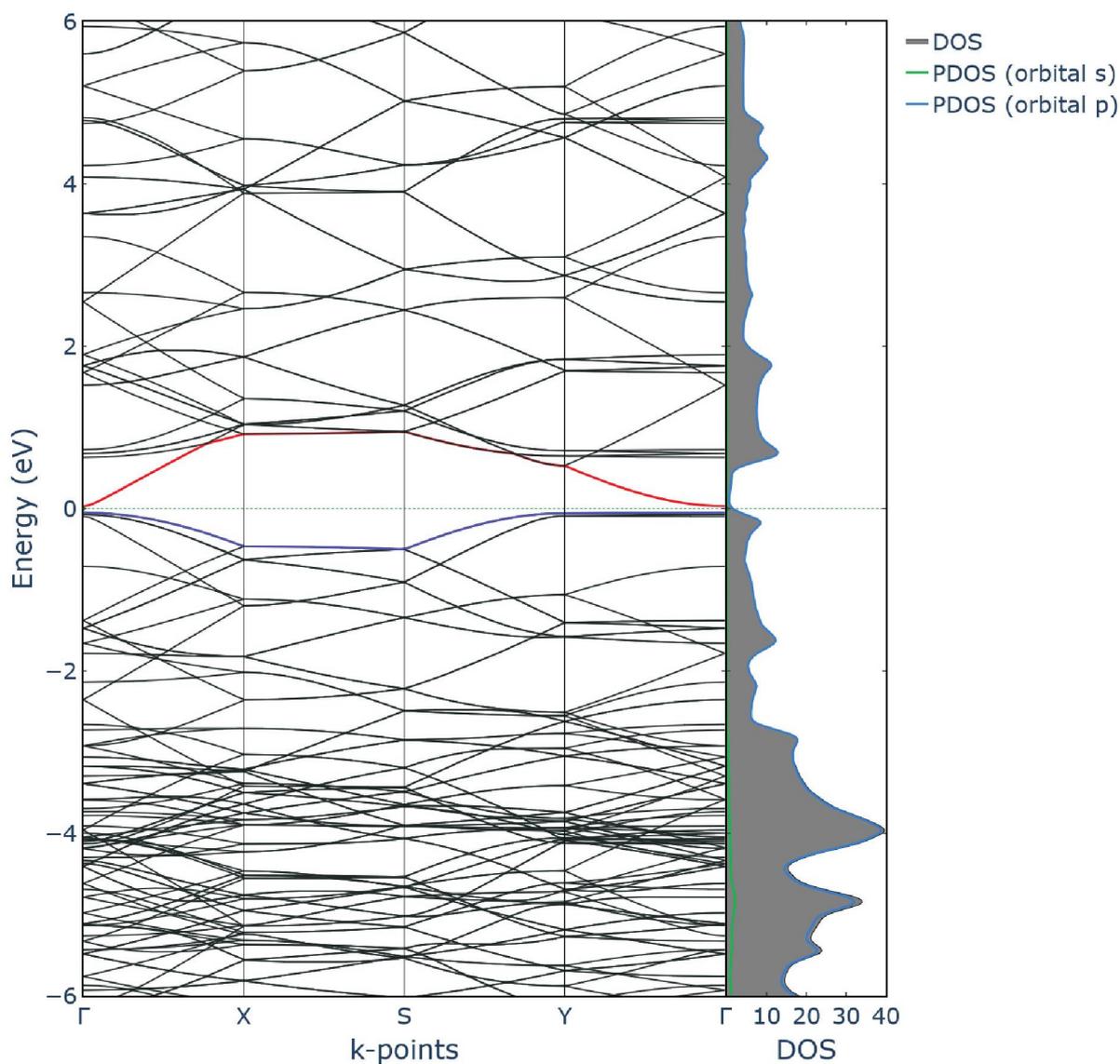


FIGURA 46 – Estrutura de bandas, DOS e PDOS para a folha 4x4x1 do BPN obtidas através do DFTB+. Como pode ser observado tanto pelo *gap* não existente entre as bandas de valência e condução (linhas azul e vermelha, respectivamente) quanto como pela existência (pequena) de estado ocupados na energia de Fermi, a folha 4x4x1 mantém seu caráter semimetálico.

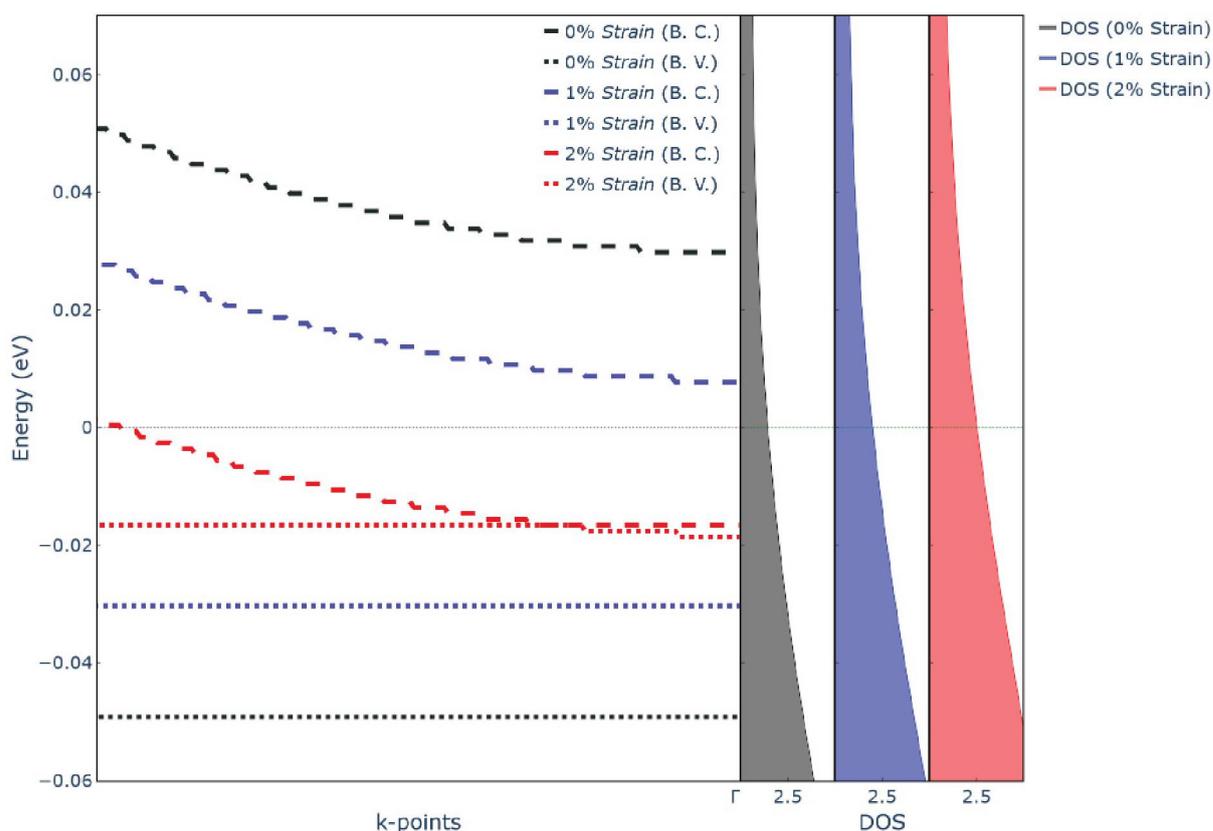


FIGURA 47 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do BPN esticada na direção y . Observamos que há uma diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, assim como o aumento da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi. Concluimos, portanto, que o BPN mantém seu caráter metálico quando esticado nessa direção.

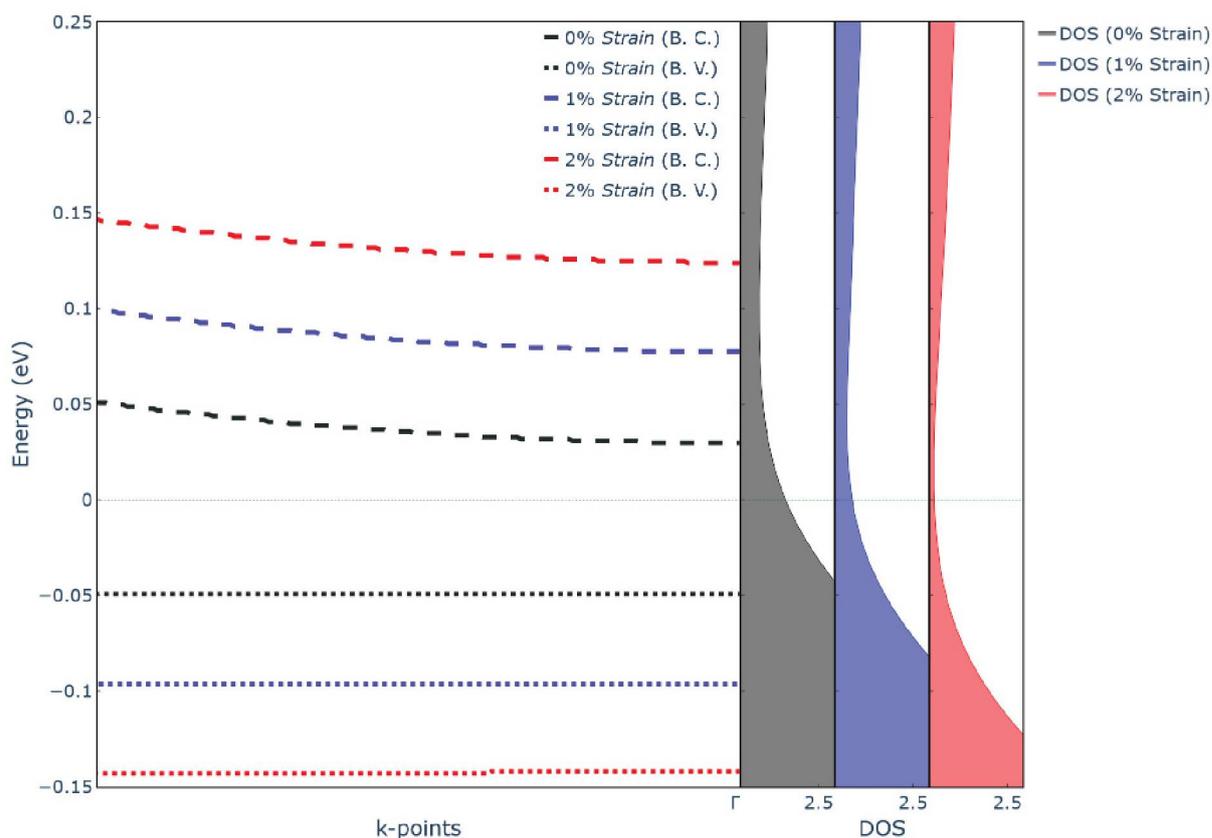


FIGURA 48 – Resultados para as mudanças nas bandas (Figura à esquerda) de valência (B. V.) e condução (B. C.) e para a densidade de estados (Figura à direita) observados na folha 4x4x1 do BPN esticada na direção x . Observamos que há um aumento da distância entre as bandas de valência e condução, assim como a diminuição da ocupação dos estados de energia ao redor do nível de Fermi, levando ao aparecimento eventual de um *gap* de energia. Concluímos, portanto, que há uma transição de semimetal para semiconductor no BPN quando esticado nessa direção.

5 CONCLUSÃO

Um tema extremamente importante hoje em dia na área de ciência dos materiais é a procura pelas muitas formas alotrópicas diferentes nas quais o carbono pode ser encontrado na natureza ou sintetizado para gerar novas estruturas de interesse científico. Por possuírem propriedades únicas e extremamente interessantes, os principais focos de estudos de materiais de carbono são os fulerenos, nanotubos de carbono e principalmente o grafeno, cuja síntetização foi apenas realizada no século XXI, mesmo sendo conhecido já a vários anos. As complexas propriedades mecânicas e eletrônicas desses materiais levam a estudos que têm como objetivo explorar como tais estruturas podem ajudar a indústria de materiais moderna, com o desenvolvimento de diversos dispositivos nanoestruturados com diversos usos.

Este trabalho teve como objetivo a análise de um desses alótropos do carbono: a Rede de Bifenileno, ou BPN. Essa estrutura já conhecida, assim como o grafeno, foi apenas recentemente sintetizada com sucesso, no ano de 2021. Sua diferença estrutural principal é a existência de anéis quadrados e octogonais além dos famosos hexágonos do grafeno, característica que implica que o BPN possui diferentes propriedades mecânicas e eletrônicas.

Utilizamos o método DFTB para obter a Densidade de Estados e a Estrutura de Bandas do BPN, analisando tanto tais propriedades para sua célula unitária quanto para uma réplica espacial de duas e quatro vezes em ambas direções do plano xy , que chamamos de folha $2 \times 2 \times 1$ e $4 \times 4 \times 1$ respectivamente. Para efeitos de comparação, realizamos os mesmos cálculos para o grafeno. A estabilidade dessas estruturas foi posta à prova através de uma otimização de geometria, na qual parâmetros como as posições dos átomos, ângulos e constantes de rede foram variados até que um estado mínimo de energia fosse encontrado. Como tal estado foi atingido, consideramos que as estruturas estudadas são energeticamente estáveis.

Através da densidade de estados, observamos que os orbitais p são responsáveis pelas transições eletrônicas do grafeno e do BPN, o que era esperado devido à habilidade do carbono de criar alótropos com a hibridização de seus orbitais p . Devido à presença de estados ocupados no nível de Fermi, pudemos concluir que o BPN possui caráter semimetálico.

Da estrutura de bandas do BPN, pudemos observar o aparecimento de pontos de Dirac na 1ª zona de Brillouin, nos quais temos uma relação de dispersão linear da energia, mostrando que nessa região a massa dos elétrons é extremamente pequena. Observamos a ausência de *gaps* de energia para o Bifenileno, confirmando seu com-

portamento semimetálico. Os resultados obtidos para o grafeno concordaram com a literatura.

O método de DFTB, sendo uma aproximação do termo de energia utilizado no método DFT, nos permite cálculos extremamente rápidos para a obtenção dos nossos dados, o que nos permitiu realizar também uma série de pequenos estiramentos nas nossas estruturas a fim de estudar a resposta mecânica a deformações que elas demonstram. Para o BPN, realizamos aumentos até que a estrutura estivesse 20% maior, e percebemos que a rede perde sua integridade com aumentos de 16,2% na direção y e 15,2% na direção x . Percebemos também que o estiramento em cada direção resulta em respostas diferentes do material. Para o estiramento em y , o material mantém seu caráter semimetálico e observamos um deslocamento do ponto de Dirac. Para a deformação em x , percebemos a aparição de um *gap* de energia, o que resulta em uma transição de semimetal para semicondutor no nosso material.

Realizamos os mesmos processos para o grafeno e percebemos que nesse caso há o aparecimento de um *gap* de energia em ambas as direções de estiramento, resultando novamente em uma transição de semimetal para semicondutor.

Em trabalhos futuros pretendemos estudar como essas propriedades se modificam após a adição de grupos funcionais no BPN, ou seja, a adição de novos elementos na rede. Pretendemos também obter as respostas mecânicas a estiramentos em duas dimensões, assim como os obtidos neste trabalho. Pretendemos também realizar simulações com folhas maiores do nosso material, para que possamos retirar átomos em posições específicas e assim analisar como a presença de defeitos afeta as propriedades eletrônicas de uma rede de Bifenileno.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Petroski. *The Pencil: A History of Design and Circumstance*. New York: Knopf, 1989 (Citado na página 19).
- [2] A. H. Castro Neto et al. “The electronic properties of graphene”. Em: *Reviews of Modern Physics* 81 (1 jan. de 2009), pp. 109–162 (Citado nas páginas 19–21, 36–38, 50, 66, 68).
- [3] K. S. Novoselov et al. “Electric Field in Atomically Thin Carbon Films”. Em: *Science* 306.5696 (2004), pp. 666–669 (Citado na página 19).
- [4] P. Avouris e C. Dimitrakopoulos. “Graphene: Synthesis and Applications”. Em: *Materials Today* 15.3 (2012), pp. 86–97 (Citado na página 19).
- [5] Linus Pauling. *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca, NY: Cornell University Press, 1972 (Citado na página 19).
- [6] P. R. Wallace. “The Band Theory of Graphite”. Em: *Physical Review* 71 (1947), pp. 622–634 (Citado nas páginas 20, 36, 37).
- [7] J. W. McClure. “Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect”. Em: *Physical Review* 108.3 (1957), pp. 612–618 (Citado na página 20).
- [8] J. C. Slonczewski e P. R. Weiss. “Band Structure of Graphite”. Em: *Physical Review* 109.2 (1958), pp. 272–279 (Citado na página 20).
- [9] W. S. Boyle e P. Nozières. “Band Structure and Infrared Absorption of Graphite”. Em: *Physical Review* 111 (3 ago. de 1958), pp. 782–785 (Citado na página 20).
- [10] J. W. McClure. “Analysis of Multicarrier Galvanomagnetic Data for Graphite”. Em: *Physical Review* 112 (3 nov. de 1958), pp. 715–721 (Citado na página 20).
- [11] W. J. Spry e P. M. Scherer. “de Haas-van Alphen Effect in Graphite between 3 and 85 Kilogauss”. Em: *Physical Review* 120 (3 nov. de 1960), pp. 826–829 (Citado na página 20).
- [12] D. E. Soule, J. W. McClure e L. B. Smith. “Study of the Shubnikov-de Haas Effect. Determination of the Fermi Surfaces in Graphite”. Em: *Physical Review* 134 (2A abr. de 1964), pp. 453–470 (Citado na página 20).
- [13] S. J. Williamson, S. Foner e M. S. Dresselhaus. “de Haas-van Alphen Effect in Pyrolytic and Single-Crystal Graphite”. Em: *Physical Review* 140 (4A nov. de 1965), pp. 1429–1447 (Citado na página 20).
- [14] H. Rydberg e et al. “Van der Waals Density Functional for Layered Structures”. Em: *Physical Review Letters* 91.12 (2003), pp. 1–4 (Citado na página 20).

- [15] W. Andreoni. *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*. Berlin: Springer, 2000 (Citado na página 21).
- [16] L. Rapoport, N. Fleischer e R. Tenne. “Applications of WS₂ (MoS₂) inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles for solid lubrication and for structural nanocomposites”. Em: *Journal of Materials Chemistry* 15 (18 mai. de 2005), pp. 1782–1788 (Citado na página 21).
- [17] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998 (Citado na página 21).
- [18] J.C. Charlier, X. Blase e S. Roche. “Electronic and transport properties of nanotubes”. Em: *Reviews of Modern Physics* 79 (2007), p. 677 (Citado na página 21).
- [19] J. Zhong et al. “Interfacial interaction of gas molecules and single-walled carbon nanotubes”. Em: *Applied Physics Letters* 100 (20 mai. de 2012) (Citado na página 21).
- [20] Q. Song et al. “Graphenylene, a unique two-dimensional carbon network with nondelocalized cyclohexatriene units”. Em: *Journal of Materials Chemistry C* 1 (1 jan. de 2013), pp. 38–41 (Citado na página 21).
- [21] G. Li et al. “Architecture of graphdiyne nanoscale films”. Em: *Chemical Communications* 46 (19 2010), pp. 3256–3258 (Citado na página 21).
- [22] L. Li, X. Kong e F. M. Peeters. “New nanoporous graphyne monolayer as nodal line semimetal: Double Dirac points with an ultrahigh Fermi velocity”. Em: *Carbon* 141 (jan. de 2019), pp. 712–718 (Citado na página 21).
- [23] M. Liu et al. “Graphene-like nanoribbons periodically embedded with four- and eight-membered rings”. Em: *Nature Communications* 8 (mar. de 2017) (Citado na página 21).
- [24] Z. Wang et al. “Phagraphene: A Low-Energy Graphene Allotrope Composed of 5-6-7 Carbon Rings with Distorted Dirac Cones”. Em: *Nano Letters* 15 (9 set. de 2015), pp. 6182–6186 (Citado na página 21).
- [25] H. Terrones et al. “New Metallic Allotropes of Planar and Tubular Carbon”. Em: *Physical Review Letters* 84 (8 fev. de 2000), pp. 1716–1719 (Citado na página 21).
- [26] B. R. Sharma, A. Manjanath e A. K. Singh. “Pentahexoctite: A new two-dimensional allotrope of carbon”. Em: *Scientific Reports* 4 (nov. de 2014) (Citado na página 21).
- [27] E. Vessally et al. “Carbon nanocone as an electronic sensor for HCl gas: Quantum chemical analysis”. Em: *Vacuum* 134 (dez. de 2016), pp. 40–47 (Citado na página 21).
- [28] K. Duan et al. “Pillared graphene as an ultra-high sensitivity mass sensor”. Em: *Scientific Reports* 7 (1 dez. de 2017) (Citado na página 21).

- [29] G. C. Guo et al. “Trap effects on vacancy defect of C₃N as anode material in Li-ion battery”. Em: *Applied Surface Science* 475 (mai. de 2019), pp. 102–108 (Citado na página 21).
- [30] N. Yang, G. Zhang e B. Li. “Carbon nanocone: A promising thermal rectifier”. Em: *Applied Physics Letters* 93 (24 2008) (Citado na página 21).
- [31] Humberto Terrones e Mauricio Terrones. “Curved nanostructured materials”. Em: *New Journal of Physics* 5.1 (out. de 2003), pp. 126–127 (Citado nas páginas 21, 22).
- [32] *Curvatura gaussiana*. https://pt.wikipedia.org/wiki/Curvatura_gaussiana. Accessed: 2023-08-05 (Citado na página 22).
- [33] H. Terrones e A. L. Mackay. “The Geometry of Hypothetical Curved Graphite Structures”. Em: *Carbon* 30.8 (1992), pp. 1251–1260 (Citado na página 22).
- [34] A. Bafekry et al. “Biphenylene monolayer as a two-dimensional nonbenzenoid carbon allotrope: A first-principles study”. Em: *Journal of Physics Condensed Matter* 34 (1 jan. de 2022) (Citado nas páginas 23, 24, 49, 59, 61, 74, 77).
- [35] Q. Fan et al. “Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope”. Em: *Science* 372.6544 (2021), pp. 852–856 (Citado nas páginas 23, 50).
- [36] O. Rahaman et al. “Metamorphosis in carbon network: From penta-graphene to biphenylene under uniaxial tension”. Em: *FlatChem* 1 (jan. de 2017), pp. 65–73 (Citado na página 23).
- [37] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. Wiley, 2005 (Citado nas páginas 26, 27, 29, 31–34).
- [38] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin. *Solid State Physics*. Brooks Cole, 1976 (Citado nas páginas 26–31, 35, 50).
- [39] 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 (Citado na página 37).
- [40] K. Wakabayashi e et al. “Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons”. Em: *Physical Review B* 59.12 (1999), pp. 8271–8282 (Citado na página 37).
- [41] M. Fujita, K. Wakabayashi e K. Kusakabe. “Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge”. Em: *Journal of the Physical Society of Japan* 65.7 (1996), pp. 1920–1923 (Citado na página 37).
- [42] 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 (Citado na página 37).

- [43] L. M. Malard e et al. “Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering”. Em: *Physical Review B* 76 (2007), pp. 2014011–2014014 (Citado na página 37).
- [44] Z. Z. Zhang, Kai Chang e F. M. Peeters. “Tuning of energy levels and optical properties of graphene quantum dots”. Em: *Physical Review B* 77 (23 jun. de 2008), p. 235411 (Citado na página 37).
- [45] D. Prezzi et al. “Optical properties of graphene nanoribbons: The role of many-body effects”. Em: *Physical Review B* 77 (4 jan. de 2008), p. 041404 (Citado na página 37).
- [46] L. A. Falkovsky. “Optical properties of graphene”. Em: *Journal of Physics: Conference Series* 129.1 (out. de 2008), p. 012004 (Citado na página 37).
- [47] Z. Liu et al. “Nonlinear optical properties of graphene-based materials”. Em: *Chinese Science Bulletin* 57 (4 jun. de 2012), pp. 2971–2982 (Citado na página 37).
- [48] A. A. Balandin et al. “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”. Em: *Nano Letters* 8 (3 mar. de 2008), pp. 902–907 (Citado na página 37).
- [49] E. Pop, V. Varshney e A. K. Roy. “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications”. Em: *MRS Bulletin* 37.12 (2012), pp. 1273–1281 (Citado na página 37).
- [50] M. Sang et al. “Electronic and Thermal Properties of Graphene and Recent Advances in Graphene Based Electronics Applications”. Em: *Nanomaterials* 9.3 (2019) (Citado na página 37).
- [51] Z. Yan, D. L. Nika e A. A. Balandin. “Thermal properties of graphene and few-layer graphene: applications in electronics”. Em: *IET Circuits, Devices & Systems* 9.1 (2015), pp. 4–12 (Citado na página 37).
- [52] J. W. Jiang, J. S. Wang e B. Li. “Young’s modulus of graphene: A molecular dynamics study”. Em: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 80 (11 set. de 2009) (Citado na página 37).
- [53] H. Zhao, K. Min e N. R. Aluru. “Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension”. Em: *Nano Letters* 9.8 (2009), pp. 3012–3015 (Citado na página 37).
- [54] G. Kalosakas et al. “In-plane force fields and elastic properties of graphene”. Em: *Journal of Applied Physics* 113.13 (abr. de 2013), p. 134307 (Citado na página 37).
- [55] D. Sholl e J. A. Steckel. *Density functional theory: A practical introduction*. Wiley-Interscience, 2009 (Citado na página 39).

- [56] P. Hohenberg e W. Kohn. “Inhomogeneous Electron Gas”. Em: *Physical Review* 136 (3B nov. de 1964), B864–B871 (Citado na página 41).
- [57] W. Kohn e L. J. Sham. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. Em: *Physical Review* 140 (4A nov. de 1965), A1133–A1138 (Citado na página 41).
- [58] Pekka Koskinen e Ville Mäkinen. “Density-functional tight-binding for beginners”. Em: *Computational Materials Science* 47 (1 nov. de 2009), pp. 237–253 (Citado nas páginas 41–47).
- [59] Howard Hiller. “Crystallography and Cohomology of Groups”. Em: *The American Mathematical Monthly* 93.10 (1986), pp. 765–779 (Citado na página 50).
- [60] W. Humphrey, A. Dalke e K. Schulten. “VMD – Visual Molecular Dynamics”. Em: *Journal of Molecular Graphics* 14 (1996), pp. 33–38 (Citado nas páginas 50, 51, 58, 61, 64, 65).
- [61] VMD. <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>. Accessed: 2023-07-07 (Citado nas páginas 50, 51, 58, 61, 64, 65).
- [62] B. Hourahine et al. “DFTB+, a software package for efficient approximate density functional theory based atomistic simulations”. Em: *Journal of Chemical Physics* 152 (12 mar. de 2020) (Citado nas páginas 51, 52).
- [63] DFTB+. <https://dftbplus.org/>. Accessed: 2023-07-07 (Citado nas páginas 51, 52).
- [64] M. I. Aroyo et al. “Brillouin-zone database on the *Bilbao Crystallographic Server*”. Em: *Acta Crystallographica Section A* 70.2 (mar. de 2014), pp. 126–137 (Citado nas páginas 54, 55).
- [65] *Stress vs Strain curve*. https://en.wikipedia.org/wiki/Stress-strain_curve. Accessed: 2023-08-09 (Citado na página 57).
- [66] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch e R. J. Young. “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”. Em: *Progress in Materials Science* 90 (2017), pp. 75–127 (Citado na página 59).
- [67] Feng Miao, Shi-Jun Liang e Bin Cheng. “Straintronics with van der Waals materials”. Em: *npj Quantum Materials* 6.1 (jun. de 2021), p. 59 (Citado na página 73).
- [68] Zhen Hua Ni et al. “Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening”. Em: *ACS Nano* 2.11 (2008), pp. 2301–2305 (Citado na página 73).