



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Felipe Lopes de Oliveira

**Estudo de novos alótropos de carbono por  
Teoria do Funcional da Densidade**

Rio de Janeiro - Brasil

1 de julho de 2021



Felipe Lopes de Oliveira

## **Estudo de novos alótropos de carbono por Teoria do Funcional da Densidade**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Programa de Pós-Graduação em Química

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Orientador: Pierre Mothé Esteves

Coorientador: Raoni Schroeder Borges Gonçalves

Rio de Janeiro - Brasil

1 de julho de 2021

Felipe Lopes de Oliveira

Estudo de novos alótropos de carbono por Teoria do Funcional da Densidade/  
Felipe Lopes de Oliveira. – Rio de Janeiro - Brasil, 1 de julho de 2021-  
108 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Pierre Mothé Esteves

Coorientador: Raoni Schroeder Borges Gonçalves

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química  
Instituto de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, 1 de julho de 2021.

1. Carbono. 2. Alótropos. 3. Teoria do Funcional da Densidade. I. Pierre Mothé Esteves. II. Raoni Schroeder Borges Gonçalves. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. IV. Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química V. Estudo de novos alótropos de carbono por Teoria do Funcional da Densidade

Felipe Lopes de Oliveira

## **Estudo de novos alótropos de carbono por Teoria do Funcional da Densidade**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQu), do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Trabalho aprovado. Rio de Janeiro - Brasil, 04 de março de 2020:

---

**Prof. Dr. Pierre Mothé Esteves**  
Presidente e Orientador

---

**Prof. Dr. Rodrigo José Corrêa**  
IQ-UFRJ

---

**Prof. Dr. Itamar Borges Júnior**  
IME

Rio de Janeiro - Brasil  
1 de julho de 2021



*Dedicado a minha família.*



# AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família, por todo apoio e incentivo dado durante essa jornada.

Aos meu orientador Pierre Mothé Esteves, pelo apoio, amizade e inspiradoras discussões. Ao meu coorientador Raoni Schröeder pelas oportunidades e incentivo.

Aos amigos do INTERLAB, pela convivência, carinho, amizade e ótimas histórias enquanto tomamos café. A Renata Avena Maia, agora Doutora Maia, pelas longas horas de trabalho que dividimos, pelas muitas colaborações e discussões, pela amizade, por todo o apoio que me deu e por ser modelo de profissional e pessoa a qual me inspirarei na longa jornada que ainda tenho pela frente. A Jéssica Bayer, por ter me aturado, motivado, acompanhado durante essa jornada e por ser especial na minha vida.

Aos professores e amigos do programa de pós-graduação pelas lições ensinadas. Às agências de fomento, CNPq, CAPES e FAPERJ, que mesmo nesse período sombrio pelo qual o país está passando financiaram esse trabalho. Ao NACAD pelos recursos computacionais. Ao Sci-Hub, por fornecer acesso ao conhecimento gerado pela humanidade.

Por fim, a todos aqueles que mesmo sem saber me influenciaram durante essa jornada.



*Tudo é infinito  
no mundo das ideias  
não há um fim p'r'o pensar.  
Ideias não têm limites*

*Limites quem têm são pessoas  
(as mesmas que têm as ideias)  
só elas que lhes dão - às ideias -  
um limite, um fim  
que é delas - das pessoas -, só delas... só.*

*Já as coisas da matéria  
elas sim, têm sempre um fim.  
São limitadas no tempo:  
um dia nascem, morrem um dia  
todas elas têm um fim.  
Também no espaço há limites  
que o vazio do entorno  
lhes contorna, lhes dá fim.*

(POETICES - Claudio Costa Neto )



# RESUMO

A vida como conhecemos é totalmente baseada em compostos que são formados estruturalmente por átomos de carbono. A diversidade estrutural resultante dos diferentes tipos de ligações que o carbono pode fazer e sua capacidade de formar ligações químicas fortes e estáveis com outros átomos de carbono resulta em uma miríade de moléculas e materiais. O controle correto dessas ligações resulta em aplicações tecnológicas que vão desde o desenvolvimento de novas moléculas bioativas, como fármacos, até a produção novos materiais sintéticos. Ao longo da evolução da humanidade, o carbono adquiriu um papel cada vez mais central no desenvolvimento tecnológico. Inicialmente, sua principal utilização era como fonte de energia na forma dos combustíveis como carvão, gás natural e fósseis derivados de petróleo. Entretanto, nas últimas décadas têm havido um crescente interesse em estruturas formadas unicamente por átomos de carbono, denominadas alótropos de carbono, fazendo com que este elemento desempenhe um papel proeminente nos principais campos da ciência e tecnologia. No presente trabalho foi realizado um estudo teórico utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) sobre novas estruturas alotrópicas hipotéticas de carbono. No Capítulo 5 foi feita uma criteriosa validação dos diversos funcionais de troca-correlação disponíveis, utilizando estruturas alotrópicas já conhecidas e amplamente estudadas tais como diamante, grafite e Lonsdaleite. No Capítulo 6 duas novas estruturas alotrópicas hipotéticas foram propostas e suas propriedades eletrônicas, mecânicas, estruturais e vibracionais estudadas profundamente. No Capítulo 7 foi proposta uma nova estratégia de geração de estruturas hipotéticas com base em alótropos já conhecidos, tendo o carbino sido utilizado como estudo de caso.

**Palavras-chave:** DFT, Novas Estruturas de Carbono, Propriedades Eletrônicas, Alótropos, Carbono



# ABSTRACT

Life, as we know, is entirely based on compounds that are structurally formed by carbon atoms. The structural diversity resulting from the different types of bonds that carbon can make and its ability to form strong and stable chemical bonds with other carbon atoms results in a myriad of molecules and materials, which can present technological applications ranging from the development of new bioactive molecules, such as drugs, to the production of new synthetic materials. Throughout the evolution of humanity, carbon has acquired a central role in technological development. Initially, its main use was as an energy source in the form of fuels such as coal, natural gas and petroleum-derived fossils. However, in recent decades there has been a growing interest in structures formed solely by carbon atoms, called carbon allotropes, causing this element to play a prominent role in the main fields of science and Technology. In the present work, a theoretical study was carried out using the Density Functional Theory (DFT) on new hypothetical carbon allotopic structures. In Chapter 5, a careful validation of the various exchange-correlation functionalities available is presented, compared with experimental data from allotropic structures already known and widely studied, such as diamond, graphite and Lonsdaleite. In Chapter 6, two new hypothetical allototropic structures were proposed and their electronic, mechanical, structural and vibrational properties studied. Chapter 7 proposes a new strategy for creation of hypothetical structures based on already known allotropes, with carbone being used as a study case.

**Keywords:** DFT, New Carbon Structures, Electronic Properties, Allotrope, Carbon



# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Pintura rupestre nas cavernas de Lascaux, França. Um dos primeiros usos conscientes do carbono, na forma de carvão, pela humanidade. Fonte: Saxx, P. <i>Photography of Lascaux animal painting</i> . . . . .	3
Figura 2 – Representação esquemática da formação de orbitais híbridos do carbono.	5
Figura 3 – Representação geral das diversas estruturas que podem ser formadas a partir da combinação carbonos com diferentes hibridações. . . . .	8
Figura 4 – Número de publicações contendo o termo "carbon allotrope" no artigo à esquerda e no título à direita. Fonte: Google Scholar acessado em 10/01/2020 . . . . .	9
Figura 5 – Representação de diversas estruturas alotrópicas hipotéticas propostas para o carbono. . . . .	11
Figura 6 – Representação esquemática das estruturas de (a) bct-C <sub>4</sub> , (b) M-Carbon, (c) T-Carbon, (d) W-Carbon e (e) Cco-C <sub>8</sub> . . . . .	13
Figura 7 – Representação esquemática e diagrama de bandas de (a) Grafeno, (b) $\alpha$ -1-grafino, (c) $\beta$ -1-grafino e (d) $\gamma$ -1-grafino, (e) 6,6,12-grafino. . . . .	15
Figura 8 – Representação em diagrama do algoritmo de resolução da equação auto-consistente de Kohn-Sham. O índice $\sigma$ indica o grau de liberdade de spin, que por simplicidade não foi abordado nesse trabalho. . . . .	34
Figura 9 – (a) Passos para a construção da primeira zona de Brillouin (região hachurada) em uma rede bidimensional quadrada e hexagonal. (b) Representação das 3 primeiras zonas de Brillouin em uma rede quadrada no espaço recíproco. . . . .	41
Figura 10 – (a) Rede recíproca do grafeno, com a primeira zona de Brillouin definida pelos vetores $b_1$ e $b_2$ (b) Construção da zona de Brillouin irreduzível e uma malha de Monkhorst-Pack de 4x4. . . . .	41
Figura 11 – Estrutura do a) Diamante e b) Lonsdaleite com suas respectivas células primitivas em vermelho . . . . .	51
Figura 12 – Discrepância relativa percentual de diversas propriedades do diamante calculadas para vários funcionais. . . . .	53
Figura 13 – Discrepância relativa percentual de diversas propriedades do diamante calculadas para vários funcionais. . . . .	56
Figura 14 – <b>a)</b> Representação da rede hexagonal do grafeno; <b>b)</b> Representação das direções principais de formação de nanotubos; <b>c)</b> Possíveis empilhamentos do grafite e suas energias relativas calculadas em nível DFT-PBE-D3.	57

Figura 15 – Discrepância relativa percentual de diversas propriedades do grafite calculadas para vários funcionais. . . . .	59
Figura 16 – Discrepância relativa percentual média para os três alótropos estudados e a média global. . . . .	60
Figura 17 – Rearranjo das cadeias geminais do 1-diamantino para formar um novo alótropo de carbono com o motivo estrutural <i>spiro</i> . . . . .	63
Figura 18 – Representação atômica da estrutura tetragonal do Spiro-Carbon ao longo dos eixos <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> ( <b>a</b> ) - <b>c</b> ). <b>d</b> ) Representação atômica da estrutura tetragonal do Spiro-Carbon. Por simplicidade é mostrado a célula tetragonal simples, contendo duas fórmulas unitárias por cela. Essa simplificação ajuda no entendimento da estrutura de forma mais intuitiva. <b>e</b> ) célula primitiva tetragonal de corpo centrado. . . . .	64
Figura 19 – Representação esquemática do Spiro-Carbon, destacando seu caráter análogo a fios condutores de <i>cis</i> -(poli)acetileno "unidos"por átomos de carbono $sp^3$ . . . . .	65
Figura 20 – a) Gráfico da dispersão de fônonos ao longo de alguns pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin e a correspondente densidade de estados vibracionais (VDOS). Inserto: Caminho através dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin. b) Energia coesiva por átomo em função do volume ( $E_c(V)$ ) por átomo para diferentes alótropos de carbono. do Spiro-Carbon . . . . .	66
Figura 21 – Dependência espacial do (a) módulo de Young; (b) compressibilidade linear; (c) módulo Shear e (d) razão de Poisson. . . . .	68
Figura 22 – Dispersão de energia das bandas ao longo dos principais pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (esquerda) e densidade de estados projetada nos orbitais (direita) para o Spiro-Carbon. A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0. . . . .	70
Figura 23 – Densidade de estados projetada para cada átomo da célula primitiva. Em cima para o átomo <b>C1</b> e em baixo para o átomo <b>C2</b> . A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0. . . . .	70
Figura 24 – Diagrama de bandas das estruturas intermediárias entre o <i>cis</i> -(poli)acetileno e o Spiro-Carbon . . . . .	72
Figura 25 – Gráfico da (pseudo)-densidade de carga decomposta nas bandas que cruzam o nível de Fermi para a cela primitiva tetragonal. Iso-superfícies ajustadas para $0.005 a_0^{-3}$ , onde $a_0$ é o raio de Bohr. . . . .	73

Figura 26 – À esquerda, o gráfico da função de localização eletrônica no plano (010) da cela tetragonal convencional. As linhas de contorno estão linearmente distribuídas em intervalos de 0,25. À direita, o gráfico da pseudo-densidade de carga no plano (010) da cela tetragonal convencional. A escala apresenta valores entre 0 e 2 e/Å <sup>3</sup> e as linhas de contorno estão linearmente distribuídas em intervalos de 0,25 e/Å <sup>3</sup> . Em ambos os casos 3 unidades de repetição no eixo x foram utilizada para facilitar a visualização. . . . .	74
Figura 27 – Possível rota sintética para a obtenção do Spiro-Carbon . . . . .	74
Figura 28 – Gráficos dos espectros calculados de (a) FTIR (Lorentziana com 10 cm <sup>-1</sup> de largura); (b) deslocamentos químicos isotrópicos de <sup>13</sup> C RMN (Lorentziana com 1 ppm de largura); (c) Difratograma de raios-X; (d) Espectro de absorção UV-VIS (Lorentziana com 0.02 Ry de largura) . . .	75
Figura 29 – (a) Adsorção isotérmica de H <sub>2</sub> ; (e) Representação da estrutura micro-porosa do Spiro-Carbon. . . . .	76
Figura 30 – Representação da célula unitária do ABF-Spiro vista na direção dos vetores a) a, b) b, c) c, d) representação de célula primitiva e e). Representação da estrutura atômica da célula unitária tetragonal para o ABF-Carbon, com os átomos não equivalentes destacados em cores diferentes. . . . .	77
Figura 31 – Gráfico da dispersão de fôons ao longo de alguns pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin e a correspondente densidade de estados vibracionais (VDOS) para o ABF-Carbon. . . . .	78
Figura 32 – Dependência espacial do (a) módulo de Young; (b) compressibilidade linear; (c) módulo Shear e (d) razão de Poisson para o ABF-Carbon. . .	80
Figura 33 – Dispersão de energia das bandas ao longo dos principais pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (direita) e densidade de estados projetada nos orbitais (esquerda) para o ABF-Carbon. A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0. . . . .	81
Figura 34 – Gráficos dos espectros calculados de (a) FTIR (Lorentziana com 10 cm <sup>-1</sup> de largura); (b) deslocamentos químicos isotrópicos de <sup>13</sup> C RMN (Lorentziana com 1 ppm de largura); (c) Difratograma de raios-X; (d) Espectro de absorção no UV-VIS (Lorentziana com 0.02 Ry de largura). .	82
Figura 35 – Possíveis distorções da cadeia do carbino. . . . .	85
Figura 36 – Diferentes alótropos que podem ser gerados a partir das diferentes formas de conectar o carbino. . . . .	86
Figura 37 – Diferentes alótropos que podem ser gerados a partir do carbino conectada diretamente. . . . .	87

Figura 38 – Diferentes alótropos que podem ser gerados a partir do carbino conectada por um átomo de carbono. . . . .	88
Figura 39 – Diferentes alótropos que podem ser gerados conectando cadeias do carbino por dois átomos de carbono. . . . .	89
Figura 40 – Convergência de diversas propriedades em função da energia de corte para as ondas planas (direita) e grid de vetores $\vec{k}$ (esquerda). . . . .	105
Figura 41 – Convergência de diversas propriedades em função da energia de corte para as ondas planas (direita) e grid de vetores $\vec{k}$ (esquerda) para o Spiro-Carbon. . . . .	106
Figura 42 – Convergência da frequência dos modos vibracionais com o grid de $\vec{q}$ . Verde - 2x2x2, Ciano - 4x4x4, Marrom = 6x6x6 e Púrpura - 8x8x8. . .	107
Figura 43 – Representação da estrutura da molécula spiropentadiene. . . . .	107
Figura 44 – Diagrama de bandas do a) <i>trans</i> -(poli)acetileno e b) <i>trans-transoid</i> -(poli)acetileno. . . . .	108
Figura 45 – Diagrama de bandas do a) <i>cis</i> -(poli)acetileno, b) <i>cis-cisoid</i> -(poli)acetileno e c) <i>trans-cisoid</i> -(poli)acetileno. . . . .	108

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre valores experimentais e calculados com diferentes funcionais para a célula primitiva do diamante. . . . .	52
Tabela 2 – Comparação entre valores experimentais e calculados com diferentes funcionais para o Lonsdaleite. . . . .	55
Tabela 3 – Comparação entre valores experimentais e calculados com diferentes funcionais para grafite AB. . . . .	58
Tabela 4 – Módulo das energias relativa e coesiva por átomo para o Spiro-Carbon comparado com diferentes alótropos de carbono. . . . .	67
Tabela 5 – Constantes elásticas ( $\mathbf{C}_{ij}$ in GPa), módulo Bulk ( <b>B</b> ), shear ( <b>G</b> ) e Young ( <b>E</b> ) (em GPa) e razão de Poisson ( $\nu$ ) calculados para o Diamante, T-Carbon, 1-diamantino (Y-Carbon) e Spiro-Carbon . . . . .	67
Tabela 6 – Valores médios das principais propriedades mecânicas do Spiro-Carbon. .	68
Tabela 7 – Módulo das energias relativa e coesiva por átomo para o ABF-Carbon comparado com diferentes alótropos de carbono. . . . .	79
Tabela 8 – Constantes elásticas ( $\mathbf{C}_{ij}$ ), módulo Bulk ( <b>B</b> ), shear ( <b>G</b> ) e Young ( <b>E</b> ) (em GPa), razão de Poisson ( $\nu$ ) e dureza de Vicker ( $H_v$ ) calculados para o Diamante, Spiro-Carbon e ABF-Carbon . . . . .	80
Tabela 9 – Comparação entre valores calculados com diferentes funcionais para a molécula spiropentadiene. . . . .	107



# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DNA	deoxyribonucleic acid (ácido desoxirribonucleico)
RNA	ribonucleic acid (ácido ribonucleico)
DFT	density functional theory (teoria do funcional da densidade)
DOS	density of states (densidade de estados)
VDOS	vibrational density of states (densidade de estados vibracionais)
CVD	chemical vapor deposition (deposição química de vapor)



# SUMÁRIO

<b>I</b>	<b>INTRODUÇÃO &amp; REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>1</b>
1	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	3
1.1	<b>O átomo de carbono</b> . . . . .	4
1.2	<b>Hibridizações do carbono</b> . . . . .	5
1.2.1	Hibridização $sp$ . . . . .	6
1.2.2	Hibridização $sp^2$ . . . . .	6
1.2.3	Hibridização $sp^3$ . . . . .	7
1.3	<b>Formas Alotrópicas do Carbono</b> . . . . .	7
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> . . . . .	11
2.1	<b>Busca computacional por novos alótropos: Início da história</b> . . . . .	11
2.2	<b>Alótropos com alta dureza</b> . . . . .	12
2.3	<b>Alótropos com propriedades eletrônicas especiais</b> . . . . .	14
2.4	<b>Outras estruturas 3D</b> . . . . .	15
3	<b>OBJETIVOS</b> . . . . .	17
<b>II</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>19</b>
4	<b>MÉTODOS COMPUTACIONAIS</b> . . . . .	21
4.1	<b>A função de onda na mecânica quântica</b> . . . . .	21
4.1.1	Aproximação Adiabática e Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	23
4.2	<b>Teoria do Funcional de Densidade</b> . . . . .	26
4.2.1	Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac . . . . .	27
4.2.2	Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	28
4.2.3	Ansatz de Kohn-Sham . . . . .	30
4.2.4	Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação $Exc[n]$ . . . . .	33
4.2.5	Correção de Energia de Dispersão . . . . .	38
4.3	<b>Sistemas Periódicos</b> . . . . .	39
4.3.1	Estruturas Cristalinas . . . . .	39
4.3.2	Rede Recíproca . . . . .	39
4.3.3	Zonas de Brillouin (ZB) . . . . .	40
4.3.4	Teorema de Bloch . . . . .	42
4.3.5	Aproximação do pseudo-potencial . . . . .	43
4.4	<b>Vibrações Cristalinas</b> . . . . .	43

4.4.1	Cálculo das frequências de vibração . . . . .	43
4.4.2	Forças via teorema de Hellmann-Feynman . . . . .	45
<b>4.5</b>	<b>Quantum ESPRESSO</b> . . . . .	<b>45</b>
<b>4.6</b>	<b>Cálculo de Propriedades</b> . . . . .	<b>46</b>
4.6.1	Equação de Estado de Murnaghan . . . . .	46
4.6.2	Energia Coesiva . . . . .	46
4.6.3	Deslocamento químico isotrópico . . . . .	47
4.6.4	Dureza de Vicker . . . . .	47
4.6.5	Função de Localização Eletrônica . . . . .	47
4.6.6	Adsorção de gases . . . . .	48
<b>4.7</b>	<b>Outras Informações</b> . . . . .	<b>48</b>
<b>III</b>	<b>RESULTADOS &amp; DISCUSSÃO</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>VALIDAÇÃO DOS CÁLCULOS</b> . . . . .	<b>51</b>
5.1	Introdução . . . . .	51
5.2	Diamante . . . . .	51
5.3	Lonsdaleite . . . . .	54
5.4	Grafite . . . . .	55
5.5	Conclusões . . . . .	60
<b>6</b>	<b>NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO</b> . . . . .	<b>63</b>
<b>6.1</b>	<b>Spiro-Carbon</b> . . . . .	<b>63</b>
6.1.1	Estrutura . . . . .	64
6.1.2	Estabilidade Relativa e Propriedades Mecânicas . . . . .	66
6.1.3	Propriedades Eletrônicas . . . . .	69
6.1.4	Possíveis abordagens sintéticas . . . . .	73
6.1.5	Spiro-carbon como um material microporoso . . . . .	74
6.1.6	Conclusões . . . . .	75
<b>6.2</b>	<b>ABF-Carbon</b> . . . . .	<b>76</b>
6.2.1	Estrutura . . . . .	77
6.2.2	Estabilidade Relativa e Propriedades Mecânicas . . . . .	78
6.2.3	Propriedades Eletrônicas . . . . .	81
6.2.4	Caracterização . . . . .	81
6.2.5	Conclusões . . . . .	83
<b>7</b>	<b>GERANDO NOVOS ALÓTROPOS</b> . . . . .	<b>85</b>
<b>7.1</b>	<b>Conectando as cadeias diretamente</b> . . . . .	<b>86</b>
<b>7.2</b>	<b>Conectando as cadeias por um átomo</b> . . . . .	<b>87</b>
<b>7.3</b>	<b>Conectando as cadeias por dois átomo ou mais átomos</b> . . . . .	<b>88</b>

7.4	Conclusões	89
8	CONCLUSÃO	91
	REFERÊNCIAS	93
	<b>APÊNDICES</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE A –</b>	<b>105</b>
A.1	Energia de corte das funções de onda e grid de vetores $\vec{k}$	105
A.2	Grid de vetores $\vec{q}$ para dispersão de fônons	106
A.3	Cálculos para a molécula Spiropentadieno	107
A.4	Cálculos para (poli)acetileno	108



# Parte I

## Introdução & Revisão Bibliográfica



# 1 INTRODUÇÃO

A vida, como a conhecemos, é totalmente baseada em compostos que são formados estruturalmente por átomos de carbono. A existência de proteínas, DNA, RNA, lipídeos, carboidratos e outras biomoléculas dependem diretamente da capacidade de formação de ligações químicas fortes e estáveis carbono-carbono e de átomos de carbono com outros átomos, tais como hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Esse fato faz com que o carbono seja considerado diretamente responsável por viabilizar a existência de todas as formas de vida conhecidas no planeta terra.[1]

A diversidade estrutural resultante dos diferentes tipos de ligações que o carbono pode fazer resulta em uma miríade de moléculas e estruturas possíveis. Essas estruturas podem apresentar diversas aplicações tecnológicas, abrangendo desde o desenvolvimento de novas moléculas bioativas, como fármacos, até a produção novos materiais sintéticos orgânicos, como polímeros.

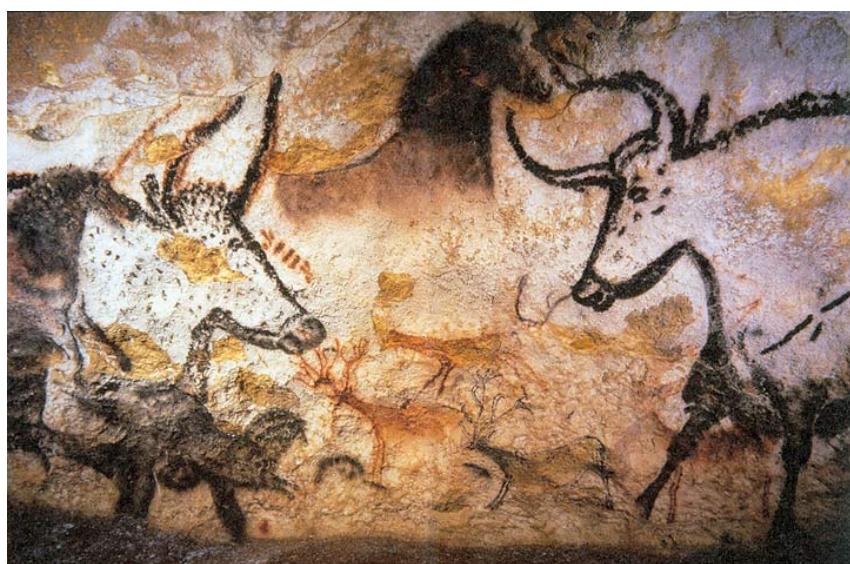


Figura 1 – Pintura rupestre nas cavernas de Lascaux, França. Um dos primeiros usos conscientes do carbono, na forma de carvão, pela humanidade. Fonte: Saxx, P. *Photography of Lascaux animal painting*

Apesar de ser somente o sexto elemento mais abundante no universo [2] e o 15º elemento mais abundante na crosta terrestre [3], o carbono é conhecido pela humanidade há milênios. Seu nome deriva da palavra em latim *carbo*, traduzida como *carvão* em português, sua principal fonte desde a antiguidade. Um dos primeiros usos conscientes do carbono pela humanidade de que se tem notícia está preservada nas pinturas paleolíticas do complexo de cavernas de Lascaux [4], na vila de Montignac localizada no sudoeste da França. Com uma idade estimada de aproximadamente 17.000 anos [5], cerca de 600 pinturas representam

principalmente a fauna cotidiana dos humanos da era paleolítica. A Figura 1, adaptada de [6], mostra um exemplo de pintura em que é possível notar claramente a utilização de carbono, na forma de carvão, para desenhar os traços dos animais representados.

Ao longo da evolução da humanidade, o carbono começou a adquirir um papel cada vez mais central no desenvolvimento tecnológico. Inicialmente era utilizado somente como fonte de energia na forma dos combustíveis como carvão, gás natural e combustíveis fósseis derivados de petróleo. Entretanto, recentemente passou a chamar atenção como fonte de materiais com propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas especiais como nanotubos de carbono, fulerenos e o grafeno.

## 1.1 O átomo de carbono

O átomo carbono é composto por 6 prótons, 6 nêutrons e 6 elétrons em sua forma isotópica mais estável  $^{12}\text{C}$ , que corresponde a aproximadamente 99% do total de átomos de carbono. Seus outros isótopos se apresentam de maneira muito rara na natureza, sendo o  $^{13}\text{C}$  aproximadamente 1% do conteúdo total de átomos e somente traços de  $^{14}\text{C}$  compondo aproximadamente  $1/10^{12}$  de todos os átomos de carbono.

Apesar de sua pouca incidência na natureza, ambos os isótopos apresentam aplicações muito importantes. O  $^{13}\text{C}$  é amplamente utilizado em experimentos de ressonância magnética nuclear, por possuir spin nuclear 1/2. O  $^{14}\text{C}$  é utilizado para datação histórica de objetos, fósseis antigos ou quaisquer compostos que contenham átomos de carbono, pois como seu tempo de meia vida é de aproximadamente 5700 anos, o que representa um tempo considerável para a história humana, e a taxa de incorporação deste isótopo em materiais biológicos ou feitos pelos humanos é aproximadamente constante. Dessa forma pode-se usar a quantidade de  $^{14}\text{C}$  ainda presente em uma amostra para determinar seu tempo de vida.

Em seu estado fundamental, que apresenta termo espectroscópico  $^3\text{P}_0$  [7], seus 6 elétrons se apresentam em uma configuração eletrônica  $1s^22s^22p^2$ :  $1s \boxed{1\downarrow} 2s \boxed{1\downarrow} 2p_x \boxed{1} 2p_y \boxed{1} 2p_z \boxed{\phantom{1}}$ . Nessa forma, somente os elétrons desemparelhados  $2p_x$  e  $2p_y$  estão disponíveis para a formação de ligações químicas e, portanto, cada átomo carbono só poderia, em princípio, fazer no máximo duas ligações químicas.

Entretanto, é necessário somente 1.6 eV para excitar o átomo de carbono para o estado  $^5\text{S}_2$  com configuração  $1s^22s^12p^3$ :  $1s \boxed{1\downarrow} 2s \boxed{1} 2p_x \boxed{1} 2p_y \boxed{1} 2p_z \boxed{1}$ , contendo quatro elétrons desemparelhados e, dessa forma, podendo fazer um total de quatro ligações químicas. Como os orbitais  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) são aproximadamente 4 eV mais energéticos do que o orbital  $2s$  (Figura 2), para um átomo isolado é energeticamente mais favorável que dois elétrons "preencham" o orbital  $2s$  e os outros 2 "preencham" dois orbitais  $2p$ . Na presença de outros átomos, como hidrogênio, oxigênio ou até mesmo outro átomo de

carbono, o ganho de energia pela formação de uma ligação química supera a diferença de energia entre os orbitais 2s e 2p, fazendo com que essa alteração em sua estrutura eletrônica seja energeticamente favorecida.

## 1.2 Hibridizações do carbono

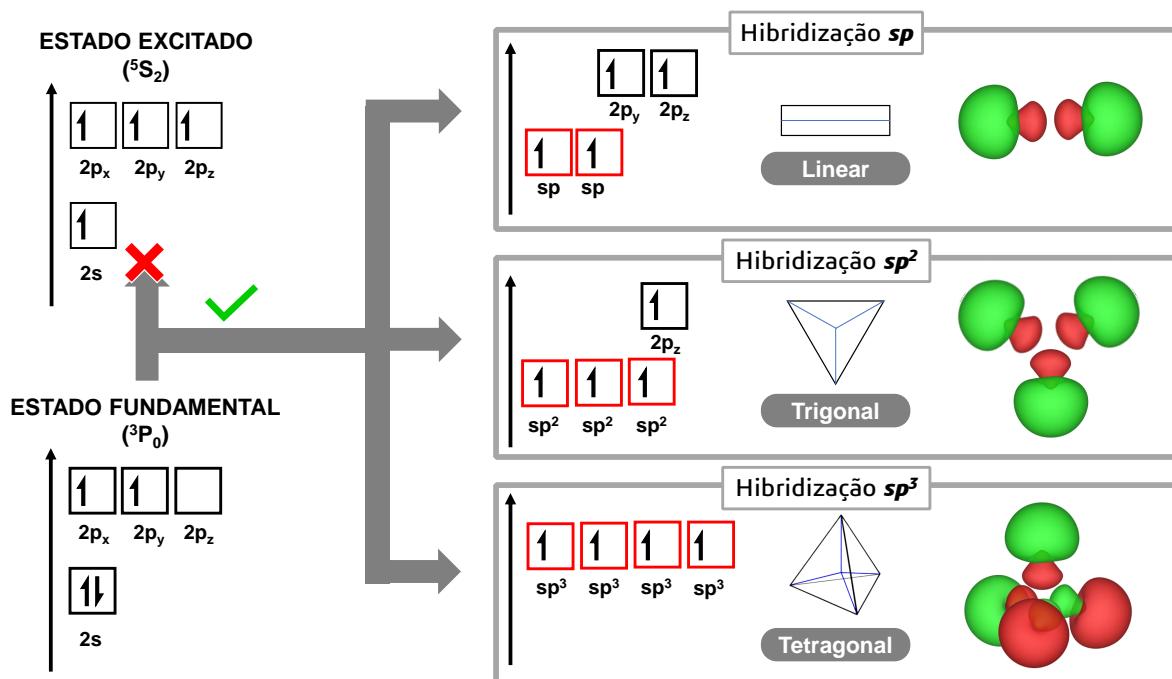


Figura 2 – Representação esquemática da formação de orbitais híbridos do carbono.

As considerações energéticas explicam o fato de o carbono conseguir fazer 4 ligações, apesar de o estado fundamental do átomo isolado apresentar somente dois elétrons desemparelhados. Entretanto, ainda há dois tipos de orbitais diferentes, *s* e *p*, que resultarão na formação de dois tipos de ligações diferentes. Entretanto, dados experimentais mostram que as ligações químicas em moléculas como o metano ( $CH_4$ ) apresentam exatamente a mesma energia. Além disso, a formação de ligações dos orbitais *s* do hidrogênio com os orbitais *s* ou *p* do carbono não poderiam gerar uma molécula com geometria tetraédrica, como é a apresentada por essa molécula.

Outro fator importante que deve ser levado em consideração é que a transição  $^3P_0 \rightarrow ^5S_2$  é proibida segundo as regras de seleção<sup>1</sup>. Todos estes detalhes fazem com que um novo modelo deva ser proposto para explicar os dados experimentais observados.

Um modelo desenvolvido para explicar esses fenômenos foi proposto em 1931 por Pauling[8], conhecido como modelo de orbitais híbridos. Esse modelo prevê que os orbitais *s* e *p*, que podem ser representados no formalismo quanto-mecânica na forma  $|2s\rangle$ ,  $|2p_x\rangle$ ,

<sup>1</sup> Somente transições eletrônicas com  $\Delta J = 0, \pm 1$  e  $\Delta S = 0$  são permitidas, onde  $\Delta J$  e  $\Delta S$  são as variações de momento angular total e spin total

$|2p_y\rangle$  e  $|2p_z\rangle$ , podem se combinar linearmente para formar um estado sobreposto, chamado de estado híbrido. Nesse processo, um estado  $|2s\rangle$  pode se combinar com  $n$  estados  $|2p_j\rangle$ , sendo  $n=1$ , 2 ou 3, formando orbitais híbridos do tipo  $sp^n$ , como esquematizado na Figura 2.

### 1.2.1 Hibridização $sp$

Um átomo que possui orbitais  $|2s\rangle$  e  $|2p\rangle$  pode combinar linearmente estes orbitais para formar novos orbitais híbridos na forma

$$\phi_1 = \frac{1}{2}|2s\rangle + \frac{1}{2}|p_x\rangle \quad (1.1a)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2}|2s\rangle - \frac{1}{2}|p_x\rangle \quad (1.1b)$$

$$\phi_3 = |p_y\rangle \quad (1.1c)$$

$$\phi_4 = |p_z\rangle \quad (1.1d)$$

Quando ocorre a combinação de um orbital  $2s$  com um orbital  $2p$ , o resultado é a formação de dois orbitais híbridos  $sp$ ,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , com ângulos de  $180^\circ$  em uma formato linear, como mostrado na Figura 2. Após a formação dos orbitais híbridos  $sp$  ainda restam dois orbitais do tipo  $p$ , possibilitando assim formação de duas ligações  $\sigma$ , resultando da sobreposição frontal dos orbitais  $sp$  com orbitais de outro átomo, e duas ligações  $\pi$ , resultando da sobreposição lateral destes orbitais com os orbitais  $p$  de outro átomo. Consequentemente, pode ocorrer a formação ou de uma ligação tripla, como a apresentada pelo acetileno, ou duas ligações duplas, como apresentada em cumulenos.<sup>2</sup>

### 1.2.2 Hibridização $sp^2$

Os orbitais  $|2s\rangle$  e  $|2p\rangle$  também podem ser combinados para formar novos orbitais híbridos na forma

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}|p_x\rangle \quad (1.2a)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y\rangle \quad (1.2b)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}}|p_x\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_y\rangle \quad (1.2c)$$

$$\phi_4 = |p_z\rangle \quad (1.2d)$$

<sup>2</sup> É importante ressaltar que aqui e ao longo de toda esta dissertação as denominações de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  estão sendo usadas para se referir às ligações formadas por sobreposição frontal e lateral dos orbitais, respectivamente, e não para se referir à sua definição estrita como sendo o valor da projeção do momento angular no eixo da ligação.

Os três primeiros orbitais,  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  e  $\phi_3$ , apresentam uma distribuição espacial trigonal e ângulos intrínsecos de  $120^\circ$ , como mostrado na Figura 2, podendo formar três ligações  $\sigma$ . O orbital  $\phi_4$  aponta para a direção perpendicular ao plano  $xy$ , e pode formar uma ligação  $\pi$ . Como esses orbitais são compostos por um estado  $s$  e 2 estados  $p$  cada, recebem o nome de orbitais híbridos  $sp^2$ . Esses orbitais apresentam a mesma energia  $(\epsilon_s + 2\epsilon_p)/3$ , onde  $\epsilon_s$  e  $\epsilon_p$  são as energias dos estados  $s$  e  $p$  respectivamente.

### 1.2.3 Hibridização $sp^3$

Os orbitais  $|2s\rangle$  e  $|2p\rangle$  também podem ser combinados na forma

$$\phi_1 = \frac{1}{2} [|2s\rangle - |p_x\rangle - |p_y\rangle - |p_z\rangle] \quad (1.3a)$$

$$\phi_2 = \frac{1}{2} [|2s\rangle + |p_x\rangle - |p_y\rangle + |p_z\rangle] \quad (1.3b)$$

$$\phi_3 = \frac{1}{2} [|2s\rangle + |p_x\rangle + |p_y\rangle - |p_z\rangle] \quad (1.3c)$$

$$\phi_4 = \frac{1}{2} [|2s\rangle - |p_x\rangle + |p_y\rangle + |p_z\rangle] \quad (1.3d)$$

Esses novos estados formados recebem o nome de  $sp^3$ , pois são formados pela combinação de 1 orbital  $s$  com 3 orbitais  $p$ . Esses orbitais apontam do centro para os vértices de um tetraedro, como mostrado na Figura 2, com ângulos intrínsecos de  $108^\circ$  e apresentando todos a mesma energia de  $(\epsilon_s + 3\epsilon_p)/4$ , podendo formar quatro ligações  $\sigma$ .

## 1.3 Formas Alotrópicas do Carbono

Alótropos são definidos como os vários arranjos estruturais de um único elemento [9]. Graças à diversidade estrutural possibilitada pela formação de orbitais híbridos, o carbono possui uma quantidade muito grande de estruturas allotrópicas relatadas. Existe uma quantidade relativamente grande de alótropos de carbono já observados experimentalmente, como por exemplo: grafite, diamante, Lonsdaleite, nanotubos, fulerenos, grafeno, carbino, entre outras. Essas formas e sua ligação com a hibridização estão representadas na Figura 3 (Fonte: Adaptado de [10]).

Além das que já foram observadas experimentalmente, há uma diversidade grande de estruturas hipotéticas já estudadas. De acordo com o banco de dados **Samara Carbon Allotrope Database (SACADA)** em 2019 já existiam mais de 500 estruturas, hipotéticas ou observadas experimentalmente, relatadas [11]. A Figura 3 apresenta os alótropos de carbono obtidos experimentalmente agrupados pela hibridização dos átomos que os constituem. É interessante notar que algumas estruturas como Cyclo[18]carbon, fulerenos e nanotubos apresentam átomos com geometria intermediária entre as canônicas  $sp^n$ , mostrando que

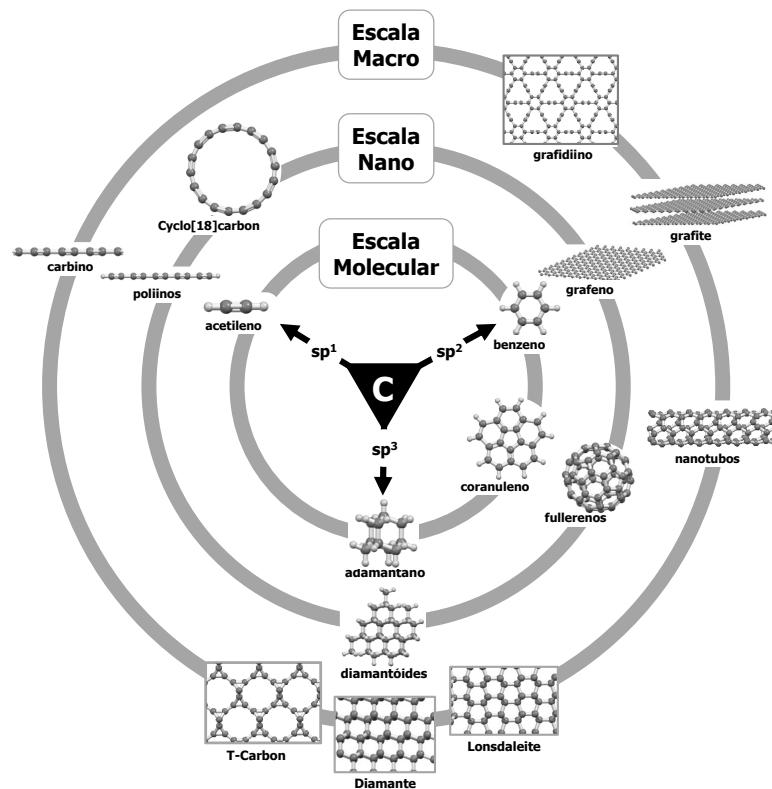


Figura 3 – Representação geral das diversas estruturas que podem ser formadas a partir da combinação carbonos com diferentes hibridações.

apesar de explicar satisfatoriamente grande parte dos dados experimentais a teoria de hibridação de Pauling não deve ser tomada como absoluta e ainda apresenta espaço para ser melhorada.

A observação experimental do fulereno em 1985 por Kroto et al.[12], dos nanotubos de carbono em 1991 por Iijima[13] e do grafeno em 2004 por Novoselov et al.[14] iniciou uma era sem precedentes de descobertas e proposições de novos alótropos de carbono. Essas descobertas foram tão impactantes que renderam o prêmio Nobel de Química em 1996[15] para Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto e Richard E. Smalley pela observação dos fulerenos e o prêmio Nobel de Física em 2010 [16] para Andre Geim e Konstantin Novoselov pela descoberta do grafeno, antecipando a grande importância que este material teria no desenvolvimento da ciência e tecnologia futura.

Juntas, essas descobertas encorajaram pesquisadores das diversas áreas da ciência a buscar tanto a observação experimental quanto a predição teórica de novos alótropos de carbono que apresentem propriedades óticas, eletrônicas e mecânicas excepcionais [17], fazendo com que muitos considerem esse momento como a "Era dos alótropos de carbono" [18, 19].

De fato, uma busca por artigos publicados em periódicos científicos com revisão por pares pelo termo "carbon allotrope", apresentada na Figura 4, mostra um crescimento

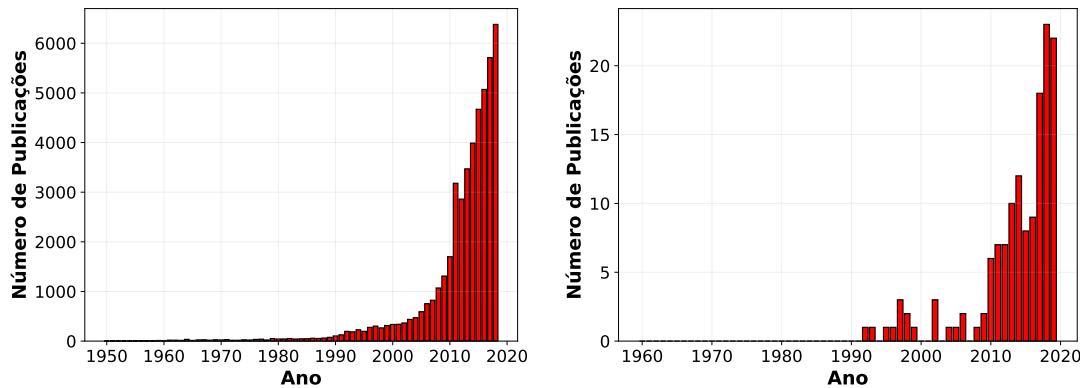


Figura 4 – Número de publicações contendo o termo "carbon allotrope" no artigo à esquerda e no título à direita. Fonte: Google Scholar acessado em 10/01/2020

exponencial por menções à esse tema indicando sua crescente relevância acadêmica. É possível notar também que o número de publicações que apresentam esse termo no título, como é comum para artigos que apresentam novos alótropos de carbono, apresenta uma quantidade bem pequena. Isso indica que apesar do interesse muito grande em alótropos de carbono, o número de novas estruturas relatadas é relativamente pequeno.

Recentemente a observação experimental do cyclo[18]carbon por Kaiser et al.[20] em 2019 trouxe uma nova onda de interesse em materiais formados somente por átomos de carbono. Essa forma alotrópica já havia sido predita por Diederich e Rubin[21] em 1992, que também apresentaram uma possível rota sintética para sua obtenção. Vinte e sete anos depois essa rota sintética proposta foi utilizada para trazer esse alótropo à realidade, mostrando o poder e a importância que cálculos teóricos possuem na descoberta de novas estruturas.

Nesta dissertação será apresentado e explorado o uso de cálculos teóricos de estruturas alotrópicas de carbono, a fim de buscar um entendimento de sua capacidade preditiva e ampliar a gama de materiais formados unicamente por átomos de carbono.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Busca computacional por novos alótropos: Início da história

Obter a estrutura molecular de um material é um ponto chave para se entender a fundo suas diversas propriedades. Uma das primeiras sugestões de estruturas alotrópicas hipotéticas foi feita por Gibson, Holohan e Riley[22] em 1946 e Riley[23] em 1950, na tentativa de propor uma estrutura para materiais pirolíticos carbonáceos. A Figura 5-a apresenta a estrutura proposta por Gibson, Holohan e Riley. Apesar de nenhum tipo de cálculo ter sido feito, a ideia de imaginar novas estruturas compostas somente por átomos de carbono despertou a imaginação de diversos pesquisadores.

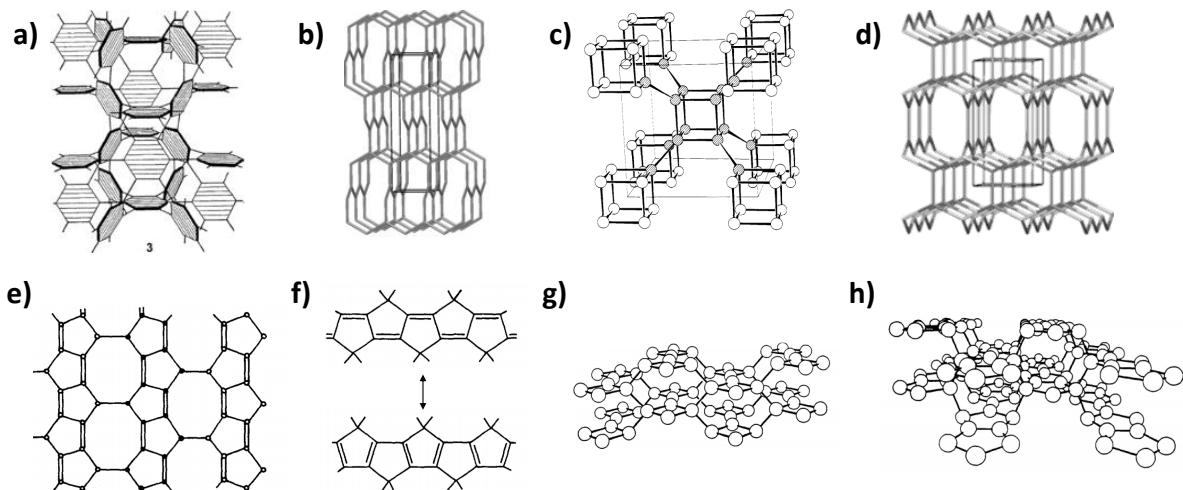


Figura 5 – Representação de diversas estruturas alotrópicas hipotéticas propostas para o carbono.

Com o advento e popularização dos cálculos de estrutura eletrônica a partir da década de 1980, diversas formas alotrópicas puramente hipotéticas puderam ter sua estrutura e suas propriedades exploradas. Um dos primeiros trabalhos desse tipo foi publicado por Hoffmann et al.[24] em 1983<sup>1</sup>, onde foi apresentada uma nova estrutura - chamada posteriormente de **bct-4** - composta somente por átomos de carbono  $sp^2$  formando um novo alótropo de carbono metálico, com uma célula unitária tetragonal com grupo espacial  $I4_1/amd$  e grupo pontual  $D_{4h}^{19}$  em uma rede 3-c 10<sup>3</sup>-ths<sup>2</sup> (Figura 5-b). Em 1989 uma outra forma alotrópica, denominada **C<sub>8</sub>** foi proposta sendo formada por átomos de carbono formando cubos conectados pelo vértice (Figura 5-c), gerando um alótropo de carbono com alta densidade (0.338 mol/cm<sup>3</sup> contra 0.295 mol/cm<sup>3</sup> para o diamante).

<sup>1</sup> Em seu artigo original Hoffmann não apresenta detalhes da metodologia computacional utilizada

<sup>2</sup> Seguindo a notação de redes periódicas proposta por O'Keeffe et al.[25]

Em 1994 mais uma estrutura foi proposta por Bucknum e Hoffmann[27], sendo formada por unidades 1,4-ciclohexadienoides em uma rede 3,4-c **tfi**, denominada spirographite (Figura 5-d).

Em 1989 Balaban[28] publicou um extenso trabalho explorando aspectos estruturais e da simetria de diversas estruturas alotrópicas de carbono. Nesse trabalho ele analisou as possíveis propriedades eletrônicas e propôs maneiras de nomear as diversas estruturas resultantes baseando-se na teoria de grafos, resultando em um belo sinergismo entre química e matemática. Esse trabalho pioneiro mostrou matematicamente que, devido às diferentes hibridações possíveis do átomo de carbono, o número de estruturas alotrópicas geradas pela combinação dessas diferentes formas é extremamente grande. Algumas das estruturas propostas por Balaban[28] estão representadas na Figura 5-e-h.

Diederich em 1992 [21] e 1994 [29, 30] fez importantes contribuições à classe de novos alótropos de carbono. Através de uma meticulosa revisão da literatura e propostas criativas de novas estruturas, Diederich ajudou a construir uma biblioteca de reações que podem ser capazes de trazer diversas estruturas hipotéticas à realidade. De fato esse trabalho foi especialmente importante na preparação e observação do cyclo[18]carbon[20], o mais recente alótropo de carbono relatado na literatura, demonstrando que a predição teórica de novas estruturas pode levar a sua futura obtenção experimental.

Os trabalhos de Hoffmann, Balaban e Diederich abriram caminho e serviram como base e inspiração para que diversos pesquisadores investissem na busca computacional de novas estruturas alotrópicas, o foco principal do presente trabalho.

## 2.2 Alótropos com alta dureza

O diamante é conhecido principalmente por sua elevada dureza, sendo o material natural mais duro conhecido. Essa propriedade é resultado do tipo e natureza das ligações entre os átomos deste sólido. As ligações do tipo covalente são, em geral, muito mais fortes do que as apresentadas nos sólidos iônicos, e a geometria das ligações faz com que qualquer força em um átomo seja distribuída espacialmente para outros três átomos de maneira simétrica. Sua dureza medida na escala de Vickers é de  $96 \pm 5$  GPa e seu módulo Bulk é 443 GPa [31]. Inspirado no diamante, muitas pesquisas têm sido feitas na busca por novas estruturas de carbono com dureza próxima ou maior.

Em 2009 Li et al.[32] identificaram a estrutura hipotética de um alótropo monoclinico com grupo espacial *C*2/*m* utilizando busca evolucionária estrutural [33]. Essa estrutura, denominada M-Carbon, Figura 6-b, apresenta módulo Bulk calculado de 431.2 GPa e dureza calculada de 83.1 GPa, valores próximos do apresentado pelo diamante.

Em 2010 Umemoto et al.[34] identificaram mais uma fase cristalina composta

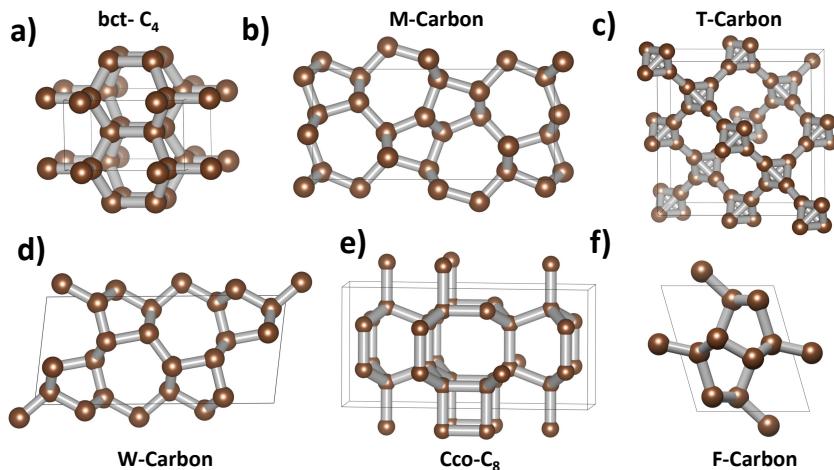


Figura 6 – Representação esquemática das estruturas de (a) bct-C<sub>4</sub>, (b) M-Carbon, (c) T-Carbon, (d) W-Carbon e (e) Cco-C<sub>8</sub>

somente por átomos de carbono com hibridação  $sp^3$  a partir de simulações de dinâmica molecular da compressão de nanotubos de carbono do tipo (2,2). A estrutura resultante, denominada bct C<sub>4</sub>, Figura 6-a, apresenta uma célula unitária tetragonal de corpo centrado com grupo pontual  $I_4/mmm$  e módulo Bulk calculado de 428.7 GPa.

Em 2011 Wang, Chen e Kawazoe[35] propuseram a estrutura de um alótropo ortorrômbico de corpo centrado com grupo espacial  $Pmna$  e grupo pontual  $D_{2h}^{16}$ . Essa estrutura denominada W-Carbon, Figura 6-d, apresenta módulo Bulk de 444.5 GPa. No mesmo ano Zhao et al.[36] propuseram a estrutura de um alótropo ortorrômbico de corpo centrado com grupo espacial  $Cmmm$ . Essa estrutura, denominada Cco-C<sub>8</sub> (Figura 6-e) é composta somente por átomos de carbono  $sp^3$  e apresenta dureza calculada de 95.1 e módulo Bulk de 441 GPa.

Ainda em 2011 Sheng et al.[37] propuseram a formação de um novo alótropo de carbono substituindo cada átomo de carbono da estrutura do diamante por uma unidade derivada de um tetraedrano, molécula hipotética em que cada vértice de um tetraedro é um átomo de carbono, formando o T-Carbon (Figura 6-c). A estrutura resultante se apresenta em uma célula unitária cúbica de corpo centrado com grupo pontual  $Fd\bar{3}m$ , possuindo módulo Bulk calculado de 169 GPa e dureza de 61.1 GPa. Esse alótropo foi obtido experimentalmente em 2017 por Zhang et al.[38] através da conversão de nanotubos de carbono irradiados por laser e por Xu et al.[39] em 2020 através de deposição química de vapor (CVD). Esse é mais um ótimo exemplo de como a busca computacional de novos alótropos pode incentivar e guiar sua obtenção experimental.

Em 2012 Tian et al.[40] utilizaram uma metodologia de otimização do tipo "particle-swarm" para obter a estrutura hipotética de um alótropo monoclinico com simetria P2/m ( $C_{2h}^1$ ). Essa estrutura, denominada F-Carbon (Figura 6-f) é composta somente por átomos

de carbono  $sp^3$  e apresenta dureza calculada de 93.9 GPa e módulo Bulk de 410 GPa.

Com o avanço do tempo e a crescente atenção dada a essas estruturas, muitos grupos começaram a investir em generalizar conceitos e criar famílias de novos alótropos. Niu et al.[41] propuseram uma família composta por P-, R- e S-Carbon.

## 2.3 Alótropos com propriedades eletrônicas especiais

Em 1987 Baughman, Eckhardt e Kertesz[42] propuseram a existência de um conjunto de alótropos de carbono lamelares, sendo formados por átomos com hibridações  $sp^2$  e  $sp$ . Esse é um dos primeiros exemplos de aplicação de uma regra estrutural sistemática na construção de estruturas estendidas. A estratégia principal é de substituir as ligações entre os anéis benzênicos ou entre as ligações duplas do grafite por unidades acetilênicas ( $-C\equiv C-$ ), gerando três estruturas denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  grafino<sup>3</sup>. Algumas dessas estruturas já haviam sido preditas em 1968 por Balaban, Rentia e Ciupitu[43], porém não foram exploradas profundamente. O conceito do grafino pode ser generalizado considerando a substituição das ligações entre os anéis benzênicos do grafite por  $n$  unidades acetilênicas, gerando assim a família dos  $n$ -grafinos. O 2-grafino, também chamado de grafidiino, foi sintetizado em 2010 por Li et al.[44].

Baughman, Eckhardt e Kertesz[42] consideraram em seus cálculos uma estrutura tridimensional lamelar, como a do grafite. Apesar de essa ser a forma mais estável para esses alótropos, após a observação experimental do grafeno uma corrida foi iniciada pela descoberta de novas estruturas bidimensionais com propriedades extraordinárias. Kim e Choi[45] mostraram através de cálculos DFT e *tight-binding* que  $\alpha$ - e  $\beta$ -1-grafino (Figura 7-b e c) apresentam cones de Dirac em seu diagrama de bandas, com velocidades de Fermi dos elétrons próximas ao apresentado pelo grafeno. O  $\gamma$ -1-grafino (Figura 7-d) apresenta um *band gap* pequeno, de aproximadamente 0.47 eV, que diminui com o aumento do comprimento da ligação tripla e chega à zero quando o comprimento é de 1.278 Å.

Uma quarta variante dessa estrutura explorada por Malko et al.[46] em 2012, o 6,6,12-grafino (Figura 7-e), apresenta dois cones de Dirac<sup>4</sup> em seu diagrama de bandas, um primeiro levemente abaixo do nível de Fermi e um segundo logo acima do nível de Fermi.[46] Esse fenômeno é resultado de uma auto-dopagem, no sentido de que no primeiro cone os elétrons se apresentam como portadores de carga e no segundo os buracos se apresentam como portadores de carga. Além disso, os cones apresentam formatos diferentes, indicando que as propriedades eletrônicas devido à esse fenômeno podem apresentar dependência direcional.

<sup>3</sup> Traduzindo livremente do original em inglês *graphyne*

<sup>4</sup> Quando materiais apresentam bandas de valência e de condução se cruzando de maneira que lembra um cone em energias próximas do nível de Fermi ele pode apresentar propriedades eletrônicas especiais. Esse cruzamento recebe o nome de cone de Dirac.

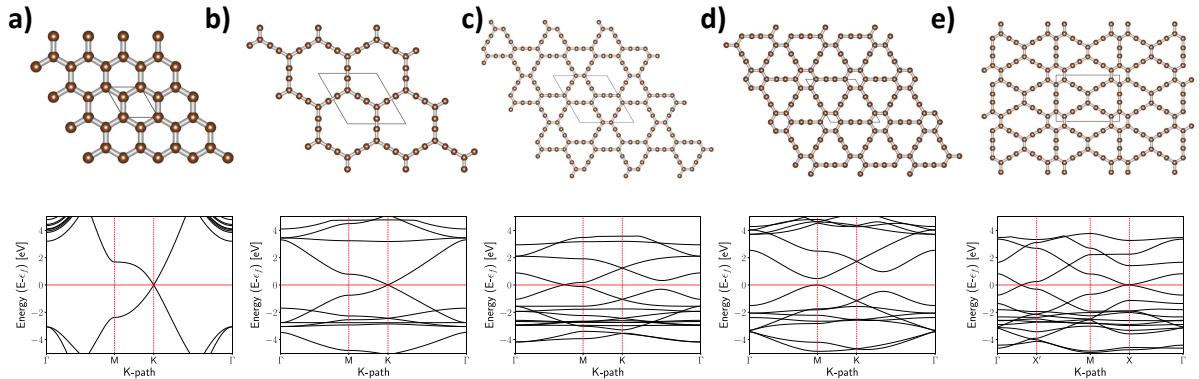


Figura 7 – Representação esquemática e diagrama de bandas de (a) Grafeno, (b)  $\alpha$ -1-grafino, (c)  $\beta$ -1-grafino e (d)  $\gamma$ -1-grafino, (e) 6,6,12-grafino.

Outra curiosidade interessante é que a incidência de cones de Dirac está fortemente relacionada com estruturas que apresentam simetria hexagonal ( $p6m$ )[47], entretanto essa estrutura apresenta dois cones de Dirac mesmo possuindo simetria retangular ( $pmm$ ).

A busca por propriedades eletrônicas excepcionais se estendeu além da procura por férmiões topológicos de Dirac em sistemas 2D, tendo recentemente crescido na direção de fases topológicas exóticas como isolantes topológicos (materiais em que o *Bulk* é isolante mas as bordas são condutoras), "*nodal loop semimetals*" (sistemas 3D onde as bandas de valência e condução se tocam em *loops* fechados e espaço dos momentos), ou "*nodal point semimetals*" (materiais onde a superfície de Fermi possui dimensão zero e é conectada por arcos de Fermi na superfície da zona de Brillouin).

Em 2017 Zhong et al.[48] apresentaram uma fase metaestável tridimensional composta por anéis pentagonais de carbono conectados perpendicularmente. Essa estrutura, que apresenta grupo espacial  $I_{41}/amd$  e grupo pontual  $D_{4h}^{19}$ , já havia sido imaginada por Balaban[28], porém não havia até então tido sua estrutura eletrônica explorada de maneira mais profunda. Em seu trabalho, os autores mostraram que esse material apresenta férmiões topológicos emergentes, no qual quando aplicando-se uma deformação na estrutura o Pentagon Carbon apresenta uma transição de fase topológica passando de férmiões triplamente isospin-1 para férmiões triplamente degenerados e para férmiões do tipo Hopf-link Weyl-loop.

## 2.4 Outras estruturas 3D

O conceito de inserir unidades do tipo  $-C\equiv C-$ , utilizando para a idealização dos  $n$ -grafinos, foi explorado também de maneira independente por Jo e Kim[49] em 2012 para propor a estrutura do Y-Carbon e híbridos entre o Y-Carbon e o T-Carbon, através da inserção de uma unidade de acetileno entre cada átomo de carbono da estrutura do diamante, e por Balaban[50] em 2013 para criar uma miríade de estruturas hipotéticas,

combinando diversos motivos estruturais. Em 2018 nosso grupo também fez uma importante contribuição, generalizando o conceito da inserção de  $n$  unidades de acetileno entre os átomos  $sp^3$  do diamante e criando a família dos  $n$ -diamantinos[51], sendo o Y-Carbon um membro dessa família denominado 1-diamantino.

### 3 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é explorar a utilização de métodos de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para diferentes estruturas alotrópicas do carbono, prevendo a existência de novas estruturas e suas possíveis propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais.

Esse trabalho pode ser resumido em três principais perguntas:

1º: É possível utilizar métodos DFT para predizer a estrutura e propriedades de diferentes alótropos de carbono?

- Qual o melhor funcional DFT?
- Correções de energia de dispersão são necessária?

2º: É possível propor novas estruturas alotrópicas metaestáveis para o carbono baseadas em motivos estruturais moleculares?

- É possível propor alótropos de carbono com base na estrutura do spiropentadieno?
- É possível propor alótropos combinando motivos estruturais, como o motivo spiro, e átomos de carbono com uma hibridização específica?

3º: É possível utilizar formas alotrópicas já existentes, como por exemplo o carbino, como “blocos de construção” para novos alótropos de carbono?



# Parte II

## Metodología



# 4 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

## 4.1 A função de onda na mecânica quântica

Desde o clássico experimento de dupla fenda feito por Thomas Young no início do século XIX e os trabalhos de Max Planck sobre a quantização da luz [52], é um fato notadamente aceito que os fótons apresentam um caráter dual, possuindo propriedades tanto de partícula quanto de onda (propriedade conhecida na literatura como *dualidade partícula-onda*). Com o intuito de descrever o caráter de partícula da luz, Einstein, em 1905 [53], propôs expressar a energia  $E$  e o momento  $p$  de um fóton como:

$$E = h\nu = \hbar\omega; \quad p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad (4.1)$$

onde  $\nu$  é a frequência do fóton,  $\omega = 2\pi\nu$  é a frequência angular,  $\lambda$  é o comprimento de onda do fóton,  $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  é o número de onda ( $\mathbf{k}$  é o vetor de onda) e  $\hbar = h/2\pi$  é a constante de Plank reduzida.

Em 1923, de Broglie propôs que toda a matéria, não somente os fótons, possuem uma natureza ondulatória. Para uma partícula material livre, de Broglie assumiu que a onda associada a essa partícula também possui uma frequência  $\nu_d$  e um comprimento de onda  $\lambda_d$  [54]:

$$\nu_d = \frac{E}{\hbar}, \quad \lambda_d = \frac{h}{p} \quad (4.2)$$

Desconsiderando efeitos relativísticos, o comprimento de onda de de Broglie de uma partícula de massa  $m$  e velocidade  $v$  pode ser obtida diretamente:

$$\lambda_d = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} \quad (4.3)$$

onde  $E_k = mv^2/2$  é a energia cinética da partícula.

Motivado pela proposição de de Broglie, no princípio de conservação de energia e nas equações clássicas de ondas planas, em 1926 Erwin Schrödinger propôs uma equação que descreve o comportamento ondulatório da matéria. Em um campo conservativo (campo de forças central), a energia mecânica total  $E$  de uma partícula material é conservada:

$$E_k + E_p = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E \quad (4.4)$$

onde  $V(\mathbf{r})$  é a energia potencial e  $m$  a massa da partícula. Utilizando as relações de Einstein para expressar a energia  $E$  e o momento  $\mathbf{p}$  dadas pela Equação 4.2 e utilizando a equação geral de uma onda plana comumente escrita na forma:

$$A(\mathbf{r}, t) = A_0 \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} \quad (4.5)$$

e assumindo que o caráter ondulatório da matéria pode ser descrito por ondas planas, pode-se escrever

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \varphi_0 \exp\left\{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right\} \quad (4.6)$$

E assim, multiplicando ambos os lados da Equação 4.4 por  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  obtém-se

$$\left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right] \varphi(\mathbf{r}, t) = E\varphi(\mathbf{r}, t) \quad (4.7)$$

Reescrevendo então o operador momento e o operador energia na forma:

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla, \quad E = i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (4.8)$$

expandindo o campo de forças central para um campo de forças geral ( $V(\mathbf{r}) \rightarrow U(\mathbf{r}, t)$ ) e substituindo a onda plana  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  por uma função de onda geral  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  obtemos a amplamente conhecida equação de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r}, t)\right]\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (4.9)$$

Na mecânica quântica, o **estado** de um sistema físico qualquer é descrito pela função de estado  $\Psi = \Psi(\mathbf{r}, t)$ , onde a quantidade real e positiva  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  é interpretada como a densidade de probabilidade de encontrar-se o sistema no ponto  $\mathbf{r}$ , caso a medida da coordenada  $\mathbf{r}$  for realizada.

Existe uma forma alternativa de escrever a equação de Schrödinger, utilizando uma notação proposta por Dirac[55] - e portanto conhecida como *notação de Dirac* - utiliza o *bra*  $\langle |$  e o *ket*  $| \rangle$  para representar os vetores de estado que constituem o espaço de Hilbert  $H$ . Iremos então escrever a equação de Schrödinger utilizando a notação de Dirac e o formalismo de operadores, ficando com

$$\hat{\mathbf{H}}|\Psi(r, t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi(r, t)\rangle \quad (4.10)$$

onde  $\hat{\mathbf{H}}$  é o operador Hamiltoniano. Na ausência de uma perturbação externa que dependa explicitamente do tempo podemos reescrever a Equação 4.10 na forma independente do tempo:

$$\hat{\mathbf{H}}|\Psi(r)\rangle = E|\Psi(r)\rangle \quad (4.11)$$

Em princípio, se resolvida corretamente a equação de Schrödinger nos permite obter a função de onda para o sistema e, consequentemente, toda informação possível sobre esse sistema. Entretanto, para sistemas ligeiramente mais complexos do que um único elétron confinado sob a ação de um potencial externo, a solução dessa equação é extremamente difícil (virtualmente impossível na maioria dos casos de interesse prático) de ser obtida. Dessa forma, para que seja aplicável na prática precisamos fazer uma série de aproximações. [56, 57, 58, 59]

### 4.1.1 Aproximação Adiabática e Aproximação de Born-Oppenheimer

Para aplicarmos a equação de Schrödinger para átomos, a primeira aproximação a ser feita é considerar que o acoplamento do movimento do núcleo e dos elétrons pode ser negligenciado e esses movimentos tratados de maneira independente. Esse tratamento é conhecido como *Aproximação de Born-Oppenheimer* [60], em homenagem aos cientistas que a propuseram. Essa aproximação permite que tratemos a posição relativa dos núcleos como um parâmetro da função de onda eletrônica, resultando em uma *superfície de energia potencial* para o movimento dos núcleos.

Podemos escrever o operador Hamiltoniano como a soma das energias cinéticas ( $\mathbf{T}$ ) e potenciais ( $\mathbf{V}$ ) dos núcleos e elétrons:

$$\hat{\mathbf{H}}_{tot} = \hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_n + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{nn} \quad (4.12)$$

Podemos então fazer uma transformação de coordenadas para escrever a Equação 4.12 em coordenadas relativas ao centro de massa do sistema. É importante ressaltar que esse tipo de operação não é uma aproximação, é somente uma troca de coordenadas do sistema. Após essa operação, o Hamiltoniano total do sistema continua sendo um Hamiltoniano exato e completo do sistema. Dessa forma, ficamos com

$$\hat{\mathbf{H}}_{tot} = \hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{H}}_{pm} \quad (4.13)$$

onde

$$\hat{\mathbf{H}}_e = \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{nn} + \hat{\mathbf{V}}_{en} \quad (4.14)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{mp} = -\frac{1}{2M_{tot}} \left( \sum_i^{N_{elec}} \nabla_i \right)^2 \quad (4.15)$$

com  $\hat{\mathbf{H}}_e$  sendo o *operador Hamiltoniano eletrônico* e  $\hat{\mathbf{H}}_{pm}$  o Hamiltoniano de *polarização de massa* ( $M_{tot}$  é a massa total de todos os núcleos). Escrevendo explicitamente a equação para  $\hat{\mathbf{H}}_e$  (em unidades atômicas), obtemos

$$\hat{\mathbf{H}}_e = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_{elec}} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{A=1}^{M_{nuc}} \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{N_{elec}} \sum_{j>i}^{N_{elec}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{M_{nuc}} \sum_{B>A}^{M_{nuc}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.16)$$

Se olharmos com atenção, perceberemos que  $\hat{\mathbf{H}}_e$  depende das posições dos núcleos ( $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_{AB}$ ), mas não de seus momentos. Dessa forma, o Hamiltoniano eletrônico depende somente de maneira paramétrica das posições nucleares  $R$  e podemos escrever  $\hat{\mathbf{H}}_e(R)$ . Se assumirmos que o conjunto completo de soluções da equação de Schrödinger para o Hamiltoniano eletrônico é possível de ser obtida, temos:

$$\hat{\mathbf{H}}_e(R) \Psi_i(R, r) = E_i(R) \Psi_i(R, r); \quad i = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (4.17)$$

Como o operador Hamiltoniano é Hermitiano, suas soluções podem ser tomadas como ortogonais e normalizadas. Dessa forma temos:

$$\int \Psi_i^* \hat{\mathbf{H}} \Psi_j d\mathbf{r} = \int \Psi_j \hat{\mathbf{H}}^* \Psi_i^* d\mathbf{r} \quad \leftrightarrow \quad \langle \Psi_i | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_j \rangle = \langle \Psi_j | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_i \rangle^* \quad (4.18)$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \text{onde} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (4.19)$$

Sendo assim, ainda sem fazer nenhuma aproximação, a função de onda total exata pode ser escrita como sendo a expansão de um conjunto completo de funções de onda eletrônicas, com os coeficientes de expansão sendo função das coordenadas nucleares:

$$\Psi_{tot}(R, r) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r) \quad (4.20)$$

Inserindo a Equação 4.20 na Equação 4.11, obtemos

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\hat{\mathbf{T}}_n + \hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{H}}_{mp}) \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r) = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r) \quad (4.21)$$

Podemos reescrever a energia cinética nuclear como

$$\hat{\mathbf{T}}_n = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 = \nabla_n^2; \quad \text{onde} \quad \nabla_A^2 = \left( \frac{\partial^2}{\partial X_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_A^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_A^2} \right) \quad (4.22)$$

Substituindo então 4.22 em 4.21, e usando o fato de que os operadores  $\hat{\mathbf{H}}_e$  e  $\hat{\mathbf{H}}_{mp}$  atuam somente na função de onda eletrônica e  $\Psi_i$  é uma solução exata para a Equação 4.18 ficamos com:

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\nabla_n^2 + \hat{\mathbf{H}}_e + \hat{\mathbf{H}}_{mp}) \Psi_{ni} \Psi_i = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i \quad (4.23)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} (\nabla_n^2 \Psi_{ni} \Psi_i + \hat{\mathbf{H}}_e \Psi_{ni} \Psi_i + \hat{\mathbf{H}}_{mp} \Psi_{ni} \Psi_i) = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i \quad (4.24)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \nabla_n (\Psi_i \nabla_n \Psi_{ni} + \Psi_{ni} \nabla_n \Psi_i) + \Psi_{ni} \hat{\mathbf{H}}_e \Psi_i + \Psi_{ni} \hat{\mathbf{H}}_{mp} \Psi_i \right\} = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i \quad (4.25)$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} \left\{ (\Psi_i \nabla_n^2 \Psi_{ni}) + 2 (\nabla_n \Psi_i) (\nabla_n \Psi_{ni}) + (\Psi_{ni} \nabla_n^2 \Psi_i) + \Psi_{ni} \hat{\mathbf{H}}_e \Psi_i + \Psi_{ni} \hat{\mathbf{H}}_{mp} \Psi_i \right\} = E_{tot} \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni} \Psi_i \quad (4.26)$$

Valendo-se da condição de ortonormalidade de  $\Psi_i$  quando multiplicada por uma função de onda eletrônica *específica*  $\Psi_j^*$  e integrando sobre as coordenadas eletrônicas obtemos

$$\nabla_n^2 \Psi_{nj} + E_j \Psi_{nj} + \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ 2 \langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \rangle (\nabla_n \Psi_{ni}) + \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_i \rangle \Psi_{ni} + \langle \Psi_j | \hat{\mathbf{H}}_{mp} | \Psi_i \rangle \Psi_{ni} \right\} = E_{tot} \Psi_{nj} \quad (4.27)$$

Com isso, a função de onda eletrônica foi então removida dos primeiros dois termos enquanto as integrais contém somente termos que acoplam estados eletrônicos diferentes ( $i$  e  $j$ ). As duas primeiras integrais são chamadas *elementos de acoplamento não-adiabático* de primeira e segunda ordem, respectivamente, enquanto a terceira é *polarização de massa*.

Podemos então tomar uma aproximação em que a forma da função de onda total é restrita somente ao caso em que  $i = j$ , ou seja, todos os elementos de acoplamento são negligenciados. Essa aproximação é chamada *Aproximação Adiabática*. Nesse caso, ficamos com

$$(\nabla_n^2 + E_j + \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_j \rangle + \langle \Psi_j | \hat{\mathbf{H}}_{mp} | \Psi_j \rangle) \Psi_{nj} = E_{tot} \Psi_{nj} \quad (4.28)$$

Lembrando do fato de que todos os fatores que não dependem de maneira explícita do momento dos núcleos e dependem somente de maneira paramétrica das posições nucleares ( $\mathbf{R}$ ) e negligenciando o termo de polarização de massa, podemos reescrever a Equação 4.28 na forma

$$\left[ \nabla_n^2 + E_j(\mathbf{R}) + \mathcal{U}(\mathbf{R}) \right] \Psi_{nj}(\mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{nj}(\mathbf{R}); \quad \text{onde} \quad \mathcal{U}(\mathbf{R}) = \langle \Psi_j | \nabla_n^2 | \Psi_j \rangle \quad (4.29)$$

O termo  $\mathcal{U}(\mathbf{R})$  é conhecido como *correção diagonal* e é menor do que  $E_j(\mathbf{R})$  por um fator  $\kappa = \sqrt{m/M}$ , onde  $m$  é a massa do elétron e  $M$  a massa nuclear média. Se levarmos em conta o fato de a massa do elétron ser bem pequena, e  $M \gg m$ , o fator  $\kappa$  é muito pequeno e, portanto,  $\mathcal{U}(\mathbf{R})$  pode ser negligenciado, resultando na equação de Schrödinger na forma usual

$$\left[ \nabla_n^2 + E_j(\mathbf{R}) \right] \Psi_{nj}(\mathbf{R}) = E_{tot} \Psi_{nj}(\mathbf{R}) \quad (4.30)$$

Sob o ponto de vista da aproximação de Born-Oppenheimer o núcleo se move sob uma *superfície de energia potencial*, que é uma solução da equação de Schrödinger eletrônica. Essa superfície de potencial é independente da massa nuclear e a contribuição dos núcleos é unicamente como geradores do potencial central com o qual os elétrons interagem.<sup>1</sup>

## 4.2 Teoria do Funcional de Densidade

Na seção anterior vimos como separar a equação de Schrödinger em dois problemas: o problema de elétrons sob a ação do potencial eletrostático gerado pelos núcleos e o problema do movimento dos núcleos sob uma superfície de energia potencial. Apesar de um pouco mais simples do que a versão geral anterior, o problema de lidar com vários elétrons sob a ação dos núcleos ainda é um problema de muitos corpos, sendo analiticamente solúvel apenas para casos extremamente simples. Diversos métodos foram desenvolvidos com o intuito de resolver esse problema, como os métodos de Hartree-Fock, Configuração de Interação, Ligação de Valência, etc.

Uma forma alternativa de resolver esse problema é, em vez de trabalhar com uma função de onda  $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$  para um sistema de  $N$  elétrons com  $3N$  coordenadas espaciais, voltar nossa atenção para a densidade eletrônica total  $\rho(\mathbf{r})$ . Ou seja, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda com  $3N$  variáveis (desconsiderando o spin) pode ser reescrita como uma equação da densidade eletrônica, com apenas 3 variáveis.

<sup>1</sup> Esse não é o caso quando trabalhamos somente com a aproximação adiabática, pois tanto a correção diagonal quanto a polarização de massa dependem da massa nuclear.

A forma exata de se fazer essa mudança foi proposta por Hohenberg e Kohn, em 1964 [61], e é conhecida como "Teoria do Funcional da Densidade (DFT)". Um importante avanço deste trabalho foi feito por Kohn e Sham em 1965 [62], permitindo a aplicação deste método para átomos, moléculas e sólidos.

#### 4.2.1 Aproximação de Thomas-Fermi-Dirac

Antes de adentrar em discussões acerca da Teoria do Funcional da Densidade propriamente, é preciso voltar um pouco e fazer uma pequena revisão histórica das bases teóricas decisivas para a formulação dessa teoria. Os primeiros trabalhos que apresentam grande relevância a esse tema foram publicados independentemente por Thomas em 1927 [63] e Fermi em 1928 [64]. Nesses trabalhos originais a energia cinética de um sistema de elétrons é aproximada como um funcional explícito da densidade, idealizada como elétrons não interagentes em um gás homogêneo com densidade total igual à densidade local em qualquer ponto do sistema. Tanto Thomas quanto Fermi negligenciaram a troca e a correlação entre os elétrons, que foi adicionada por Dirac em 1930 [65], que formulou a aproximação local para o potencial de troca que é utilizada até hoje. Dentro dessa aproximação, o funcional para a energia dos elétrons sob um potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  é dado por

$$E_{TF}[n] = C_1 \int n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} d^3r + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + C_2 \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d^3r + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (4.31)$$

Onde o primeiro termo é a aproximação local para a energia cinética, com  $C_1 = 3/10(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$ , o terceiro termo é o potencial de troca local, com  $C_2 = -3/4(3/\pi)^{\frac{1}{3}}$ , e o último termo é a energia eletrostática clássica de Hartree.

A densidade do estado fundamental e sua energia podem ser obtidas através da minimização do funcional  $E[n]$  para todos os possíveis  $n(\mathbf{r})$  sujeitos à restrição do número total de elétrons:

$$\int n(\mathbf{r}) d^3r = N \quad (4.32)$$

Utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange, a solução pode ser obtida pela minimização irrestrita do funcional

$$\Omega_{TF}[n] = E_{TF}[n] - \mu \left\{ \int n(\mathbf{r}) d^3r - N \right\} \quad (4.33)$$

onde o multiplicador de Lagrange,  $\mu$ , é a energia de Fermi.

A vantagem da teoria do funcional da densidade é evidente considerando o fato de que a equação para a densidade é claramente mais simples do que a equação de Schrödinger multi-corpos que envolve  $3N$  graus de liberdade para  $N$  elétrons. Apesar de muito útil, a abordagem de Thomas-Fermi-Dirac se baseia em aproximações muito simplistas e acaba falhando em prever aspectos fundamentais para a física e a química de átomos se ligando para formar moléculas e sólidos.

#### 4.2.2 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Com o intuito de formular uma teoria do funcional de densidade como uma **teoria exata para sistemas multi-corpos**, dois teoremas foram propostos por Hohenberg e Kohn em 1964 [61], que podem ser provados de maneira relativamente simples.

**Teorema 4.1** *O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional unicamente da densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$ , exceto pela adição trivial de uma constante.*

**Corolário** Como o hamiltoniano é completamente determinado, exceto pelo deslocamento da energia por uma constante, segue que as funções de onda de multi-corpos para todos os estados (fundamental e excitados) são determinadas. *Portanto, todas as propriedades de um sistema são completamente determinadas dado somente a densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ .*

**Prova:** A prova deste teorema segue pela *reductio ad absurdum*. Seja  $\psi$  um estado fundamental do sistema caracterizado por um hamiltoniano  $\hat{\mathbf{H}}$  com um potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , onde  $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{U}} + \hat{\mathbf{V}}$ . Suponha agora que exista um outro potencial,  $v'(\mathbf{r})$  com estado fundamental  $\psi'$  que apresente a mesma densidade  $n(\mathbf{r})$ . Agora, exceto pelo caso trivial  $v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r}) = \text{constante}$   $\psi'$  não pode ser igual à  $\psi$ , uma vez que ambas satisfazem à equação de Schrödinger. Agora, se denotarmos o Hamiltoniano e as energias de estado fundamental associadas com  $\psi$  e  $\psi'$  por  $\hat{\mathbf{H}}$ ,  $\hat{\mathbf{H}'}$  e  $E$ ,  $E'$  respectivamente, temos pelo teorema variacional:

$$E = \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{\mathbf{H}} | \psi' \rangle \quad e \quad E' = \langle \psi' | \hat{\mathbf{H}'} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle \quad (4.34)$$

Ou, reescrevendo

$$\langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{\mathbf{H}} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{\mathbf{H}'} | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{\mathbf{V}} - \hat{\mathbf{V}'} | \psi' \rangle \quad (4.35)$$

Por definição, temos que

$$n(\mathbf{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle \quad e \quad \hat{\mathbf{V}} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (4.36)$$

dessa forma,

$$\langle \psi | \hat{\mathbf{V}} | \psi \rangle = \sum_{=1}^N \int d^3r_1 \dots \int d^3r_N (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) v(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.37)$$

Utilizando o resultado anterior na Equação 4.35, teremos

$$E < E' + \int [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r \quad e \quad E' < E + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r \quad (4.38)$$

ou seja,

$$E + E' < E' + E \quad (4.39)$$

Então, como assumimos a mesma densidade  $n(\mathbf{r})$  para  $v \neq v'$ , obtemos um absurdo decorrente do fato de que  $\psi \neq \psi'$ . Para evitar este absurdo, podemos concluir que a unicidade de  $n(\mathbf{r})$  exige considerar  $\psi = \psi'$ . Concluindo, o primeiro teorema nos diz que a densidade  $n(\mathbf{r})$  do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda deste estado. Do ponto de vista prático, um observável físico qualquer designado pelo operador  $\hat{\mathbf{O}}$  é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \psi | \hat{\mathbf{O}} | \psi \rangle = O[n(\mathbf{r})] \quad (4.40)$$

Assim, esse observável será funcional unicamente da densidade.  $\square$

**Teorema 4.2** Existe um funcional universal da densidade,  $F[n(\mathbf{r})]$ , independente de  $v(\mathbf{r})$ , de maneira que a expressão  $E \equiv \int v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$  possui um valor mínimo para a energia de estado fundamental correta associada a  $v(\mathbf{r})$ .

**Corolário** O funcional  $F[n(\mathbf{r})]$  sozinho é suficiente para determinar a densidade e energia exatas do estado fundamental. Em geral, estados excitados dos elétrons devem ser determinados de outra maneira.

**Prova:** Aqui, tomemos  $n(\mathbf{r})$  como a densidade de um estado qualquer, não necessariamente a densidade do estado fundamental proveniente de  $\hat{\mathbf{H}}$ , que será denotada  $n_0$ . Teremos, portanto:

$$\begin{aligned} n \neq n_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \quad ou \quad seja, \quad E > E_0 \\ n = n_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \quad ou \quad seja, \quad E = E_0 \end{aligned} \quad (4.41)$$

Pelo teorema anterior, temos que o observável energia pode ser escrito como

$$E[n] = \langle \psi | \hat{\mathbf{H}} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{U}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathbf{V}} | \psi \rangle = F[n] + \langle \psi | \hat{\mathbf{V}} | \psi \rangle \quad (4.42)$$

onde  $F[n]$  é um *funcional universal* válido para qualquer sistema coulombiano e o termo  $\langle \psi | \hat{\mathbf{V}} | \psi \rangle$  depende do sistema em questão. Analogamente, temos  $E_0 = F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{V}} | \psi_0 \rangle$ , onde  $\psi_0$  é a função do estado inicial. Como  $n_0$  determina  $\psi_0$  e  $n$  determina  $\psi$ , assumindo que tanto  $n_0$  quanto todos os  $n$  são determinados por algum potencial externo, isto é, são  $n$ -representáveis, então podemos aplicar o teorema variacional:

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (4.43)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{U}} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{V}} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{U}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{\mathbf{V}} | \psi \rangle \quad (4.44)$$

$$F[n_0] + \langle \psi_0 | \hat{\mathbf{V}} | \psi_0 \rangle < F[n] + \langle \psi | \hat{\mathbf{V}} | \psi \rangle \quad (4.45)$$

$$E[n_0] < E[n] \quad (4.46)$$

Ou seja, existe um princípio variacional válido para a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  da mesma forma como existe para a função de estado  $\psi(\mathbf{r})$ .  $\square$

Apesar de os teoremas de Hohenberg e Kohn demonstrarem que a energia do estado fundamental de um sistema possa ser expressa de maneira exata como um funcional da densidade, nada é dito de como esse funcional é construído ou como resolver esse problema. Para isso é preciso recorrer ao *ansatz* de Kohn-Sham.

#### 4.2.3 Ansatz de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [62] apresentaram uma estratégia para o cálculo de estrutura eletrônica de sistemas envolvendo muitas partículas com o uso do funcional da densidade. Essa estratégia segue um padrão lógico da abordagem Hartree-Fock: propõe reduzir o problema de multi-corpos interagentes para vários problemas de um corpo não interagentes na presença de um potencial efetivo. Ele assume que a exata densidade do estado fundamental pode ser representada pela densidade de um sistema auxiliar de partículas não interagentes e um hamiltoniano auxiliar é escolhido para representar o operador energia cinética e o potencial efetivo local. Esse *ansatz*<sup>2</sup>, em princípio, leva ao cálculo exato de propriedades de sistemas multi-corpos utilizando o método de partículas independentes. Sendo um método auto-consistente, a abordagem de Kohn-Sham envolve *partículas independentes* mas uma *densidade interagente*.

Essa abordagem gera equações de partículas independentes para um sistema auxiliar não interagente que pode ser considerado exatamente solúvel (na prática utilizando métodos

<sup>2</sup> Palavra alemã para *método* ou *abordagem*.

numéricos) no qual toda a dificuldade dos termos de multi-corpos é incorporado em um *funcional de troca-correlação da densidade*. Resolvendo essas equações é possível encontrar a densidade e energia do estado fundamental do sistema originalmente interagente com acurácia limitada somente pelas aproximações do funcional de troca-correlação.

A construção do sistema auxiliar de Kohn-Sham se dá com base em algumas suposições:

1. A densidade exata do estado fundamental pode ser representada pela densidade do estado fundamental para o sistema auxiliar de partículas não interagentes. Essa suposição é chamada de *non-interacting-V representability*;
2. O Hamiltoniano auxiliar é escolhido de forma a ter o operador usual de energia cinética e um potencial efetivo local  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$  agindo sobre os elétrons de spin  $\sigma$  em um ponto  $\mathbf{r}$ .

Os Hamiltoniano para o sistema auxiliar de partículas independentes é definido (em unidades atômicas  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ ) como

$$\hat{H}_{aux}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.47)$$

Para um sistema composto por  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$  elétrons independentes obedecendo esse hamiltoniano, o estado fundamental tem um elétron em cada um dos  $N^\sigma$  orbitais  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$ , com os menores valores para  $\epsilon_i^\sigma$  do hamiltoniano da Equação 4.47. A densidade do sistema auxiliar é dado pela soma dos quadrados dos orbitais para cada spin

$$n(\mathbf{r}) = \sum_\sigma n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 \quad (4.48)$$

energia cinética das partículas independentes,  $T_S$ , é dada por

$$T_S = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \int |\nabla \psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2 d^3r \quad (4.49)$$

e a energia de interação clássica de Coulomb de um elétron de densidade  $n(\mathbf{r})$  interagindo consigo mesmo (energia de Hartree)

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (4.50)$$

E assim, a abordagem de Kohn-Sham para resolver o problema de muitos corpos interagentes é reescrever a expressão de Hohemberg-Kohn para o funcional da energia no estado fundamental na forma:

$$E_{KS} = T_S[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{11} + E_{XC}[n]d\mathbf{r} \quad (4.51)$$

Onde  $V_{ext}(\mathbf{r})$  é o potencial externo devido aos núcleos e qualquer outro campo externo (assumido de ser independente do spin) e  $E_{11}$  é a interação entre os núcleos. Portanto, a soma dos termos envolvendo  $V_{ext}$ ,  $E_{Hartree}$  e  $E_{11}$  formam um grupo bem definido. A energia cinética das partículas independentes,  $T_S$ , é dada explicitamente como um funcional dos orbitais. Entretanto,  $T_S$  para cada spin  $\sigma$  deve ser um funcional único da densidade  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  pela aplicação dos argumentos de Hohemberg-Kohn.

Todos os efeitos de muitos corpos e troca-correlação estão agrupados em um funcional de troca-correlação  $E_{XC}$ . Comparando agora as expressões [mudar a prova do teorema 2 HK] 4.51 para a energia total podemos escrever  $E_{XC}$  em termos do funcional de Hohemberg-Kohn como

$$E_{XC}[n] = F_{HK}[n] - (T_S[n] + E_{Hartree}[n]) \quad (4.52)$$

ou ainda, em uma forma mais direta

$$E_{XC}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_S[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n] \quad (4.53)$$

Onde  $[n]$  denota um funcional da densidade  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  que depende tanto da posição no espaço  $\mathbf{n}$  quanto do spin  $\sigma$ .

Se o funcional universal  $E_{XC}[n]$  for conhecido, então a densidade e energias exatas do estado fundamental para o sistema de muitos corpos pode ser obtida resolvendo as equações de Kohn-Sham para as partículas independentes. Dessa forma, o método de Kohn-Sham será tão bom, quanto melhor for a aproximação para o funcional  $E_{XC}[n]$ .

A solução dessa equação para o estado fundamental desse sistema auxiliar pode ser vista como um problema de minimização com respeito à densidade,  $n(\mathbf{r}, \sigma)$ , ou o potencial efetivo  $V_{eff}^\sigma(\mathbf{r})$ . Como  $T_S$  é explicitamente expressa como um funcional dos orbitais mas todos os outros termos são considerados como sendo funcionais da densidade, pode-se variar as funções de onda e usar a regra da cadeia para derivar a equação variacional:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = 0 \quad (4.54)$$

sujeito à restrição de ortonormalização

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{\sigma,\sigma'} \quad (4.55)$$

Usando as equações 4.48 e 4.49 temos

$$\frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.56)$$

e utilizando os multiplicadores de Lagrange podemos obter equações de Kohn-Sham do tipo Schrödinger:

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.57)$$

onde  $\varepsilon_i^\sigma$  são os autovalores do hamiltoniano efetivo  $H_{KS}$ :

$$H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.58)$$

com

$$V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (4.59)$$

As equações 4.57, 4.58 e 4.59 são conhecidas como **Equações de Kohn-Sham** e apresentam como resultado de sua resolução os *orbitais de Kohn-Sham*,  $\psi_i^\sigma$ , e permitem a obtenção da densidade  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  e a energia total  $E_{KS}$  através das equações 4.48 e 4.51. Essas equações possuem a forma de equações de partículas independentes sob a ação de um potencial que deve ser determinado de maneira *auto-consistente* na energia. A Equação 4.2.3 ilustra o processo de resolução auto-consistente das equações de Kohn-Sham. É importante ressaltar que essas equações são independentes de qualquer aproximação para o funcional  $E_{XC}[n]$ , e levariam à densidade e energia exatas do estado fundamental do sistema interagente caso o funcional  $E_{XC}[n]$  exato fosse conhecido.

Apesar de sua beleza, a abordagem de Kohn-Sham nos deixa com um sério problema: Nada é dito sobre como construir ou obter o funcional  $E_{XC}[n]$  de maneira exata. Dessa forma, grande parte da arte da utilização da DFT está na construção de uma boa aproximação para esse funcional.

#### 4.2.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação $E_{XC}[n]$

A formulação de expressões para o funcional de troca e correlação baseia-se, em geral, na intuição física e/ou matemática sobre o comportamento assintótico de um sistema

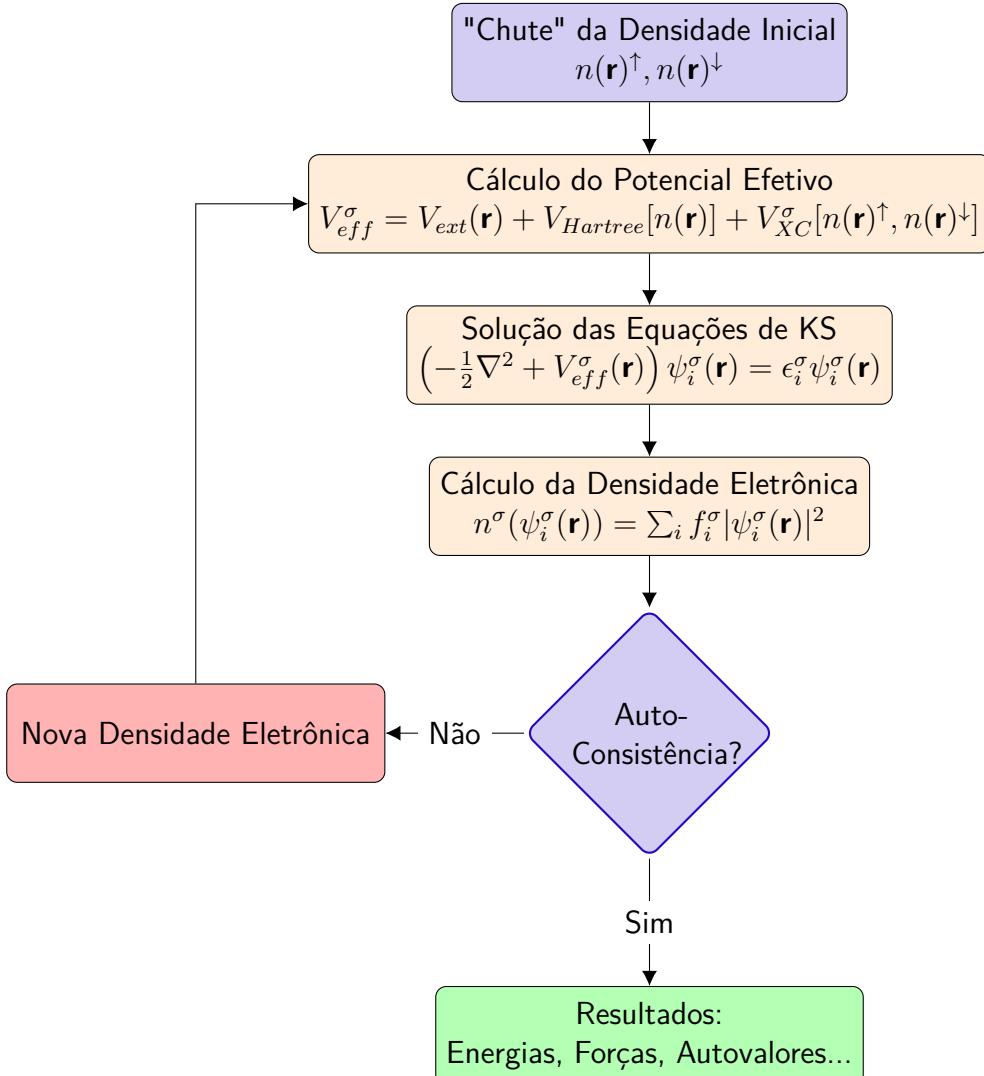


Figura 8 – Representação em diagrama do algoritmo de resolução da equação auto-consistente de Kohn-Sham. O índice  $\sigma$  indica o grau de liberdade de spin, que por simplicidade não foi abordado nesse trabalho.

de muitos elétrons. Apesar de não haver ainda um funcional de troca e correlação universal, algumas aproximações existentes apresentam bons resultados na predição de diferentes propriedades.

#### 4.2.4.1 Local Spin Density Approximation (LSDA)

Já em seu trabalho seminal, Kohn e Sham apontaram que os sólidos poderiam ser considerado próximo do limite de um gás homogêneo de elétrons. Nesse limite, é conhecido que os efeitos de troca e correlação possuem um caráter fortemente local, então eles propuseram utilizar uma aproximação local para a densidade (ou, de maneira mais geral uma aproximação local para a densidade de spin), na qual a energia de troca e correlação a cada ponto é assumida como sendo a mesma de um gás homogêneo de elétrons com

densidade

$$E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{homog.}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) d^3r \quad (4.60)$$

onde considera-se ainda que o funcional  $\epsilon_{XC}^{homog.}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))$  pode ser separado em dois termos: o termo de troca  $\epsilon_X^{homog.}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))$  e o termo de correlação  $\epsilon_C^{homog.}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r}))$ .

O termo de troca spin-polarizado é dado por

$$\epsilon_{XC}^{homog.}(n^\uparrow(\mathbf{r}), n^\downarrow(\mathbf{r})) = 2^{1/3} C_x \int [(n^\uparrow(\mathbf{r}))^{4/3} + (n^\downarrow(\mathbf{r}))^{4/3}], \quad C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (4.61)$$

A LSDA pode ser formulada tanto em termos da densidade de spin,  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  e  $n^\downarrow(\mathbf{r})$ , quanto em termos da densidade total e da polarização fracional de spin  $\zeta(\mathbf{r})$ , definida como

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \quad (4.62)$$

Para um sistema não polarizado, onde  $n^\uparrow(\mathbf{r})$  é igual à  $n^\downarrow(\mathbf{r})$ , essa aproximação é chamada de **aproximação local da densidade** (LDA, do inglês *Local Density Approximation*). Em geral essa aproximação apresenta algumas características marcantes:

- As energias de ligação (moléculas) ou de coesão (sólidos) geralmente são superestimadas, podendo chegar à casa dos 30%;
- Os parâmetros de rede para sólidos são geralmente menores do que o experimental devido à fraca ligação dos elétrons de caroço e, consequentemente, interação de elétrons de valência com elétrons de caroço muito difusos;
- Frequências vibracionais, ou fônonos em sólidos, são bem reproduzidos;
- Compressibilidade e módulo Bulk é geralmente maior do que o experimental, devido à superestimação da energia das ligações e subestimação das constantes de rede.

Essa aproximação funciona em geral melhor para sólidos que apresentam comportamento próximo de um gás de elétrons (como metais com elétrons quase livres), não apresentando resultados bons para aqueles que apresentam grande heterogeneidade da densidade eletrônica.

#### 4.2.4.2 Generalized-gradient approximations (GGAs)

Uma opção para estender a aproximação local da densidade para sistemas não-homogêneos é incluir também as mudanças ou gradientes da densidade eletrônica ( $|\nabla n^\sigma|$ ). Essa abordagem permite a criação de uma variedade de maneiras de propor um funcional que modifica o seu comportamento em grandes gradientes da densidade de forma a preservar propriedades desejadas. A primeira tentativa de incluir a não-homogeneidade é adicionar a o gradiente da densidade eletrônica como sendo uma expansão de Taylor da densidade uniforme e limita-la ao segundo termo da expansão, esperando que inhomogeneidade seja ou pequena o suficiente ou varie de maneira lenta para que possa ser capturada pelo termo de segunda ordem. Nesse caso, a LSDA pode ser interpretada como sendo o primeiro termo da expansão de Taylor. Esse funcional apresenta energia de troca e correlação na forma geral

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})] = C_x \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{LDA} F_{XC}(s) d^3r, \quad s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})} \quad (4.63)$$

$s$  é chamado de gradiente da densidade reduzido adimensional e  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ .

As diferentes formas de  $F(s)$  definem os diferentes funcionais de troca e correlação. O conjunto desses funcionais é chamado de maneira coletiva de funcionais **aproximação do gradiente generalizado** (GGA, do inglês *generalized-gradient approximation*).

Uma parametrização popular para a aproximação do gradiente generalizado para o funcional de troca e correlação é o GGA-BLYP, composto pelo funcional de troca proposto por Becke em 1988 [66]:

$$F_x^{B88}(n(\mathbf{r})) = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} dr^3 - \int n(\mathbf{r})^{4/3} \frac{bx^2}{1 + 6bx \operatorname{senh}^{-1} x}, \quad x = \frac{n(\mathbf{r})^{4/3}}{|\nabla n(\mathbf{r})|} \quad (4.64)$$

onde  $b = 0.0042$ , e o funcional de correlação apresentada por Lee, Yang e Parr em 1988 [67].

Perdew e Wang [68] propuseram em 1991 uma função analítica para  $F_x(s)$ , baseada em uma versão mais antiga desenvolvida por eles chamada PW86 [69], na forma

$$F_X^{PW91}(s) = \frac{1 + 0.19645ss \operatorname{senh}^{-1}(7.7956s) + [0.2743 - 0.1508e^{-100s^2}]s^2}{0.19645ss \operatorname{senh}^{-1}(7.7956s) + 0.004s^4} \quad (4.65)$$

Perdew, Burke e Ernzerhof[70] propuseram em 1996 um funcional de troca e correlação que não apresenta parâmetros ajustados com dados empíricos. Esse funcional,

chamado de GGA-PBE, apresenta a função  $F$  da Equação 4.63 dada por

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 \kappa} \quad (4.66)$$

com  $\kappa = 0,804$  e  $\mu \approx 0,21951$ .

Perdew et al.[71] propuseram em 2008 uma variação do funcional PBE, mais específica para reproduzir propriedades de sólidos, denominada PBESol. Essa variação consiste em trocar o a constante  $\mu$  para o valor de 0,2469 no intuito de recuperar o comportamento da aproximação *universal second-order gradient-expansion* (GE) no limite de uma densidade que varia lentamente.

Em geral, os funcionais GGA apresentam as seguintes características:

- Os elétrons de caroço são muito fortemente ligados, fazendo com que os elétrons de valência "vejam" esse elétrons mais localizados e portanto as ligações sejam mais fracas do que na aproximação LDA;
- Os comprimentos de ligações em moléculas e parâmetros de rede em sólidos tendem a serem maiores do que o experimental, consequência do item anterior;
- O módulo Bulk em sólidos é, em geral, menor do que o experimental;
- A acurácia das frequências vibracionais é similar à apresentada pela LDA;

Todos os funcionais apresentados até aqui são funcionais "puros", no sentido de que não apresentam nenhum parâmetro empírico e por isso são considerados métodos *ab-initio*.

#### 4.2.4.3 Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos são uma classe de aproximações para a energia de troca e correlação DFT que incorpora uma porção do funcional de troca exato Hartree-Fock, junto com porções do funcional de troca e correlação de outras fontes, a fim de obter uma forma simples de melhorar o cálculo de propriedades como energias de atomização, comprimentos de ligação e frequências vibracionais. Os mais utilizados são o B3LYP e o HSE.

O funcional troca e correlação B3LYP (Becke, 3 parâmetros, Lee-Yang-Parr) é composto por uma mistura entre o funcional de troca exato Hartree-Fock, a aproximação de Becke 88 para o funcional de troca GGA, a aproximação de Lee, Yang e Parr para a correlação GGA e a troca e correlação LDA, dado por

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_X^{LDA} + \alpha_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + \alpha_x(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + E_C^{LDA} + \alpha_C(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (4.67)$$

onde  $\alpha_0 = 0.2$ ,  $\alpha_C = 0.72$  e  $\alpha_x = 0.81$ .

O funcional de troca e correlação HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) é composto por uma mistura da energia de troca Hartree-Fock com a energia de troca PBE, dado por

$$E_{XC}^{HSE} = E_{XC}^{\omega PBEh} = \alpha E_X^{HF,SR}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,SR}(\omega) + E_X^{PBE,LR}(\omega) + E_C^{PBE} \quad (4.68)$$

$\alpha$  é um parâmetro de mistura (geralmente 0.25),  $\omega$  é um parâmetro ajustável que controla as interações de curto alcance (geralmente 0.2),  $E_X^{HF,SR}$  é o funcional de troca Hartree-Fock exato de curto alcance,  $E_X^{PBE,SR}$  e  $E_X^{PBE,LR}$  são os funcionais de troca PBE de curto e longo alcance.

#### 4.2.5 Correção de Energia de Dispersão

Para tratar a energia de interações dispersivas, *i.e.* interações intermoleculares, foi utilizado o modelo DFT-D3 proposto por [72]. Nesse modelo, a energia total ( $E_{DFT-D3}$ ) é calculada como sendo a soma entre a energia auto-consistente KS-DFT e a energia dispersiva:  $E_{DFT-D3} = E_{KS-DFT} + E_{disp}$ . A energia dispersiva é a soma das energias de dois-corpos ( $E^{(2)}$ ) e três-corpos ( $E^{(3)}$ ). O termo de dois corpos, o mais importante, é dado por

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_n s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (4.69)$$

onde  $C_n^{AB}$  é a média isotrópica do coeficiente de dispersão de ordem  $n$  para o par de átomos  $AB$  e  $r_{AB}$  é a distância internuclear entre esses átomos. Para evitar singularidades para  $r_{AB}$  muito pequenos uma função de amortecimento  $f_{d,n}(r_{AB})$  é utilizada.  $s_n$  é um fator de escalonamento global para garantir o comportamento assintótico correto.

Os coeficientes de dispersão são calculados *ab initio* utilizando *time-dependent* DFT. O termo de três corpos (tipicamente corresponde entre 5 e 10% da energia de dispersão) é calculado como

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)} \frac{C_9^{ABC} (3\cos\theta_a \cos\theta_b \cos\theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3} \quad (4.70)$$

onde  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\theta_c$  são os ângulos formados por  $r_{AB}$ ,  $r_{BC}$  e  $r_{CA}$ .  $C_9^{ABC}$  é a constante de triplo dipolo, também calculada *ab initio*.

## 4.3 Sistemas Periódicos

### 4.3.1 Estruturas Cristalinas

Sistemas cristalinos são caracterizados por um arranjo regular no espaço de um ou mais átomos, que se repete periodicamente levando à um ordenamento em longo alcance. Em meados do século XIX, o físico francês chamado Auguste Bravais estudou as diferentes maneiras de se arranjar pontos geométricos de forma periódica no espaço tri-dimensional. Seu trabalho deu origem ao que se conhece hoje como **redes de Bravais**. Existem duas definições equivalentes para uma rede de Bravais:

**Definição 1** Alternativa 1: Um conjunto infinito de pontos com arranjo e orientação que parecem exatamente os mesmos quando vistos de qualquer ponto da rede.

**Definição 2** Alternativa 2: Todos os pontos cujas posições  $\mathbf{R}$  têm a forma:

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (4.71)$$

onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são três vetores não coplanares e  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números escalares inteiros.

Os vetores  $\mathbf{a}_i$  são chamados *vetores de rede*. Para uma dada rede de Bravais, a escolha dos vetores não é única, e em geral adota-se a convenção na qual os vetores de menor tamanho possível são chamados de vetores primitivos da rede. Os vetores primitivos geram uma célula unitária primitiva. Uma **célula unitária** de uma rede de Bravais é um volume mínimo do espaço que, quando transladado por vetores da rede  $\mathbf{R}$  (não necessariamente todos), preenche todo o espaço sem se superpor. Um sólido cristalino pode, portanto, ser completamente caracterizado pelas posições dos núcleos e pelo tipo de rede de Bravais.

### 4.3.2 Rede Recíproca

Consideremos uma função periódica  $f(\mathbf{r})$  definida para um cristal qualquer, como por exemplo a densidade eletrônica. Para cada célula unitária teremos

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}) \quad (4.72)$$

Esse tipo de função periódica pode ser representada por uma transformada de Fourier em termos das componentes de Fourier em um vetor de onda  $\mathbf{q}$  definido no espaço recíproco. Se essa função apresentar a mesma periodicidade da rede, teremos

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1} = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2} = e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_3} = 1 \quad (4.73)$$

fazendo com que  $\mathbf{q}$  seja restrito a um conjunto de vetores que satisfazem  $\mathbf{q} \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi m$ , onde  $m$  é um número inteiro. A esse conjunto de vetores dá-se o nome de **espaço recíproco**. Podemos então definir os vetores  $\mathbf{b}_i$  que são recíprocos aos vetores de rede  $\mathbf{a}_j$ , i.e.  $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Dessa forma, podemos definir o conjunto de vetores  $\mathbf{G}$ , tal que

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (4.74)$$

**A rede recíproca é uma rede de Bravais.** Isso pode ser mostrado construindo-se explicitamente seus vetores primitivos. Vamos propor os vetores  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$  construídos a partir dos vetores primitivos da rede de Bravais,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ :

$$b_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad b_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad b_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (4.75)$$

Queremos mostrar que os vetores  $\mathbf{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$  satisfazem a condição  $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$ . Seja  $\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3$  um vetor da rede de Bravais. Para calcular o produto escalar  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}$ , note primeiramente que:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_i = \delta_{ij} \quad (4.76)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Desta forma

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) \quad (4.77)$$

Como todos os  $n_i$  e  $m_i$  são inteiros, a soma dos produtos entre eles também são. Portanto, a rede recíproca é uma rede de Bravais gerada a partir dos vetores primitivos  $\mathbf{b}_i$ . Sendo a rede recíproca uma rede de Bravais, ela terá também sua própria rede recíproca. **A rede recíproca da rede recíproca é a própria rede de Bravais original.**

Por fim, podemos definir o volume da célula unitária na rede recíproca como

$$\mathbf{V}_{rec} = |(\vec{b}_1 \times \vec{b}_2) \cdot \vec{b}_3| = \frac{(2\pi)^3}{|(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \cdot \vec{a}_3|} = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{V}_{PU}} \quad (4.78)$$

### 4.3.3 Zonas de Brillouin (ZB)

Uma **zona de Brillouin** é uma região do espaço recíproco que está mais próxima da origem dessa região do que de qualquer outro ponto da rede recíproca. O conceito de zona de Brillouin foi desenvolvido em 1930 pelo físico francês Léon Brillouin (1889-1969), durante seu trabalho sobre propagação de ondas em meios cristalinos.

A **primeira zona de Brillouin** é toda a região a partir da origem (conhecida como ponto  $\Gamma$ ) que pode ser alcançada sem cruzar nenhum plano de Bragg. Existem

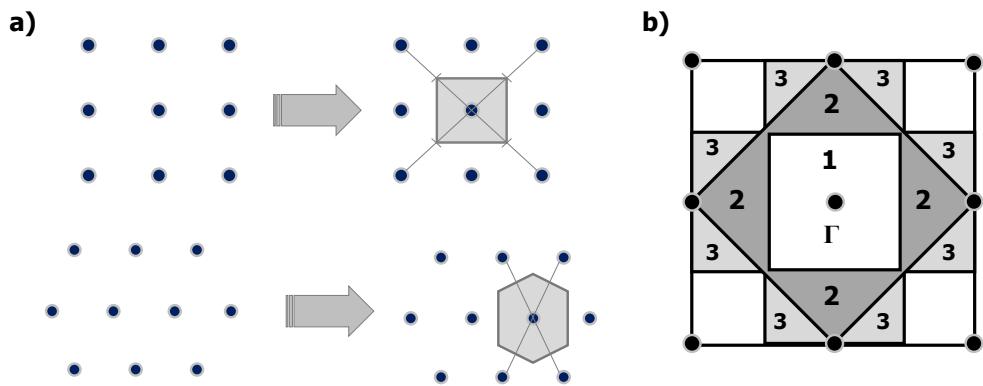


Figura 9 – (a) Passos para a construção da primeira zona de Brillouin (região hachurada) em uma rede bidimensional quadrada e hexagonal. (b) Representação das 3 primeiras zonas de Brillouin em uma rede quadrada no espaço recíproco.

também a segunda, terceira, ...,  $n$ -zona de Brillouin, sendo  $n - 1$  o número de planos de Bragg cruzados por essa zona, como representado pela Figura 9.

Apesar de existirem diversas zonas de Brillouin possíveis, a primeira zona ocupa posição de destaque no estudo de sistemas periódicos. Como qualquer vetor de onda no espaço recíproco pode ser transladado para a primeira zona de Brillouin, toda a informação do sistema está contida nessa região do espaço recíproco.

Como o volume da célula unitária no espaço recíproco é inversamente proporcional ao volume no espaço real (Equação 4.78), no caso limite de uma célula de volume infinito, a primeira zona pode ser descrita somente pelo ponto  $\Gamma$ . Para células com volume suficientemente grande, a primeira zona de Brillouin pode ser representada por um número discreto de vetores de onda  $\mathbf{k}$ .

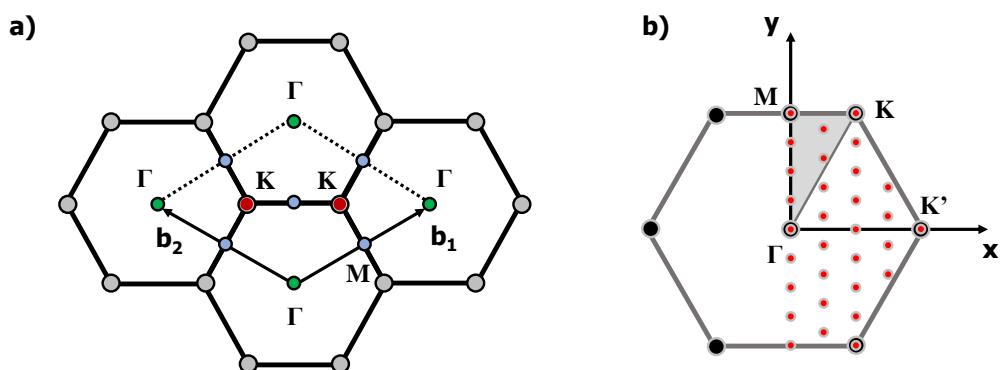


Figura 10 – (a) Rede recíproca do grafeno, com a primeira zona de Brillouin definida pelos vetores  $b_1$  e  $b_2$  (b) Construção da zona de Brillouin irredutível e uma malha de Monkhorst-Pack de 4x4.

Existem diversos métodos para gerar um conjunto de pontos satisfatórios para

realizar uma amostragem do espaço recíproco. O mais utilizado é o método de Monkhorst-Pack [73], onde os pontos são gerados igualmente espaçados para formar uma malha homogênea. A Figura 10-b) ilustra uma malha de 4x4. Quanto mais denso for a malha utilizada, melhor é o resultado e maior é a complexidade do cálculo. Em geral é feito um teste de convergência para determinar qual é a malha mínima que pode ser utilizada sem grande perda de performance.

A área hachurada Figura 10-b) é chamada região irredutível da primeira zona de Brillouin. Perceba que essa região quando transladada e girada consegue representar toda a primeira zona. Os pontos  $\mathbf{k}$  que estão dentro dessa região são conhecidos como pontos não equivalentes. Como o Hamiltoniano apresenta a mesma simetria da rede de Bravais, calcular os autovalores da equação de Kohn-Sham para esses pontos é o equivalente a calcular os autovalores para todos os outros pontos. Em geral, exceto para a rede hexagonal, deslocar a malha de Monkhorst-Pack diminui o número de pontos não equivalentes, reduzindo o tempo de cálculo sem grande perda de precisão.

#### 4.3.4 Teorema de Bloch

O teorema de Bloch afirma que as funções de onda de um elétron possuem a mesma forma de uma onda plana multiplicada por uma função que apresente a mesma periodicidade da Rede de Bravais. Se definirmos um operador translação  $\hat{T}(\mathbf{R})$  tal que  $\hat{T}(\mathbf{R})f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , para um sistema periódico teremos

$$\hat{T}(\mathbf{R})\Psi(\mathbf{r}) = \Psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\Psi(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (4.79)$$

onde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  apresenta a mesma periodicidade que a rede de Bravais. Dessa forma, os autoestados de qualquer operador periódico, como o Hamiltoniano, podem ser escolhidos com valores de  $\mathbf{k}$  específicos que ajudam a caracterizar qualquer propriedade em um cristal periódico. A função  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  pode ser expandida em uma base de ondas planas determinadas pelos vetores de onda da rede recíproca ( $\mathbf{G}$ ) na forma

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=1}^{\infty} c_{\mathbf{k},\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.80)$$

e assim podemos escrever as funções de onda de um elétron como sendo a combinação linear de ondas planas com vetores de onda da rede recíproca, na forma

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}=1}^{\infty} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{k}+\mathbf{G})} \quad (4.81)$$

Do ponto de vista prático é preciso truncar esse somatório sobre os vetores  $\mathbf{G}$ . A forma mais usual é escolher uma energia cinética máxima de corte ( $E_{\text{cutoff}}$ ) associada a

uma onda plana. Esse valor é dado por

$$E_{cutoff} = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (4.82)$$

Para os elétrons de valência valores baixos de energia de corte conseguem ser suficientes para representar bem seu comportamento. Entretanto, para estados de caroço seria necessário um número muito grande de ondas planas para uma descrição correta. Esse problema pode ser satisfatoriamente resolvido através da utilização de pseudo-potenciais para representar os elétrons de caroço.

### 4.3.5 Aproximação do pseudo-potencial

Essa aproximação consiste em criar uma pseudo-função de onda para representar o potencial gerado pelos elétrons de caroço na região mais próxima ao núcleo. Como nessa região os estados eletrônicos são muito localizados e suas funções de onda variam muito abruptamente, essa aproximação simplifica o cálculo permitindo que menos ondas planas sejam utilizadas.

## 4.4 Vibrações Cristalinas

### 4.4.1 Cálculo das frequências de vibração

Como visto anteriormente, as aproximações adiabáticas e de Born-Oppenheimer permitem separar o movimento eletrônico e dos núcleos. As equações para o movimento dos elétrons são determinados pela energia total  $E(\mathbf{R})$  do sistema de elétrons e núcleos, tendo a posição dos núcleos  $\mathbf{R}$  como parâmetro. Se tratarmos os núcleos classicamente, a equação de movimento para cada posição nuclear  $\mathbf{R}_I(t)$  fica

$$M_I \frac{\partial^2 \mathbf{R}_I}{\partial t^2} = F_I(\mathbf{R}) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E(\mathbf{R}) \quad (4.83)$$

Todos os efeitos eletrônicos estão contidos nas forças, que podem ser calculadas a partir da função de onda via teorema de Hellmann-Feynman.

Para sólidos estáveis à temperaturas moderadas, movimentos de ponto-zero, vibrações térmicas e respostas à perturbações externas podem ser descritas na forma:

$$C_{I,\alpha;J,\beta} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha} \partial \mathbf{R}_{J,\beta}}, C_{I,\alpha;J,\beta;K,\gamma} = \frac{\partial^3 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{I,\alpha} \partial \mathbf{R}_{J,\beta} \partial \mathbf{R}_{K,\gamma}}, \dots \quad (4.84)$$

onde as letras gregas  $\alpha, \beta, \gamma$  são as componentes cartesianas dos átomos  $I, J, K$ .

Dentro da *aproximação harmônica*, os modos vibracionais de frequência  $\omega$  são descritos pelos deslocamentos da posição de equilíbrio  $\mathbf{R}^0$

$$\mathbf{u}_I(t) = \mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I^0 \equiv \mathbf{u}_I e^{i\omega t} \quad (4.85)$$

e então a Equação 4.83 se torna

$$-\omega^2 M_I u_{I,\alpha} = - \sum_{J,\beta} C_{I,\alpha;J,\beta} u_{J,\beta} \quad (4.86)$$

A solução completa para todos os estados vibracionais é um conjunto de osciladores independentes, cada um com frequência vibracional  $\omega$ , determinado pela equação clássica

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{I,\alpha;J,\beta} - \omega^2 \right| = 0 \quad (4.87)$$

Para cristais, os vetores de deslocamento atômico devem obedecer o teorema de Bloch, as equações da frequência vibracional são classificadas pelos vetores  $\mathbf{q}$  com deslocamentos  $\mathbf{u}_s(\mathbf{T}_n) \equiv \mathbf{R}_s(\mathbf{T}_n) - \mathbf{R}_s^0(\mathbf{T}_n)$  dos  $s$  átomos na célula caracterizada por  $\mathbf{T}_n$ , dado por

$$\mathbf{u}_{s,\mathbf{T}_n} = e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}_n} \mathbf{u}_s(\mathbf{q}) \quad (4.88)$$

Combinar as duas equações anteriores permite desacoplar as equações para diferentes  $\mathbf{q}$ , com frequências  $\omega_{i,\mathbf{q}}$ , com  $i = 1, 3s$ . Essa dependência de  $\mathbf{q}$  gera as chamadas **curvas de dispersão de modos vibracionais**, ou **dispersão de fônon**s, que são a solução do determinante  $3s \times 3s$ :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} C_{s,\alpha;s',\alpha'}(\mathbf{q}) - \omega_{i,\mathbf{q}}^2 \right| = 0 \quad (4.89)$$

onde a matriz reduzida das constantes de força  $C$  para o vetor  $\mathbf{q}$  é dada por

$$C_{s,\alpha;s',\alpha'}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{T}_n} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{T}_n} \mathbf{u}_s(\mathbf{q}) \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{s,\alpha}(0) \partial \mathbf{R}_{s',\alpha'}(\mathbf{T}_n)} = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{s,\alpha}(\mathbf{q}) \partial \mathbf{R}_{s',\alpha'}(\mathbf{q})} \quad (4.90)$$

Como as vibrações são independentes, a quantização é facilmente incluída na forma usual de osciladores harmônicos: **fônon**s são estados quantizados para cada oscilador com energia  $\hbar\omega_{i,\mathbf{q}}$ .

Uma abordagem muito popular e acurada para o cálculo da matriz reduzida de constantes de força é a conhecida como **density functional perturbation theory**

**(DFPT)**. Essa abordagem permite calcular de maneira auto-consistente a função de resposta linear à uma perturbação na função de onda e densidade de carga à uma perturbação particular para um conjunto arbitrário de vetores  $\mathbf{q}$  sem a necessidade de utilização de super-células.

#### 4.4.2 Forças via teorema de Hellmann-Feynman

O teorema de Hellmann-Feynman (HF) mostra que a primeira derivada dos autovalores de um Hamiltoniano que depende de um parâmetro  $\lambda$ ,  $\hat{H}_\lambda$  é dada pelo valor esperado da derivada desse Hamiltoniano:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_\lambda \right\rangle \quad (4.91)$$

onde  $\Psi_\lambda$  é uma autofunção de  $\hat{H}_\lambda$  que corresponde ao autovalor  $E_\lambda$ :  $\hat{H}_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda$ .

Na aproximação de Born-Oppenheimer, as coordenadas nucleares agem como parâmetros do Hamiltoniano eletrônico. Então, a força agindo no I-ésimo núcleo no estado eletrônico fundamental é dada por

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{H}_{BO}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right\rangle \quad (4.92)$$

onde  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  é a função de onda do estado fundamental eletrônico. Como o Hamiltoniano BO depende de  $\mathbf{R}$  via a interação elétron-íon, a força no átomo I é dada por

$$\mathbf{F}_I = - \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (4.93)$$

onde  $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  é a densidade de carga correspondente à configuração nuclear  $\mathbf{R}$  e  $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  é o potencial de interação elétron-núcleo

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (4.94)$$

## 4.5 Quantum ESPRESSO

Para o desenvolvimento desse trabalho foi utilizado pacote Quantum ESPRESSO [74, 75], que é um software livre e multi-plataforma que permite o cálculo *ab-initio* de sistemas periódicos. Este pacote é baseado na teoria do funcional da densidade (DFT) e utiliza uma base de ondas planas para expandir as funções de onda de um elétron nas equações de Khon-Sham [61, 62]. O potencial de troca e correlação será tratado utilizando a aproximação de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [70].

As interações de dispersivas foram tratadas de acordo com o modelo DFT-D3 de Grimme et al. [76]. As interações entre os elétrons de valência com os elétrons de caroço e o núcleo foram descritas com o uso de pseudopotenciais do tipo *ultrasoft* [77].

Os parâmetros de precisão dos cálculos DFT: energia do raio de corte da energia cinética, energia do raio de corte da densidade de carga e amostragem de pontos na Zona de Brillouin segundo o critério de Monkhorst-Pack [73] utilizados são de 80 Ry, 800 Ry e 12x12x12, com base nos testes de convergência apresentados no Apêndice A.

No processo de otimização de geometria das células unitárias será realizada a completa relaxação das posições atômicas e parâmetros de célula até que a força total seja menor que  $10^{-5}$  Ry/bohr e a variação da energia total menor que  $10^{-4}$  Ry.

## 4.6 Cálculo de Propriedades

### 4.6.1 Equação de Estado de Murnaghan

O módulo Bulk de um material macroscópico isotrópico é definido à temperatura constante como:

$$B = \Omega_0 \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial \Omega^2} \right]_{\Omega=\Omega_0} \quad (4.95)$$

onde  $\Omega$  é o volume por átomo,  $\Omega_0$  é o volume por átomo no equilíbrio e  $u$  é a energia por átomo. A equação de Murnaghan [78] assume que o módulo Bulk é uma função linear da pressão, na forma:

$$B = B_0 + PB'_0 \quad (4.96)$$

Assim, para  $B'_0 \neq 0$ , podemos escrever

$$E(V) = E_0 + B_0 V_0 \left[ \frac{1}{B'_0(B'_0 - 1)} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{1-B'_0} + \frac{1}{B_0} \frac{V}{V_0} - \frac{1}{B'_0 - 1} \right] \quad (4.97)$$

O módulo Bulk foi obtido através da minimização dos mínimos quadrados, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt implementado na biblioteca SciPy [79] para Python, nos dados de energia em função do volume para compressões hidrostáticas de  $\pm 200$  kbar.

### 4.6.2 Energia Coesiva

A energia coesiva,  $E_c$ , é definida como:

$$E_c = E_{carbon} - \frac{E_{tot}}{n} \quad (4.98)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total da célula unitária,  $E_{carbon}$  é a energia de um átomo de carbono isolado no estado fundamental ( ${}^3P_0$ ) e  $n$  é o número de átomos na célula unitária.

### 4.6.3 Deslocamento químico isotrópico

O tensor de susceptibilidade magnética foi calculado baseado na abordagem Gauge Including Projector Augmented Wave (GIPAW), implementada no código `gipaw.x` [80] para o Quantum ESPRESSO. A blindagem isotrópica,  $\sigma_{iso}$ , foi calculada para cada átomo como a média da diagonal do tensor de blindagem calculado no sistemas de eixo principal.

$$\sigma_{iso} = \frac{(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})}{3} \quad (4.99)$$

Os deslocamentos químicos isotrópicos ( $\delta_{iso}$ ) foram calculados seguindo a abordagem de apresentada por Marques, d'Avezac e Mauri[81], subtraindo o  $\sigma_{iso}$  da blindagem isotrópica do  ${}^{13}\text{C}$  calculada para o benzeno (40.6 ppm baseado na estrutura em equilíbrio),  $\sigma_{iso}^{benzene}$ , e adicionado o valor do deslocamento químico isotrópico experimental do benzeno relativo ao tetrametilsilano (TMS) ( $\delta_{benzene}^{TMS} = 126.9$  ppm [82]) para gerar o  $\delta_{iso}^{TMS}$ :

$$\delta_{iso}^{TMS} = -(\sigma_{iso} - \sigma_{iso}^{benzene}) + \delta_{benzene}^{TMS} \quad (4.100)$$

### 4.6.4 Dureza de Vicker

A dureza de Vicker de um material policristalino será calculada com base no modelo empírico desenvolvido por Chen et al.[83], dado pela expressão

$$H_v = 2(k^2 G)^{0.585} - 3, \quad k = \frac{G}{B} \quad (4.101)$$

Onde o parâmetro  $k$  é chamado de módulo de Pugh e dado pela razão entre o módulo de cisalhamento ( $G$ ) e o módulo Bulk ( $B$ ) do material.

### 4.6.5 Função de Localização Eletrônica

O grau de deslocalização da densidade eletrônica em um sistema pode ser obtido analisando a Função de Localização Eletrônica (*ELF* - *Electron Localization Function*). [84] Para uma única função de onda mono-determinantal construída a partir de orbitais Kohn-Sham,  $\psi_i$ , a ELF é definida como

$$\chi_{ELF} = \frac{1}{1 + (D/D_h)^2} \quad (4.102)$$

onde

$$D_h = (3/10)(3\pi^2)^{5/3}\rho^{5/3}, \quad D = (1/2) \sum_i |\nabla \psi_i|^2 - (1/8) \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} \quad (4.103)$$

com  $\rho \equiv \rho(\vec{r})$  sendo a densidade eletrônica.  $D$  é o excesso de densidade de energia cinética local devido à repulsão de Pauli e  $D_h$  é a densidade de energia cinética de Thomas-Fermi. Os valores numéricos de  $\chi_{ELF}$  são convenientemente normalizados para um valor entre 0 e 1. Um valor de  $\chi_{ELF} = 1$  representa a localização máxima da densidade de carga,  $\chi_{ELF} = 0,5$  representa um gás uniforme de elétrons, *i.e.* máxima deslocalização da densidade eletrônica, e  $\chi_{ELF} = 0$  representa a inexistência de densidade de carga. Tipicamente, a existência de iso-superfícies com valores altos de localização da densidade eletrônica, em geral  $\chi_{ELF} > 0,7$ , significa uma ligação localizada.

#### 4.6.6 Adsorção de gases

As simulações de adsorção de gases foram feitas utilizando Monte Carlo Grand Canonônico utilizando o software RASPA [85]. Um potencial de Lennard-Jones foi utilizado para tratar as interações do tipo vander Waals, com os parâmetros para as moléculas adsorvidas ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $O_2$ ) sendo obtidos do campo de forças TraPPE [86] e para o adsorvente obtidas do campo de forças Universal [87]. Todas as simulações foram feitas com  $10^5$  ciclos de iniciação e  $10^5$  ciclos de produção em uma super-célula 6x6x3.

### 4.7 Outras Informações

Todas as figuras do presente trabalho, exceto a Figura 1, foram geradas pelo próprio autor utilizando a biblioteca matplotlib para Python 3 [88], os software de visualização de estruturas VESTA [89], XCrysDen [90] e Mercury [91] e o Microsoft PowerPoint.

## Parte III

### Resultados & Discussão



# 5 VALIDAÇÃO DOS CÁLCULOS

## 5.1 Introdução

O carbono se apresenta de maneira natural principalmente na forma de grafite e diamante. Apesar de essas serem as formas alotrópicas do carbono mais abundantes na natureza, não são as únicas existentes. Atualmente já foram observadas 11 formas alotrópicas deste elemento<sup>1</sup>, sendo que todas exceto grafite e diamante somente foram observadas experimentalmente nos últimos 50 anos.

Neste capítulo Diamante, Grafite e Lonsdaleite serão apresentados, explorando um pouco de sua história, aplicações industriais e aspectos estruturais. Os dados experimentais medidos para diversas propriedades diferentes serão comparados com valores calculados com diferentes funcionais, com o intuito de comparar, calibrar e determinar a melhor metodologia para fazer cálculos de novas estruturas propostas.

## 5.2 Diamante

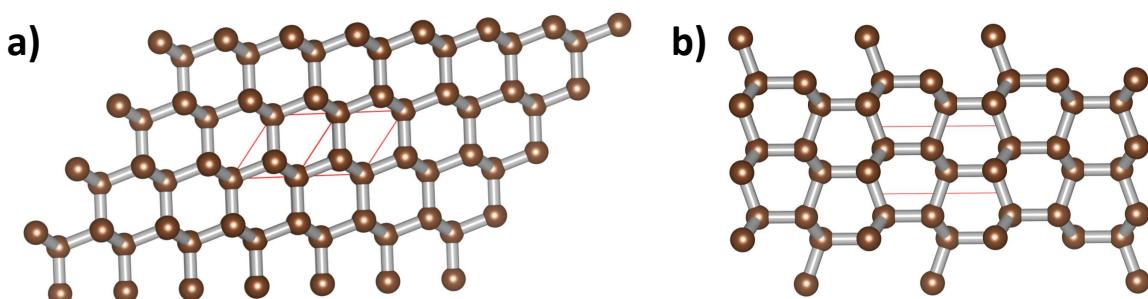


Figura 11 – Estrutura do a) Diamante e b) Lonsdaleite com suas respectivas células primitivas em vermelho

O diamante é um sólido covalente com estrutura cúbica de face centrada formado somente por átomos de carbono com hibridação  $sp^3$ . Ele apresenta a maior dureza e condutividade térmica dentre os materiais minerais naturais, propriedades que são o principal foco de suas diversas aplicações comerciais. Além disso, devido a sua alta capacidade de dispersão de luz, alto índice de refração, por ser quimicamente inerte e sua alta raridade, com concentração média de partes por bilhão no manto terrestre [92], os diamantes também são amplamente utilizados como adereços e joias. O diamante é uma fase metaestável à temperatura e pressão ambiente, sendo a fase termodinamicamente

<sup>1</sup> Grafite, Diamante, Lonsdaleite, Grafeno, Nanotubos, Fullerenos, Schwarzitas, Carbina, T-Carbon, Q-Carbon, Cyclo[18]carbon

Tabela 1 – Comparação entre valores experimentais e calculados com diferentes funcionais para a célula primitiva do diamante.

	$a$ (Å)	$\rho$ (cm <sup>3</sup> /g)	d(C-C) (Å)	<b>B</b> (GPa)	E. Coeh. (eV/átomo)	Band Gap (eV)	Freq. (cm <sup>-1</sup> )
Experimental	3.567 <sup>[94]</sup>	3.523 <sup>[94]</sup>	1.544 <sup>[94]</sup>	442 <sup>[95]</sup>	7.58 <sup>[96]</sup>	5.47 <sup>[96]</sup>	1332 <sup>[97]</sup>
LDA	3.534	3.616	1.530	465.3	8.98	4.19	1321
LDA-D2	3.525	3.641	1.527	471.3	9.19	4.21	1337
GGA-PBE	3.571	3.504	1.546	432.9	7.65	4.18	1290
GGA-PBE-D2	3.562	3.529	1.543	440.8	7.86	4.19	1307
GGA-PBE-D3	3.565	3.521	1.544	435.3	7.74	4.19	1297
GGA-PBESol	3.555	3.552	1.539	449.7	8.32	4.08	1307
GGA-PBESol-D2	3.547	3.576	1.536	449.7	8.45	4.10	1321
GGA-PBESol-D3	3.552	3.562	1.538	451.1	8.30	4.09	1309
GGA-BLYP	3.599	3.422	1.559	402.0	6.58	4.46	1296
GGA-BLYP-D2	3.590	3.447	1.555	441.2	6.79	4.41	1276
GGA-BLYP-D3	3.588	3.454	1.554	409.4	6.75	4.41	1271
GGA-PW91	3.571	3.503	1.547	430.3	7.49	4.19	1289
GGA-PW91-D2	3.563	3.528	1.543	438.1	7.70	4.21	1306
B3LYP	3.567 <sup>a</sup>					5.97	
HSE	3.567 <sup>a</sup>					5.39	

<sup>a</sup>Foram utilizados os valores experimentais para o cálculo com funcionais híbridos.

mais estável do carbono somente acima de 60 kbar [93]. Devido a isso, sua formação natural ocorre somente em regiões com profundidade maior que 150 km, onde há pressão e temperatura suficiente para que sua estrutura seja termodinamicamente estável e sua formação ocorra em taxas apreciáveis.

Devido às suas excelentes propriedades e estrutura relativamente simples o diamante é um sólido extremamente estudado e com uma ampla gama de dados experimentais disponíveis, o que faz dessa estrutura um modelo de sólido covalente 3D excelente para calibrar e validar cálculos teóricos.

A Tabela 1 apresenta uma comparação dos valores calculados com diferentes funcionais para diversas propriedades com seus respectivos valores experimentais. As discrepâncias relativas percentuais entre os dados experimentais e os teóricos são apresentados na Figura 12.

As discrepâncias relativas percentuais apresentadas para o parâmetro de célula ( $a$ ) foram menores que 0.5% para os funcionais GGA-PBE, GGA-PBESol GGA-PW91 e na casa dos 1% para os funcionais LDA, GGA-BLYP. A inclusão de correções de forças de dispersão não causa grande influência, o que já era esperado uma vez que a estrutura do diamante não apresenta interações dispersivas apreciáveis. Densidade, comprimento das ligações (d(C-C)) e módulo Bulk apresentaram um comportamento similar, tendo os

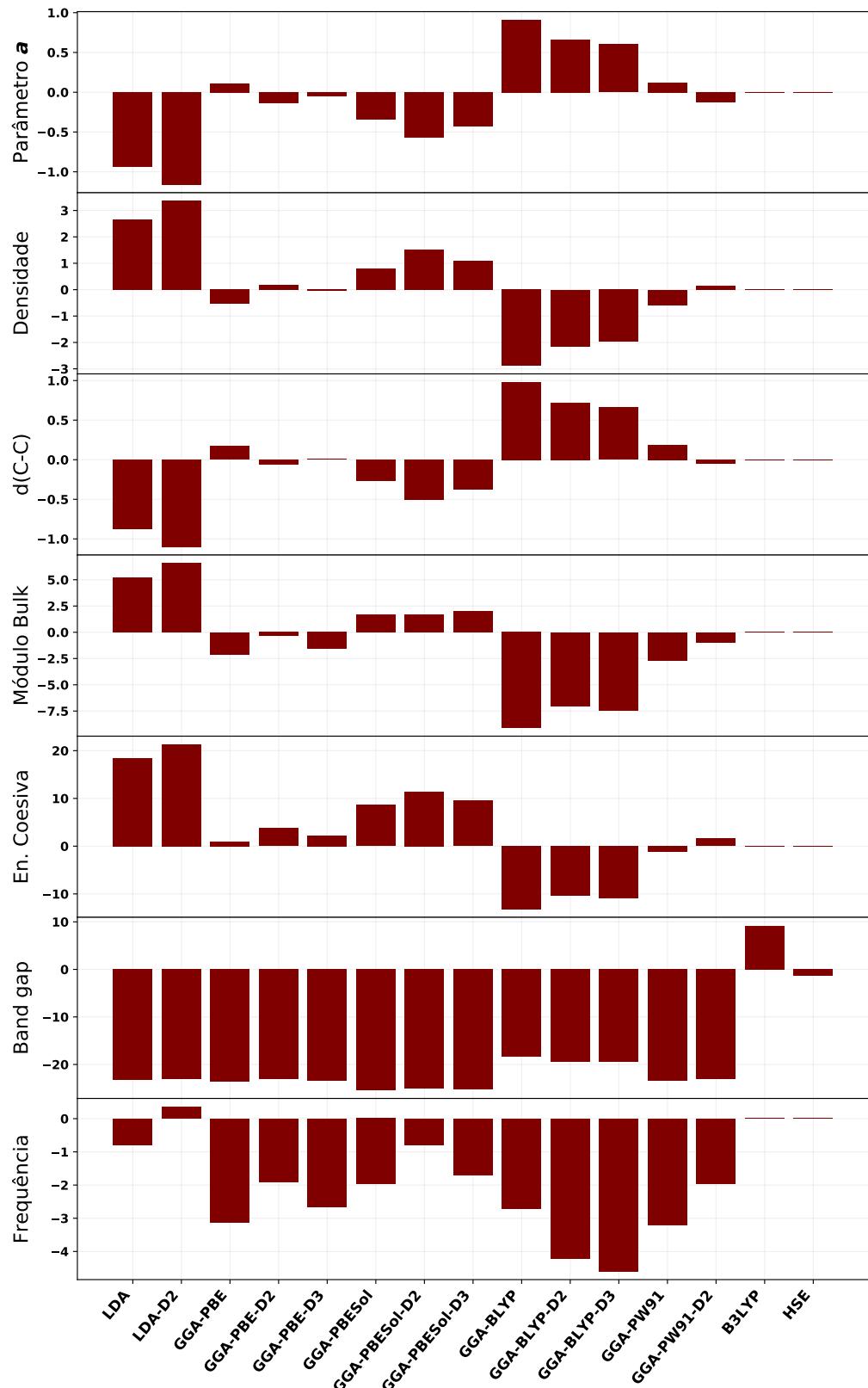


Figura 12 – Discrepância relativa percentual de diversas propriedades do diamante calculadas para vários funcionais.

funcionais GGA-PBE, GGA-PBESol e GGA-PW91 apresentando os melhores resultados.

Para a energia coesiva os funcionais LDA, GGA-PBESol e GGA-BLYP apresentaram diferenças percentuais acima de 10% enquanto os funcionais GGA-PBE e GGA-PW91 apresentaram valores muito próximos do experimental. As discrepâncias relativas apresentadas para o cálculo da frequência vibracional em  $\Gamma$  foram baixas, sendo todas abaixo dos 4%.

Os valores calculados para *band gap* apresentaram diferenças relativas grandes, na casa dos 20% para todos os funcionais, sendo em todos os casos menores do que o observado experimentalmente. Esse comportamento já era esperado, devido ao conhecido problema que funcionais *ab initio* apresentam em predizer energias de estados de Kohn-Sham não ocupados. Para se obter valores de *band gap* mais próximo do experimental para materiais isolantes é comum a utilização de funcionais híbridos, como o B3LYP (Becke, 3 parâmetros, Lee–Yang–Parr) que apresenta três parâmetros ajustados para representar energias de atomização, potenciais de ionização, energias atômicas totais e afinidade de próton; ou HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof), em que o funcional de troca-correlação utiliza uma função de erro sobre o potencial de Coulomb para calcular a porção de troca da energia total. [98] É possível notar que esses funcionais apresentam erros muito menores do que os anteriores, com destaque para o funcional HSE que apresentou discrepância relativa de 1,5%.

### 5.3 Lonsdaleite

Lonsdaleite, também conhecido como diamante hexagonal, é um alótropo de carbono composto somente por átomos  $sp^3$ , com célula unitária hexagonal e grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc que apresenta propriedades muito semelhantes ao diamante. Essa fase foi identificada pela primeira vez em 1967 a partir de fragmentos dos meteoritos Canyon Diablo e Goalpara[99] e foi sintetizada em laboratório sob alta pressão de maneira tanto estática quanto sobe *shock* no mesmo ano [100]. Seu nome é dado em homenagem à Professora Kathleen Lonsdale, cristalógrafa que determinou a estrutura do benzeno em 1929 por difração de raios-X [101] e fez diversas contribuições aos conhecimentos sobre a estrutura do grafite e do diamante.

Alguns trabalhos indicam que esse material pode possuir dureza maior do que a apresentada pelo diamante [102], apesar dessa propriedade nunca ter sido mensurada experimentalmente, e até mesmo que essa fase pode ser um intermediário metainstável da transição do grafite para o diamante [103, 104]. Há, ainda hoje, certa controvérsia sobre a sua real existência como um material discreto, e apesar de diversos dados experimentais existirem Németh et al.[105] sugerem que essa fase na verdade pode ser resultado de defeitos, geminações e falhas de empilhamento do diamante cúbico.

A Figura 13 apresenta as discrepâncias relativas entre os dados experimentais, quando existem, com os valores calculados para o Lonsdaleite, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparaçāo entre valores experimentais e calculados com diferentes funcionais para o Lonsdaleite.

	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Dens. (cm <sup>3</sup> /g)	d1(C-C) (Å)	d2(C-C) (Å)	B (GPa)	E. Coeh. (eV/átomo)	Band Gap. (eV)	Freq. (cm <sup>-1</sup> )
Experimental	2.522 <sup>[106]</sup>	4.119 <sup>[106]</sup>	3.52 <sup>[106]</sup>	1.545 <sup>[106]</sup>	1.543 <sup>[106]</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	1324 <sup>[107]</sup>
LDA	2.485	4.138	3.61	1.549	1.526	465	8.95	3.0	1326
LDA-D2	2.485	4.138	3.61	1.549	1.526	460	8.95	3.0	1331
PBE	2.511	4.179	3.50	1.565	1.542	433	7.63	3.4	1295
PBE-D2	2.504	4.167	3.53	1.561	1.537	437	7.83	3.4	1313
PBE-D3	2.507	4.172	3.51	1.563	1.539	436	7.72	3.4	1302
PBESol	2.500	4.162	3.54	1.558	1.535	450	8.21	3.1	1310
PBESol-D2	2.493	4.149	3.57	1.554	1.531	453	8.42	3.1	1327
PBESol-D3	2.497	4.157	3.55	1.557	1.533	452	8.28	3.1	1315
BLYP	2.531	4.214	3.41	1.580	1.554	402	6.55	3.9	1264
BLYP-D2	2.524	4.202	3.44	1.576	1.549	406	6.76	3.8	1282
BLYP-D3	2.523	4.198	3.45	1.574	1.548	405	6.72	3.8	1277
PW91	2.511	4.181	3.49	1.566	1.542	430	7.46	3.4	1294
PW91-D2	2.504	4.168	3.52	1.562	1.537	434	7.67	3.4	1312
B3LYP	2.485	4.138					5.09		
HSE	2.485	4.138					4.36		

<sup>a</sup>Não existem dados experimentais relatados para essas propriedades.

Os funcionais apresentaram performances similares aos resultados obtidos para o diamante. As discrepâncias relativas dos parâmetros *a* e *c* da célula unitária ficaram em torno de 1 e 2%, respectivamente, tendo os funcionais GGA-PBE, GGA-PBESol e GGA-PW91 apresentado os melhores resultados. A densidade e os comprimentos das ligações seguiram o mesmo padrão. É possível observar que assim como no diamante as correções de energia de dispersão não apresentam uma diferença significativa, uma consequência direta da presença de somente átomos de carbono *sp*<sup>3</sup> nessa estrutura. Assim como para o diamante, o funcional LDA foi o que apresentou melhores resultados para o cálculo da frequência vibracional. Entretanto, os funcionais GGA-PBE GGA-PBESol também apresentaram excelentes resultados.

Devido à escassez de dados experimentais, somente dados derivados da estrutura de raios-X, como parâmetros de célula e comprimentos de ligação, e dados derivados de espectroscopia Ramam, como frequência, foram utilizados para comparação. Não obstante, os valores de propriedades como módulo Bulk, energia coesiva e *band gap* também são apresentados na Tabela 2, de modo que possa ser feita uma comparação relativa com outros alótropos caso seja de interesse futuro.

## 5.4 Grafite

Nomeado pelo geólogo alemão Abraham Gottlob Werner em 1789 [108], o grafite é encontrado naturalmente na forma de um mineral cinza com aspecto metálico, sendo o alótropo termodinamicamente estável do carbono à temperatura e pressão ambientes. Ele pode existir em duas formas cristalinas: hexagonal ( $\alpha$ ) ou romboédrica ( $\beta$ ). Ambas as formas

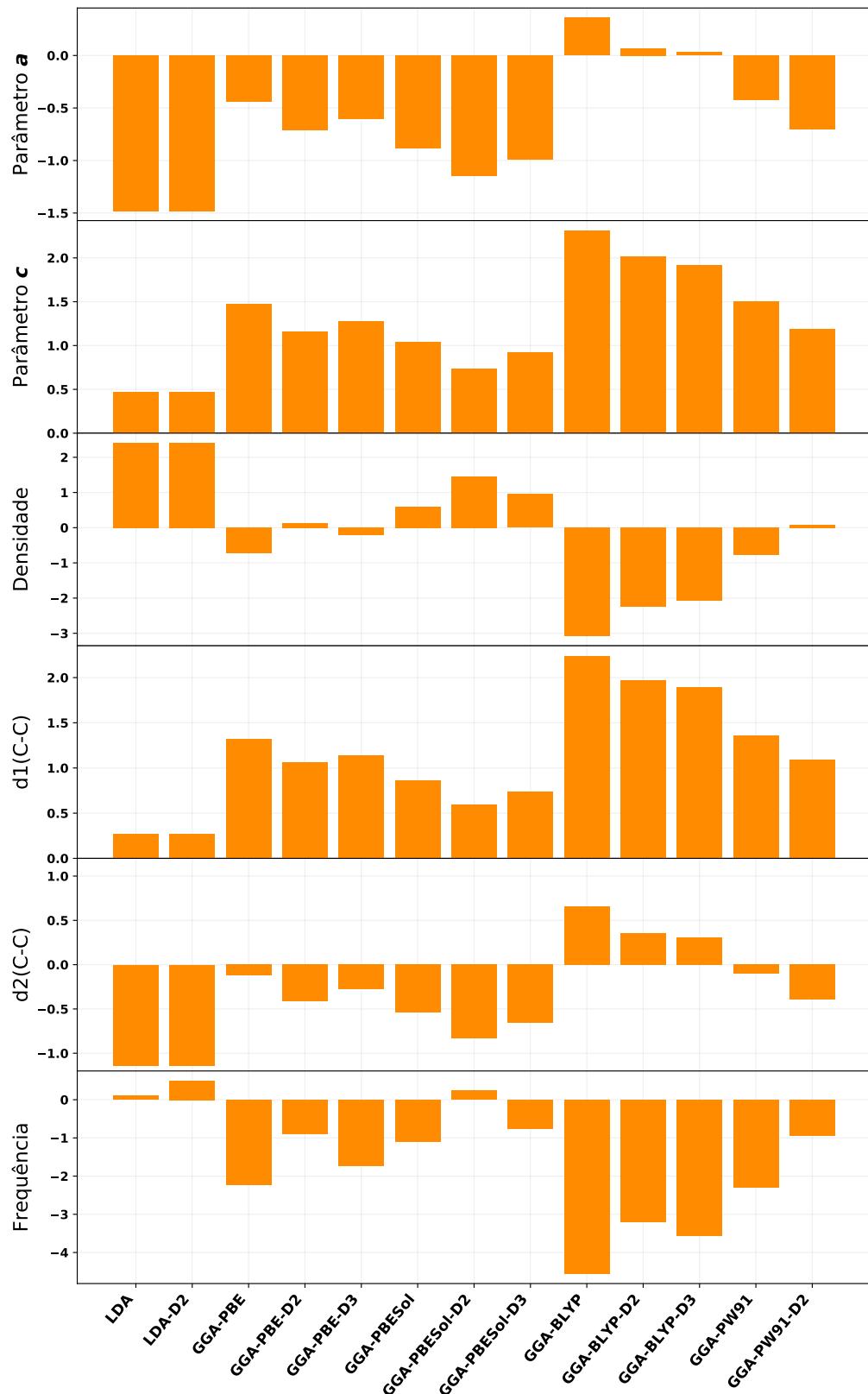


Figura 13 – Discrepância relativa percentual de diversas propriedades do diamante calculadas para vários funcionais.

são constituídas por camadas de átomos de carbono apresentando hibridação  $sp^2$  ligados covalentemente por ligações  $\sigma$  e  $\pi$  entre si com distância de aproximadamente 1,42 Å, em uma rede hexagonal. Como todas as ligações covalentes estão no mesmo plano, a interação entre as camadas se dá por ligações do tipo van der Waals. A forma hexagonal, também conhecida como forma alfa, é formada por um empilhamento eclipsado AB (Figura 14-c)) com uma distância interplanar de 3.35 Å. A forma romboédrica, também conhecida como forma beta, é bastante similar à forma hexagonal, entretanto o empilhamento das folhas segue um padrão eclipsado ABC, como mostrado na Figura 14-c). O grafite natural é uma mistura de ambas as formas, sendo em geral formada majoritariamente de grafite hexagonal.[109]

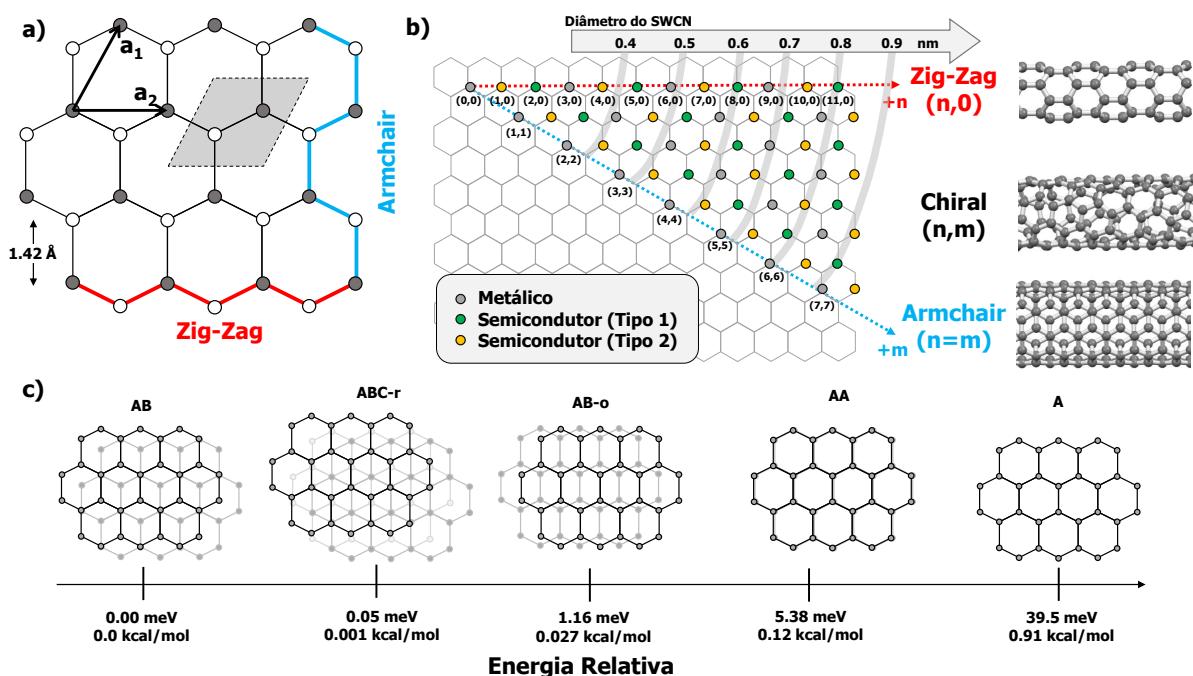


Figura 14 – **a)** Representação da rede hexagonal do grafeno; **b)** Representação das direções principais de formação de nanotubos; **c)** Possíveis empilhamentos do grafite e suas energias relativas calculadas em nível DFT-PBE-D3.

A Figura 15 resume os dados da Tabela 3, representando as discrepâncias relativas entre os valores calculados para os diferentes funcionais e os respectivos valores experimentais. Todos os resultados são relativos à forma alfa. Observando esses resultados é possível notar alguns padrões interessantes.

O cálculo do parâmetro  $a$  da célula unitária mostra que todos os funcionais apresentam bons resultados, tendo o funcional LDA subestimado o valor e os funcionais GGA superestimado os valores. Para o parâmetro  $c$  é possível observar que para os funcionais GGA-PBE, GGA-BLYP e GGA-PW91 a correção de Grimme é extremamente importante, pois quando não é utilizada as discrepâncias relativas ficam na casa dos 20%. Quando a correção de Grimme é utilizada os valores chegam muito mais próximos do

Tabela 3 – Comparação entre valores experimentais e calculados com diferentes funcionais para grafite AB.

	a (Å)	c (Å)	Dens. (cm <sup>3</sup> /g)	d(C-C) (Å)	B (GPa)	E. Coh. (eV/átomo)	E. Exfol. (meV/átomo)
Experimental	2.456 <sup>[110]</sup>	6.696 <sup>[110]</sup>	2.281 <sup>[110]</sup>	1.418 <sup>[110]</sup>	286 <sup>[111]</sup>	7.75 <sup>[96]</sup>	22.8 <sup>[112]</sup>
LDA	2.446	6.618	2.327	1.412	292.79	8.97	30.92
LDA-D2	2.441	5.956	2.596	1.409	328.56	9.11	119.72
GGA-PBE	2.465	8.069	1.878	1.423	228.46	7.79	2.03
GGA-PBE-D2	2.461	6.419	2.369	1.421	287.01	7.90	59.50
GGA-PBE-D3	2.465	7.000	2.166	1.413	272.44	7.86	41.26
GGA-PBESol	2.459	7.162	2.126	1.420	263.07	8.25	5.85
GGA-PBESol-D2	2.455	6.100	2.506	1.417	311.32	8.39	84.98
GGA-PBESol-D3	2.459	6.645	2.292	1.420	291.73	8.32	41.21
GGA-BLYP	2.474	9.163	1.643	1.428	- 184.08	6.89	-3.90
GGA-BLYP-D2	2.469	6.749	2.239	1.426	262.42	6.98	33.34
GGA-BLYP-D3	2.471	6.703	2.252	1.426	284.09	7.02	57.00
GGA-PW91	2.465	8.675	1.748	1.423	212.41	7.64	1.89
GGA-PW91-D2	2.460	6.357	2.395	1.420	289.37	7.74	54.68

experimental, tendo a versão D3 apresentado melhores resultados do que a versão D2 em todos os casos. Curiosamente o funcional LDA foi extremamente bem sucedido sem correção de Grimme, apresentando discrepância relativa de -1.17%, valor que aumenta para -11.05% quando a correção de Grimme D2 é utilizada.

Os valores de comprimento de ligação seguiram o mesmo padrão dos resultados para o parâmetro  $a$ , uma vez que são diretamente correlacionados. Os resultados para a densidade seguem o mesmo padrão dos resultados para o parâmetro  $c$ , pois como os valores do parâmetro  $a$  são muito próximos do valor experimental, a principal fonte de variação da densidade é o parâmetro  $c$ . Os resultados para o cálculo do módulo de Bulk seguiram o mesmo padrão da densidade e do parâmetro  $c$ .

Para a energia coesiva, podemos observar que o erro do funcional LDA é consideravelmente grande, ficando na casa dos 20%. O funcional GGA-PBESol apresentou um resultado intermediário, com discrepâncias relativas na casa dos 10%, seguido pelos funcionais GGA-PBE, GGA-BLYP e GGA-PW91, respectivamente. É interessante ressaltar que o único funcional que apresentou energia coesiva menor que o valor experimental foi o funcional BLYP.

Para a energia de exfoliação é possível observar que curiosamente o funcional LDA apresentou um ótimo resultado sem correção de Grimme, tendo este piorado muito quando a correção é utilizada. Notadamente os melhores resultados dentre os funcionais GGA forma apresentados por PBE-D3, PBESol-D3 e BLYP-D2. É interessante destacar que o funcional GGA-BLYP apresentou uma energia de exfoliação negativa, indicando que sem correções de Grimme esse funcional falha em prever que o grafite como sólido é mais estável do que com suas folhas separadas (grafeno).

Como o funcional GGA-PBE-D3 foi o que apresentou, na média, os resultados

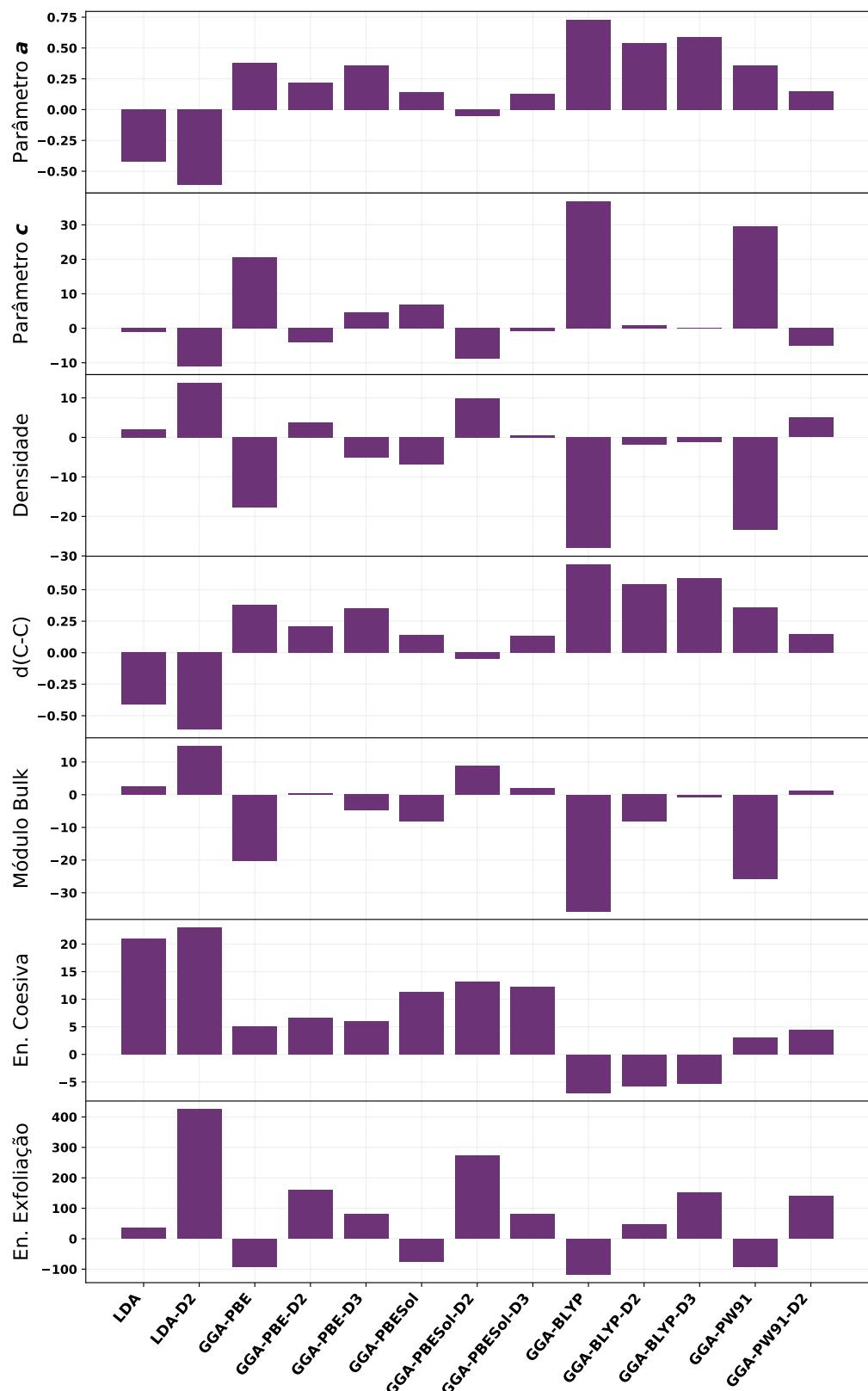


Figura 15 – Discrepância relativa percentual de diversas propriedades do grafite calculadas para vários funcionais.

mais consistentes como os dados experimentais ele foi utilizado para calcular os valores de energias relativas das diferentes fases cristalinas do grafite como apresentados na Figura 14. Diferença energética entre as fases  $\alpha$  e  $\beta$  do grafite calculadas nesse nível é de 0.12 kcal/mol, valor muito próximo do experimental de  $0.14 \pm 0.04$  kcal/mol [96]. Esse resultado mostra que é possível, nesse nível de cálculo, prever a estabilidade relativa entre diferentes fases de um alótropo de carbono tanto de maneira qualitativa, prevendo que a fase  $\alpha$  é mais estável que a  $\beta$ , quando de maneira quantitativa prevendo um valor muito próximo do experimental.

## 5.5 Conclusões

Neste capítulo foi explorado o desempenho de diversos funcionais para predizer as propriedades dos alótropos de carbono mais conhecidos. Foi possível observar que, em geral, os funcionais GGA apresentaram performance melhor do que o funcional LDA. Dentre os funcionais GGA, o funcional PBE foi o que apresentou resultados mais consistentes para todas as propriedades.

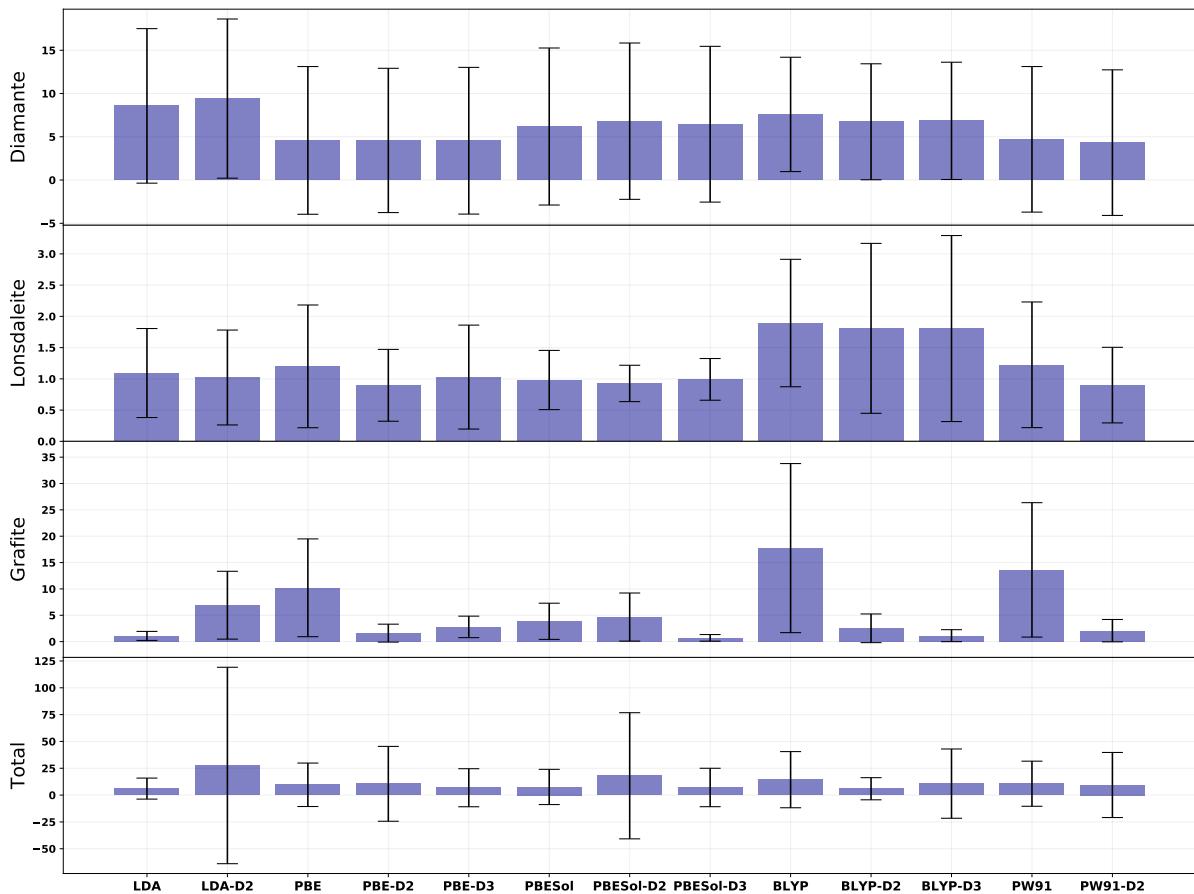


Figura 16 – Discrepância relativa percentual média para os três alótropos estudados e a média global.

Além disso, é possível notar que para o grafite, que apresenta interações do tipo van der Waals entre as folhas, a correção de Grimme é extremamente importante para que se tenha uma estrutura minimamente compatível com os dados experimentais. Curiosamente, entretanto, para o funcional LDA essa correção não foi necessária. Dessa forma, foi escolhido o funcional GGA-PBE-D3 para estudar novas estruturas alotrópicas hipotéticas.

A Figura 16 apresenta de maneira concisa a média das discrepâncias relativas, e seus respectivos desvios padrões, para os três alotropos de carbono estudados bem como a média geral para todas as propriedades.



# 6 NOVOS ALÓTROPOS DE CARBONO

## 6.1 Spiro-Carbon

Em um trabalho desenvolvido pelo nosso grupo anteriormente ao desenvolvimento desta dissertação, foi explorada a existência de uma nova família de alótropos de carbono, denominada *n*-diamantinos, sendo relatada em artigo publicado em 2018 [51]. Esta família descreve uma generalização do conceito de formação de novas estruturas de carbono através da inserção de *n* derivados de acetileno entre os átomos de carbono.

Se considerarmos que um dos membros desta família, o 1-diamantino que também é relatado na literatura como Y-Carbon [49], poderia sofrer um rearranjo entre as ligações triplas vicinais (com mostrado na Figura 17), o resultado seria a formação de dois anéis de três membros perpendiculares compartilhando um átomo de carbono entre si, um motivo estrutural conhecido como *spiro*. Esse motivo estrutural resultante estaria conectado por ligações químicas formando uma estrutura periódica.

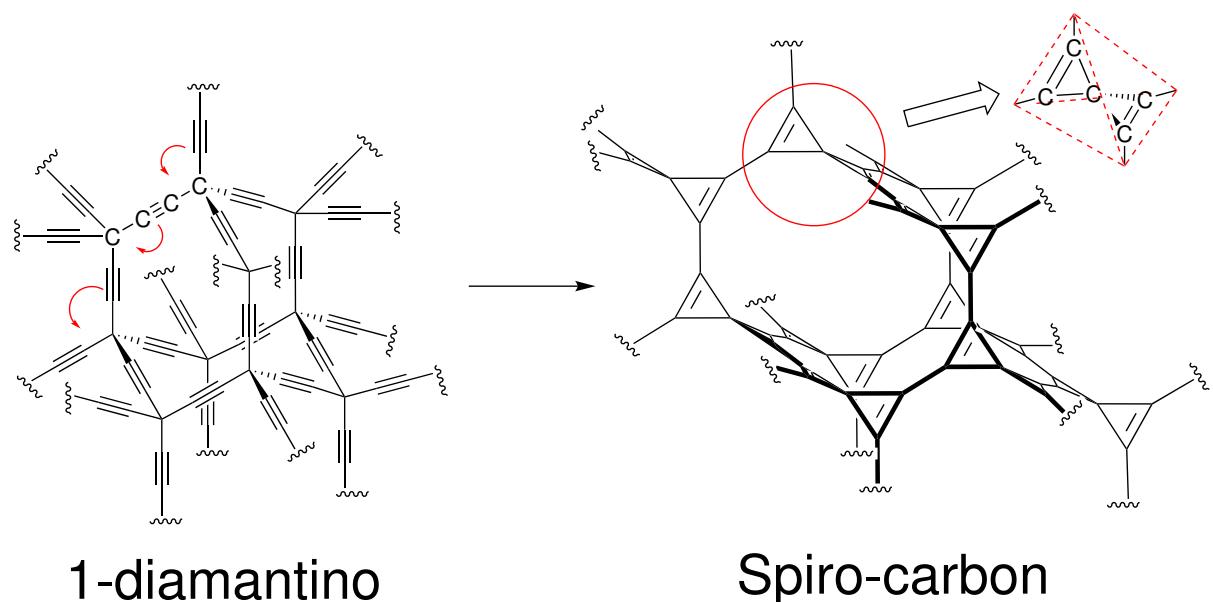


Figura 17 – Rearranjo das cadeias geminais do 1-diamantino para formar um novo alótropo de carbono com o motivo estrutural *spiro*.

A síntese composto molecular que apresenta o motivo estrutural que forma esta estrutura, o spiropentadieno, já foi relatada na literatura em 1991 por Billups e Haley<sup>1</sup>[113]. Além disso, algumas variações estruturais dessa molécula já apresentaram propriedades interessantes. Ela já foi explorada, por exemplo, para propor um hidrocarboneto que

<sup>1</sup> A estrutura desta molécula é apresentada em mais detalhes no Apêndice seção A.3

poderia violar o paradigma químico de mais de 150 anos de que um átomo de carbono tetravalente e tetra-coordenado deve assumir um arranjo estrutural tetraédrico [114].

No spiropentadieno neutro, dois anéis de três membros estão ortogonais entre si, o que faz dessa molécula uma espécie tetraedro esticado. Dessa forma, poderíamos ligar esses tetraedros de uma maneira análoga à ligação dos átomos de carbono no diamante, gerando assim a estrutura de um novo alótropo de carbono.

### 6.1.1 Estrutura

A estrutura desse novo alótropo de carbono, denominada de Spiro-Carbon, contém 10 átomos em uma célula unitária primitiva tetragonal de corpo centrado, apresentando grupo espacial  $I4_1/AMD$  (#141) e grupo pontual  $D_{4h}$ . A geometria resultante da otimização estrutural apresenta os parâmetros de célula  $a = b = 5.122 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.126 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , apresentando densidade de  $1.16 \text{ g/cm}^3$ . Representações da célula unitária vista por pelos diferentes vetores de célula são mostradas na Figura 18

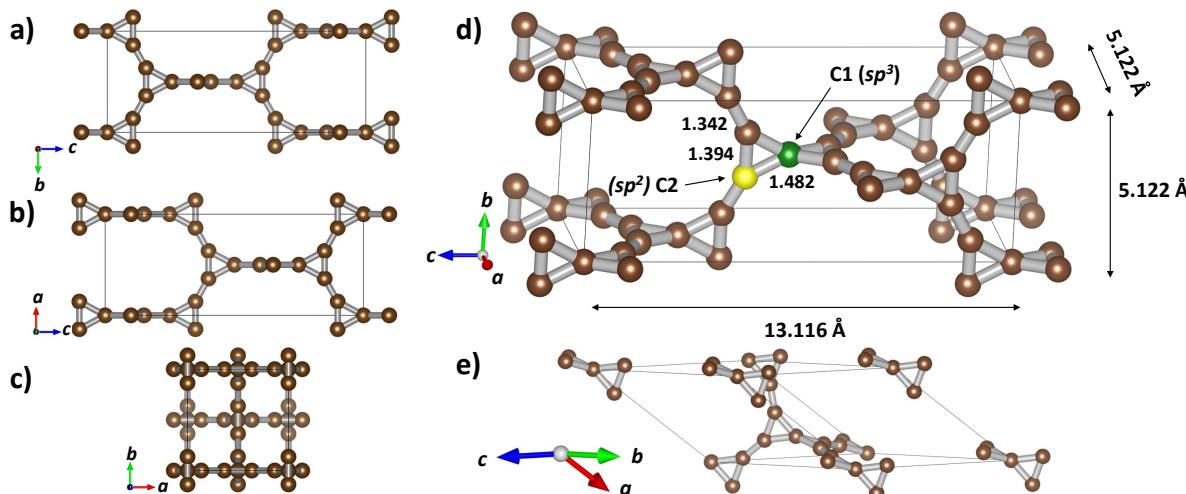


Figura 18 – Representação atômica da estrutura tetragonal do Spiro-Carbon ao longo dos eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  (a) - (c)). d) Representação atômica da estrutura tetragonal do Spiro-Carbon. Por simplicidade é mostrado a célula tetragonal simples, contendo duas fórmulas unitárias por cela. Essa simplificação ajuda no entendimento da estrutura de forma mais intuitiva. e) célula primitiva tetragonal de corpo centrado.

Baseado nos elementos de simetria apresentados pelo Spiro-Carbon, os dois átomos não equivalentes ocupam as posições de Wyckoff  $4a$  e  $16h$ , estando **C1** (destacado em verde) no sítio  $4a$  com coordenadas fracionárias  $(0, 0, 0)$  e **C2** (destacado em amarelo) no sítio  $16h$ , com coordenadas fracionárias  $(0.00000, 0.13609, 0.09971)$ . Analisando a estrutura otimizada é possível distinguir três diferentes tipos de ligação, como representado na Figura 18-d): i) As ligações conectando o carbono  $sp^3$  central aos seus vizinhos (**C1-C2**), com comprimento de  $1.482 \text{ \AA}$ , similar às ligações equivalentes na estrutura de seu

análogo molecular spiropentadieno<sup>2</sup> (que apresenta 1.483 Å) e apresentando comprimento compatível com ligações C-C simples; *ii*) as ligações entre os átomos de carbono *sp*<sup>2</sup> (C2-C2) com comprimento de ligação de 1.394 Å, consideravelmente maior do que a ligação correspondente no spiropentadieno (1.31 Å) e apresentando um caráter intermediário entre ligações simples e duplas, algo típico de ligações duplas conjugadas [115]; *iii*) as ligações que conectam os motivos estruturais spiro para formar a estrutura polimérica (C2=C2), com comprimento de ligação de 1.342 Å, característico de ligações duplas C=C [116, 115].

Os ângulos entre os anéis de três membros na porção *spiro* são de 90°, mesmo de seu análogo molecular. Os ângulos internos são 62° (C1-C2-C2 e C2-C2-C1) e 56° (C2-C1-C2), levemente diferentes dos apresentados pelo análogo molecular, 63.6° e 52.8° respectivamente. Essa pequena diferença pode ser explicada pelo aumento do comprimentos das ligações endo-anulares (C2-C2), decorrente da formação da estrutura periódica, de forma a aliviar a tensão anular.

Essa modificação nos comprimentos e ângulos de ligação na porção *spiro*, que resulta da formação da ligação dupla exo-anular em vez da endo-anular como no composto molecular, contribui para uma redução da tensão de anel nesta porção da estrutura e promove um aumento da estabilidade estrutural da forma cristalina. Além disso, essa modificação no perfil das ligações químicas pode gerar consequências interessantes na estrutura eletrônica desse novo alótropo de carbono, como será explorado posteriormente.

Uma forma interessante de visualizar a estrutura do Spiro-Carbon é imaginar esse alótropo como sendo um arranjo perpendicular de fios condutores de *cis*-(poli)acetileno "unidos" por átomos de carbono *sp*<sup>3</sup>, como apresentado na Figura 19.

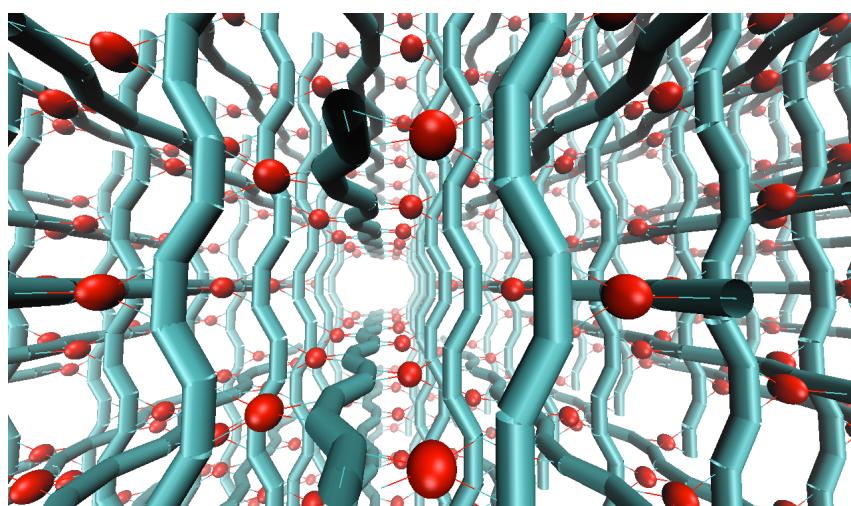


Figura 19 – Representação esquemática do Spiro-Carbon, destacando seu caráter análogo a fios condutores de *cis*-(poli)acetileno "unidos" por átomos de carbono *sp*<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Os cálculos para a molécula spiropentadieno são apresentadas no seção A.3

### 6.1.2 Estabilidade Relativa e Propriedades Mecânicas

Para investigar a estabilidade relativa da nova estrutura proposta, foi calculada a dispersão de fôons ao longo de um caminho entre pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin [117]. Como pode ser observado na Figura 20-a), nenhuma frequência imaginária foi encontrada, confirmando que a estrutura do Spiro-Carbon corresponde a um mínimo na superfície de energia potencial.

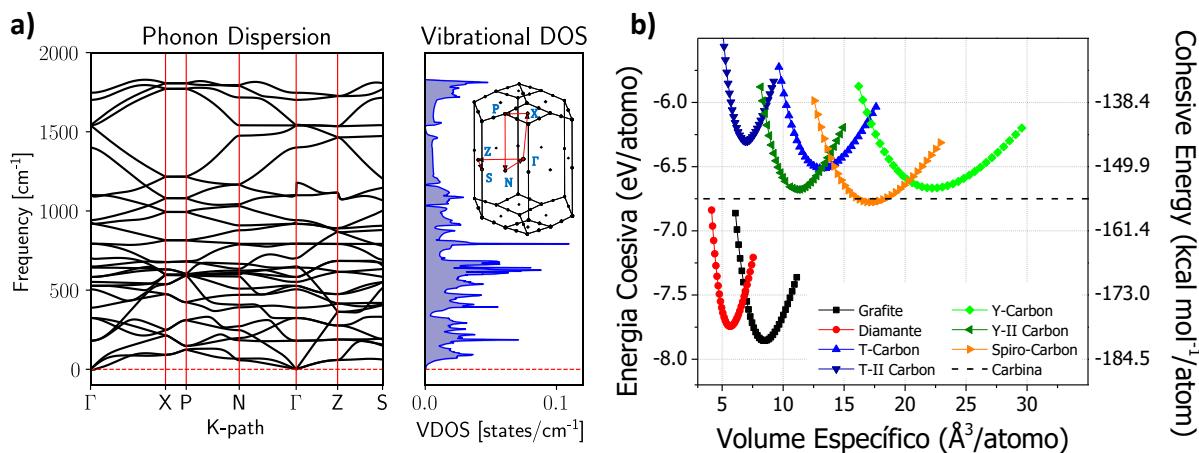


Figura 20 – a) Gráfico da dispersão de fôons ao longo de alguns pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin e a correspondente densidade de estados vibracionais (VDOS). Inserção: Caminho através dos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin. b) Energia coesiva por átomo em função do volume ( $E_c(V)$ ) por átomo para diferentes alótropos de carbono. do Spiro-Carbon

Para aprofundar o entendimento sobre a estabilidade termodinâmica relativa do Spiro-Carbon, a Figura 20-b) mostra a variação da energia coesiva em função do volume (ambos por átomo) para diferentes alótropos de carbono. Como esperado, a curva  $E_c(V)$  para o Spiro-Carbon apresenta claramente um mínimo correspondente ao estado meta estável desta estrutura com menor energia coesiva do que o grafite e o diamante. Apesar disso, o Spiro-Carbon se mostrou mais estável do que outros alótropos de carbono 3D (exceto, é claro, diamante e grafite), como o 1-diamantino/Y-Carbon [51, 118], por aproximadamente 2.3 kcal/mol (0.1 eV) por átomo e o T-Carbon [37] por aproximadamente 6.1 kcal/mol (0.26 eV), como mostrado na Tabela 4. Esse fato é especialmente encorajador, considerando que recentemente a síntese do T-Carbon foi reportada por Zhang et al.[38], utilizando uma suspensão em metanol de nanotubos de carbono *multi-wall* irradiados com laser pulsado em picosegundos.

Avaliando agora a estabilidade mecânica da nova estrutura proposta, as seis constantes elásticas ( $C_{ij}$  em GPa) foram calculadas e são apresentadas na Tabela 5.

As quatro condições necessárias e suficientes que devem ser satisfeitas, baseadas

Tabela 4 – Módulo das energias relativa e coesiva por átomo para o Spiro-Carbon comparado com diferentes alótropos de carbono.

Estrutura	Energia Relativa		Energia Coesiva	
	eV/átomo	kcal/mol/átomo	eV/átomo	kcal/mol/átomo
Grafite	0.000	0.000	7.856	181.16
Diamante	0.112	2.57	7.744	178.59
Spiro-Carbon	1.079	24.88	6.777	156.29
Carbino	1.106	25.50	6.750	155.67
Y Carbon	1.189	27.41	6.667	153.75
Y-II Carbon	1.177	27.15	6.679	154.01
T Carbon	1.342	30.94	6.514	150.22
T-II Carbon	1.554	35.84	6.302	145.32

Tabela 5 – Constantes elásticas ( $C_{ij}$  in GPa), módulo Bulk (**B**), shear (**G**) e Young (**E**) (em GPa) e razão de Poisson ( $\nu$ ) calculados para o Diamante, T-Carbon, 1-diamantino (Y-Carbon) e Spiro-Carbon

	Diamante Exp. <sup>[95]</sup>	Diamante Calc.	T-Carbon	1-diamantino	Spiro-Carbon
<b>C<sub>11</sub></b>	$1076.4 \pm 0.2$	1106.43	210.98	101.68	277.76
<b>C<sub>33</sub></b>	$1076.4 \pm 0.2$	1106.43	143.75	101.68	308.54
<b>C<sub>44</sub></b>	$577.4 \pm 1.4$	591.34	66.14	13.52	75.04
<b>C<sub>66</sub></b>	$577.4 \pm 1.4$	591.34	66.14	13.52	3.61
<b>C<sub>12</sub></b>	$125.2 \pm 2.3$	153.08	143.75	79.58	3.36
<b>C<sub>13</sub></b>	$125.2 \pm 2.3$	153.08	143.75	79.58	68.88
<b>B</b>	$442.27 \pm 1.53$	470.86	166.62	86.94	123.73
<b>G</b>	$524.68 \pm 0.70$	542.45	50.40	12.47	47.79
<b>E</b>	$1127.98 \pm 1.55$	1175.83	137.30	35.71	121.98
$\nu$	$0.075 \pm 0.048$	0.084	0.362	0.43	0.276

nos critérios de estabilidade de Born [119], para garantir a estabilidade mecânica para uma rede tetragonal são:

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad 2C_{13} < C_{33}(C_{11} + C_{12}),$$

$$C_{44} > 0, \quad C_{66} > 0$$

É possível verificar que todas elas são completamente satisfeitas. Adicionalmente, é pode-se examinar outros critérios que devem ser satisfeitos [120]:

- (1) A matriz **C** é positiva definida <sup>3</sup> ;

<sup>3</sup> Em álgebra linear, uma matriz definida positiva é uma matriz que, em muitos aspectos, é análoga a um número real positivo. A noção é parecida com a de uma forma bilinear simétrica positiva-definida (ou uma forma sesquilinear no caso complexo). A definição adequada de definida positiva não tem

- (2) Todos os autovalores de  $\mathbf{C}$  são positivos;
- (3) Todos os menores principais de  $\mathbf{C}$ <sup>4</sup> são positivos (critério de Sylvester); e
- (4) Um conjunto arbitrário de menores de  $\mathbf{C}$  são positivos.

Todos esses critérios são satisfeitos pelo Spiro-Carbon, dessa forma podemos concluir que essa nova estrutura proposta é mecanicamente estável.

Para caracterizar o comportamento mecânico no regime elástico desta nova estrutura, uma análise tensorial completa da matriz elástica foi conduzida. Os valores médios das principais propriedades mecânicas foram calculadas segundo três diferentes métodos de aproximação e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores médios das principais propriedades mecânicas do Spiro-Carbon.

Aproximação	Módulo	Módulo de	Módulo	Razão de
	Bulk (GPa)	Young (GPa)	Shear (GPa)	Poisson
Voigt	127.37	196.25	78.93	0.24
Reuss	124.06	44.86	15.58	0.44
Hill	125.71	125.98	47.25	0.33

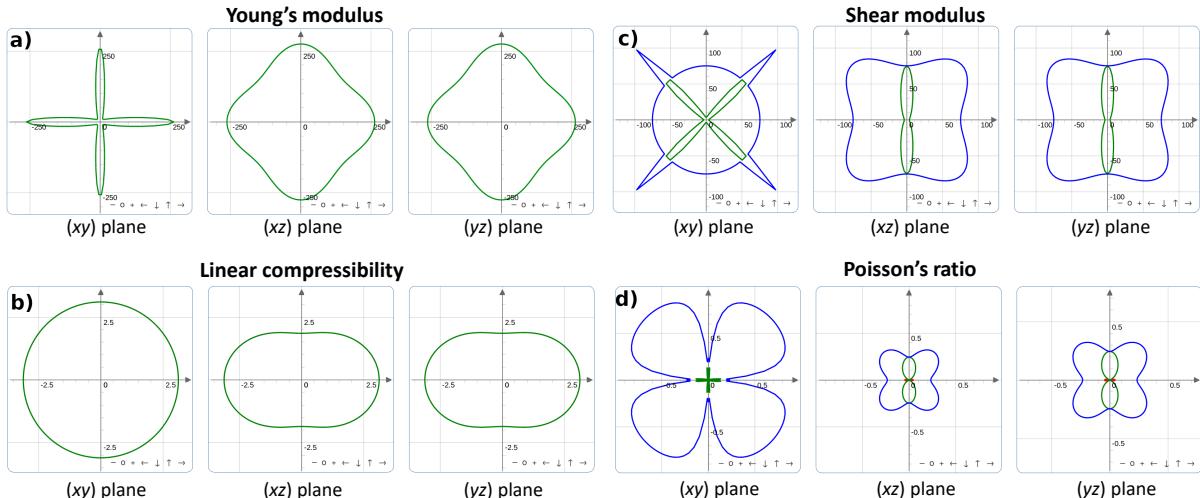


Figura 21 – Dependência espacial do (a) módulo de Young; (b) compressibilidade linear; (c) módulo Shear e (d) razão de Poisson.

A Figura 21 mostra os gráficos da dependência espacial nos planos **xy**, **xz** e **yz** para os módulos de Young (**E**) e shear (**G**), compressibilidade linear ( $\beta$ ) e razão de Poisson ( $\nu$ ).

ambiguidades no caso de matrizes Hermitianas, mas não há consenso na literatura a respeito de como ela deve ser estendida para matrizes não Hermitianas, se é que isso deve ser feito.

<sup>4</sup> determinantes das  $k$  submatrizes da esquerda superior, para  $1 \leq k \leq 6$

A principal característica que podemos destacar é a grande anisotropia no plano **xy** para todas as propriedades, exceto a compressibilidade linear. Essa característica é comum para materiais porosos [121] e pode ser um grande indicativo de que o Spiro-Carbon, quando sintetizado, se apresentará como um material altamente dúctil.

A anisotropia do módulo de Young, caracterizada pela razão  $A_E = E_{\max}/E_{\min}$  é de 19.58. Os valores máximos dessa propriedade coincidem com as direções dos eixos *x*, *y* e *z*, exibindo valor máximo de 274.78 GPa nessas direções. Em todas as outras direções do plano *xy* os valores apresentados são excepcionalmente baixos, possuindo valore mínimo de 14.03 GPa. O módulo de cisalhamento, também conhecido como módulo de rigidez ou módulo de torção, também apresenta a mesma tendência, possuindo alta anisotropia,  $A_G = 29.98$ , mas com seus valores máximos nas direções diagonais aos planos *xy*, *xz* e *yz*. Os valores médios de todas as propriedades calculadas são apresentadas na Tabela 6.

Uma boa maneira de avaliar a dureza que o material policristalino poderia ter é utilizando o modelo empírico de Chen et al.[83]. Utilizando esse modelo, a dureza de Vicker obtida para o Spiro-Carbon é de 4,37 GPa (446 HV)<sup>5</sup> valor muito mais baixo do que o para o diamante (90,9 GPa, 9266 HV) porém acima do apresentado pelo T-Carbon (1,89 GPa, 193 HV). Esse baixo valor de dureza indica que, uma vez sintetizado, esse material irá pertencer à classe de materiais maleáveis, uma característica interessante considerando a demanda crescente pelo desenvolvimento de materiais condutores e maleáveis [122, 123, 124].

### 6.1.3 Propriedades Eletrônicas

Como mencionado anteriormente, a estrutura do Spiro-Carbon se assemelha a um conjunto cadeias de *trans-cisoide-(poli)acetileno* nos eixos *x* e *y* interconectados por átomos de carbono com hibridação  $sp^3$ . Uma vez que a cadeia de *trans-cisoide-(poli)acetileno* isolada é um semi-condutor com *band gap* de aproximadamente 1.3 eV [125], seria razoável imaginar que a estrutura eletrônica do Spiro-Carbon herdasse essa característica. Curiosamente ao analisar o diagrama de bandas, apresentado na Figura 22, é possível observar que o Spiro-Carbon apresenta um caráter eletrônico metálico, devido à interseção entre as bandas de condução e de valência abaixo do nível de Fermi próximo ao ponto Z da zona de Brillouin.

A Figura 23 apresenta a densidade de estados projetada (pDOS) referente a cada átomo que compõe a célula primitiva. É possível observar que o átomo **C2**, com hibridação  $sp^2$  é o único que apresenta contribuição para a densidade de estados próxima do nível de Fermi. Isso pode ser um forte indicativo de que as ligações duplas conjugadas formadas por esses átomos sejam as principais responsáveis pelo caráter metálico deste material.

É apresentado na literatura que a cadeia de *trans-(poli)acetileno* seria condutora

<sup>5</sup> 1 HV = 0.009807 GPa

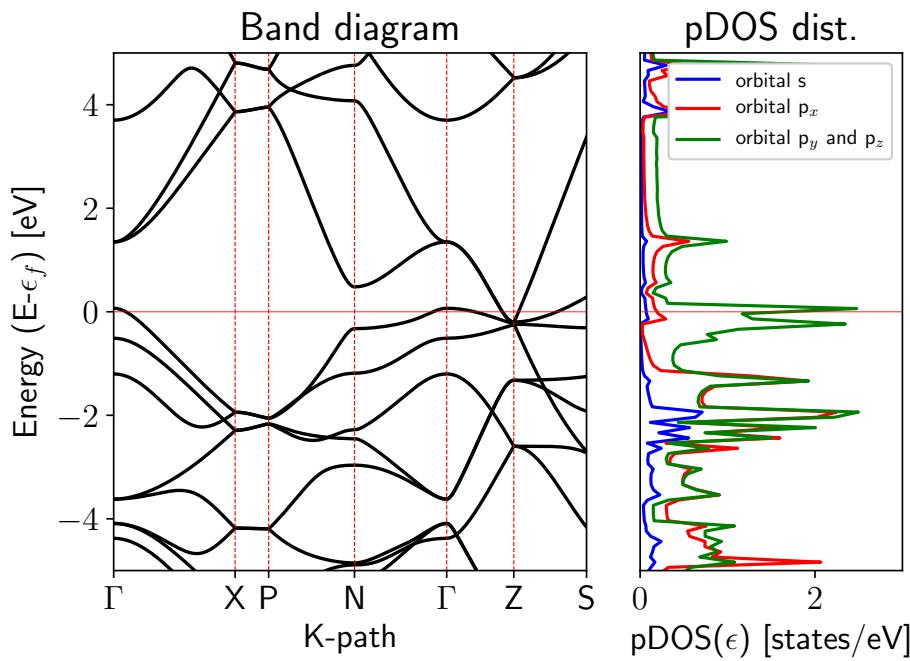


Figura 22 – Dispersão de energia das bandas ao longo dos principais pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (esquerda) e densidade de estados projetada nos orbitais (direita) para o Spiro-Carbon. A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0.

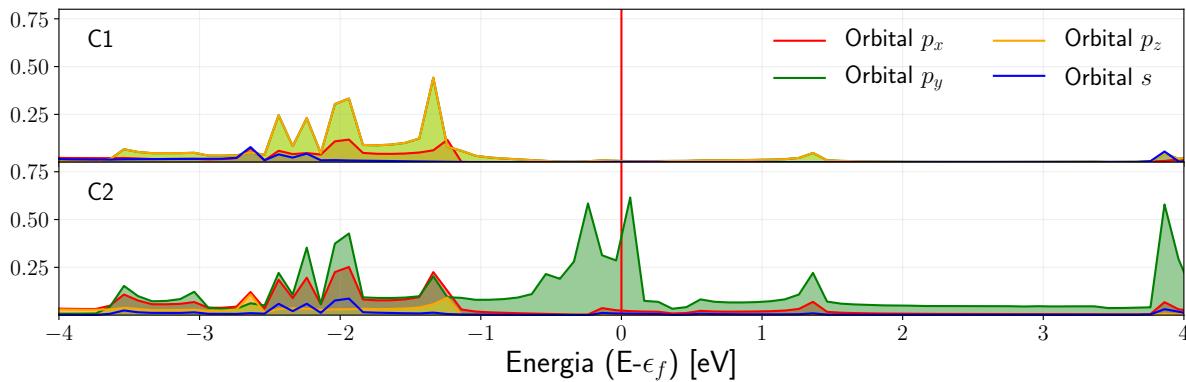


Figura 23 – Densidade de estados projetada para cada átomo da célula primitiva. Em cima para o átomo **C1** e em baixo para o átomo **C2**. A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0.

se todas as ligações entre os átomos de carbono tivessem o mesmo comprimento, de 1,391 Å, gerando assim uma cadeia infinita de ligações  $\pi$  conjugadas. [126, 127] De fato, cálculos feitos no mesmo nível dos apresentados até aqui confirmaram isso (Apêndice A.4 - Figura 44). O caráter semi-condutor das cadeias de *trans*-(poli)acetileno surgem do fato de que, em uma cadeia unidimensional infinita, o estado fundamental duplamente degenerado é instável devido à *instabilidade de Peierls*[128]. Isso faz com que as ligações entre os

átomos de carbono alternem entre simples e duplas, quebrando essa degenerescência e forçando os átomos de carbono a se agruparem em pares. Esse fenômeno, conhecido como **distorção de Peierls**, quebra a simetria translacional e separa os níveis de energia das bandas de valência e condução, convertendo a estrutura em um semi-condutor. [128]

O *cis*-(poli)acetileno apresenta o mesmo fenômeno, entretanto a distorção das ligações pode gerar duas formas: *cis-transoide*-(poli)acetileno e *trans-cisoide*-(poli)acetileno. Essas duas formas apresentam características eletrônicas parecidas, porém com *band gap* diferentes. As formas *cis*-(poli)acetileno e *cis-transoide*-(poli)acetileno apresentam *band gaps* de 0,8 eV, calculados com funcional PBE, enquanto a forma *trans-cisoide*-(poli)acetileno apresenta band gap de 0,3 eV (para mais detalhes ver seção A.4).

Na estrutura do Spiro-Carbon as ligações conectando os átomos C2 apresentam comprimento de ligação de 1.342 Å e 1.394 Å, muito próximo dos apresentados pelo *trans-cisoid*-(poli)acetileno, no qual as ligações correspondentes apresentam comprimentos de 1.377 Å e 1.424 Å. Esses valores estão de acordo com observações experimentais e cálculos teóricos reportados na literatura [129, 130, 127].

A Figura 24 apresenta o diagrama de bandas das estruturas intermediárias entre o *cis*-(poli)acetileno e o Spiro-Carbon. É possível observar que conforme a cadeia lateral aumenta e se aproxima da forma estrutural do Spiro-Carbon, os orbitais  $p_y$  e  $p_z$  começam a apresentar densidades de estados cada vez mais próxima do nível de Fermi, com os orbitais preenchidos "subindo" em energia e os orbitais vazios "descendo" em energia, tendo como caso limite o Spiro-Carbon em que esses orbitais se intersectam.

O caráter metálico da estrutura do Spiro-Carbon pode ser entendido qualitativamente, portanto, da seguinte maneira: se a estrutura fosse composta somente das cadeias de *trans-cisoid*-(poli)acetileno, a estrutura seria um semicondutor. De fato, a diferença de energia entre as bandas de valência e condução em  $\Gamma$  é de 1.28 eV, valor próximo do *band gap* calculado para a cadeia de *trans*-(poli)acetileno isolada. Entretanto, a interconexão entre as cadeias criada pelo átomo de carbono  $sp^3$  gera uma sobreposição das bandas de valência e condução próximo ao ponto Z. Como consequência, bolsões de buracos<sup>6</sup> surgem próximo do topo da banda de valência em  $\Gamma$  e a banda de condução passa a ser populada próximo de Z. Dessa forma, podemos ver o caráter metálico da estrutura do Spiro-Carbon como resultante de uma "*dopagem intrínseca*", ou uma *auto-dopagem*, gerada pela adição do carbono  $sp^3$  na estrutura. Ou seja, parece ser possível dopar um determinado elemento com a adição de átomos do mesmo elemento, deste que este apresente hibridação diferente dos demais átomos na estrutura não dopada.

De fato, as iso-superfícies da (pseudo)-densidade de carga para as bandas que cruzam o nível de Fermi confirmam que essas bandas apresentam um claro caráter de

<sup>6</sup> Quasi-partículas equivalentes ao elétron, porém com carga contrária. Corresponde à abstenção de um elétron de um estado abaixo do nível de Fermi.

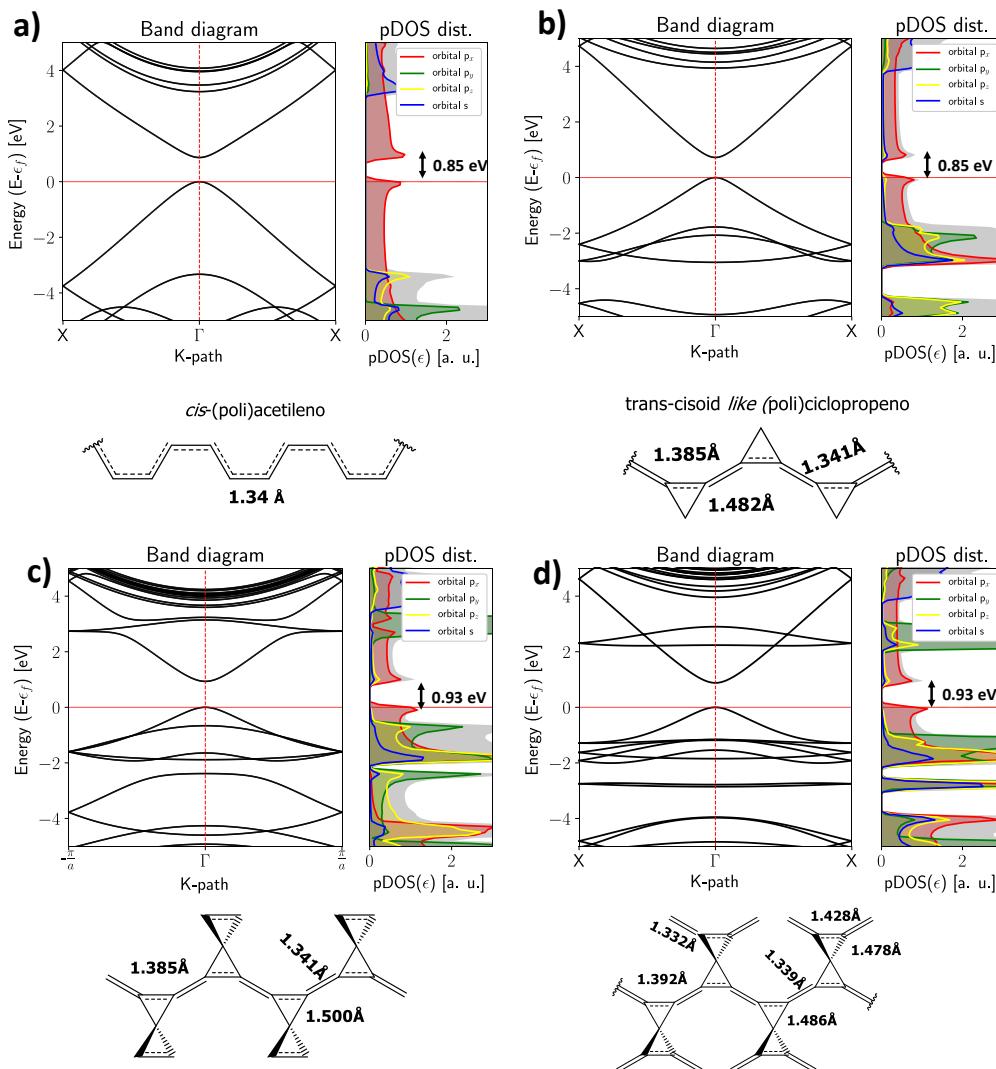


Figura 24 – Diagrama de bandas das estruturas intermediárias entre o *cis*-(poli)acetileno e o Spiro-Carbon

orbitais  $\pi$  conjugados, reforçando a ideia de que essas ligações deslocalizadas são as principais responsáveis pelo caráter eletrônico metálico da estrutura.

Esses grandes picos de densidades de estado, remanescentes do caráter *quasi-1D* das cadeias condutoras, sugere que o Spiro-Carbon é um bom condutor que poderá apresentar uma grande anisotropia na condutividade, sendo alta ao longo das direções  $xy$  e baixa na direção  $z$ . Além disso, a alta densidade de estados próximo ao nível de Fermi sugere que o Spiro-Carbon possa apresentar diversos eletrônicos interessantes como magnetismo, supercondutividade, ondas de portadores de carga, dentre outras.

Por fim, para explorar o grau de deslocalização da estrutura eletrônica a Figura 26 apresenta o gráfico da ELF no plano (010) para a cela tetragonal convencional do Spiro-Carbon. É possível observar claramente a alta localização da densidade de carga, com  $\chi_{ELF} > 0,75$ , entre todos os átomos de carbono referente à ligação  $\sigma$  entre esses átomos.

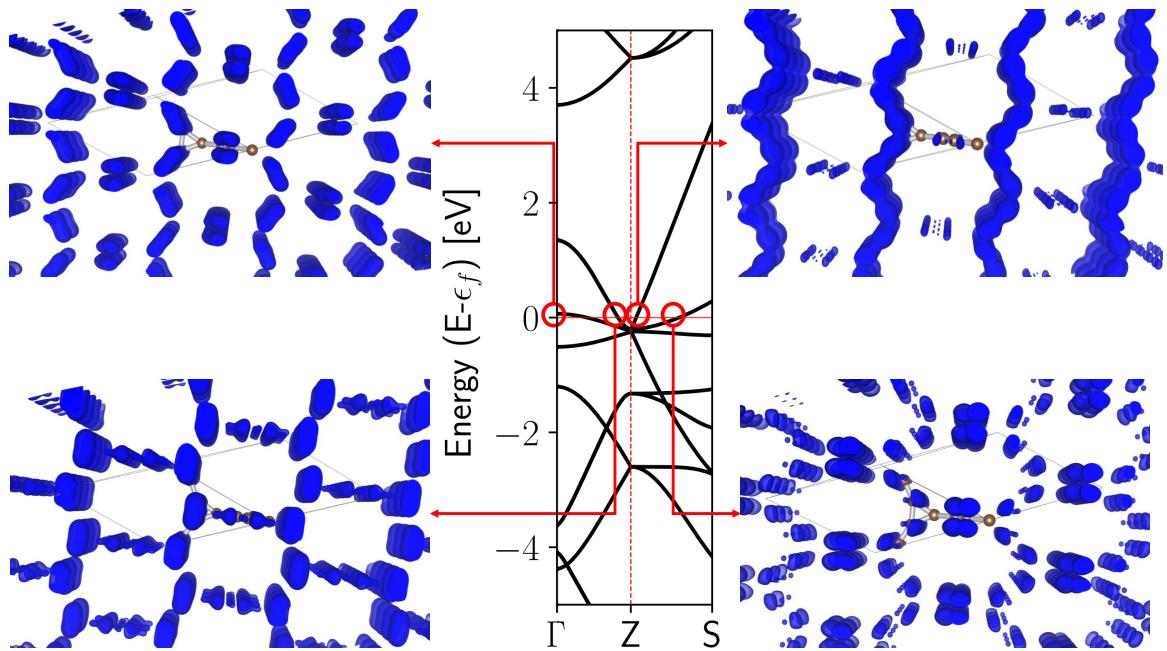


Figura 25 – Gráfico da (pseudo)-densidade de carga decomposta nas bandas que cruzam o nível de Fermi para a cela primitiva tetragonal. Iso-superfícies ajustadas para  $0.005 a_0^{-3}$ , onde  $a_0$  é o raio de Bohr.

Adicionalmente, uma densidade de carga com  $0,75 \geq \chi_{ELF} \geq 0,25$  pode ser observada se espalhando por toda a estrutura, revelando a natureza altamente deslocalizada da densidade de carga advinda das ligações  $\pi$ .

#### 6.1.4 Possíveis abordagens sintéticas

Uma possível rota de síntese para o Spiro-Carbon pode ser proposta derivadas do acoplamento de Suzuki-Miyaura entre unidades do spiropentadieno halogenadas contendo grupos éster borônico, como apresentado na Figura 27. Os precursores poderiam ser obtidos através da química de carbenos ou por estratégias comparáveis às empregadas por Billups e Haley[113].

Na Figura 28 são apresentados os espectros simulados de FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN, difração de raios-X e absorção no UV-VIS para o Spiro-Carbon, na esperança de que sejam úteis no auxílio da caracterização de possíveis candidatos. O espectro de FTIR (Figura 28-a) apresenta um pico principal em  $918\text{ cm}^{-1}$  devido ao modo vibracional com simetria  $E_u$  e dois picos menores em  $527$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  devido aos modos  $E_u$  and  $A_{2u}$ , respectivamente. O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, mostrado na Figura 28-b, apresenta dois deslocamentos químicos diferentes:  $47.0\text{ ppm}$  para o átomo C1 e  $133.6\text{ ppm}$  para o átomo C2. O espectro de difração de raios-X, apresentado na Figura 28-c, calculado para comprimento de onda de  $1.54059\text{ Å}$  apresenta um pico principal em  $18.5^\circ$  referente ao plano de Bragg (101) e picos menores em  $29.8^\circ$  e  $35.0^\circ$ , referentes aos planos (112) e (200), respectivamente.

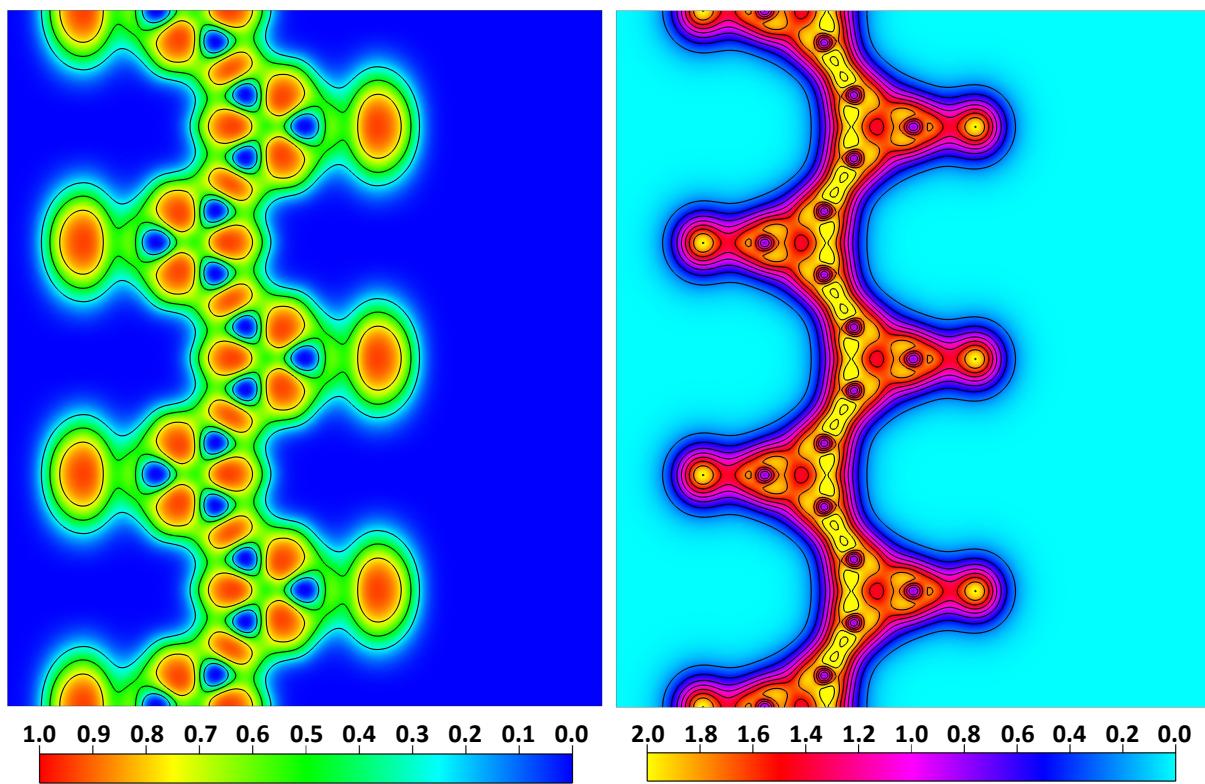


Figura 26 – À esquerda, o gráfico da função de localização eletrônica no plano (010) da cela tetragonal convencional. As linhas de contorno estão linearmente distribuídas em intervalos de 0,25. À direita, o gráfico da pseudo-densidade de carga no plano (010) da cela tetragonal convencional. A escala apresenta valores entre 0 e 2 e/Å<sup>3</sup> e as linhas de contorno estão linearmente distribuídas em intervalos de 0,25 e/Å<sup>3</sup>. Em ambos os casos 3 unidades de repetição no eixo x foram utilizada para facilitar a visualização.

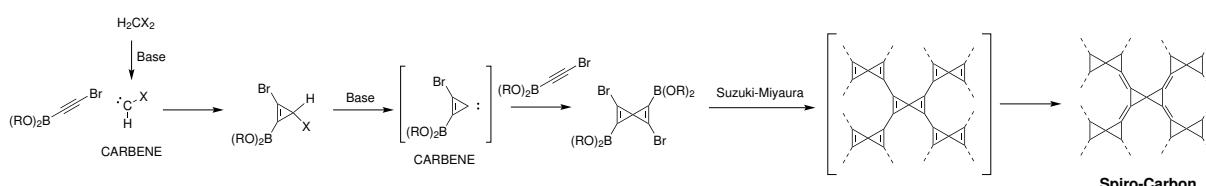


Figura 27 – Possível rota sintética para a obtenção do Spiro-Carbon

### 6.1.5 Spiro-carbon como um material microporoso

Um aspecto que pode ser explorado nesse novo material proposto é sua estrutura porosa, representada na Figura 29-b. A máxima esfera que pode ser incluída dentro dos poros do Spiro-Carbon apresenta diâmetro de 3.21 Å. A área de superfície geometricamente acessível para essa estrutura é de 2296 m<sup>2</sup>/g. Sendo assim, esse material poderia potencialmente ser um adsorvente seletivo para gases, particularmente aqueles compostos por moléculas pequenas, como H<sub>2</sub> por exemplo. Para avaliar a viabilidade desta aplicação cálculos Monte Carlo Grand-Canônicos foram executados a fim de obter a capacidade de

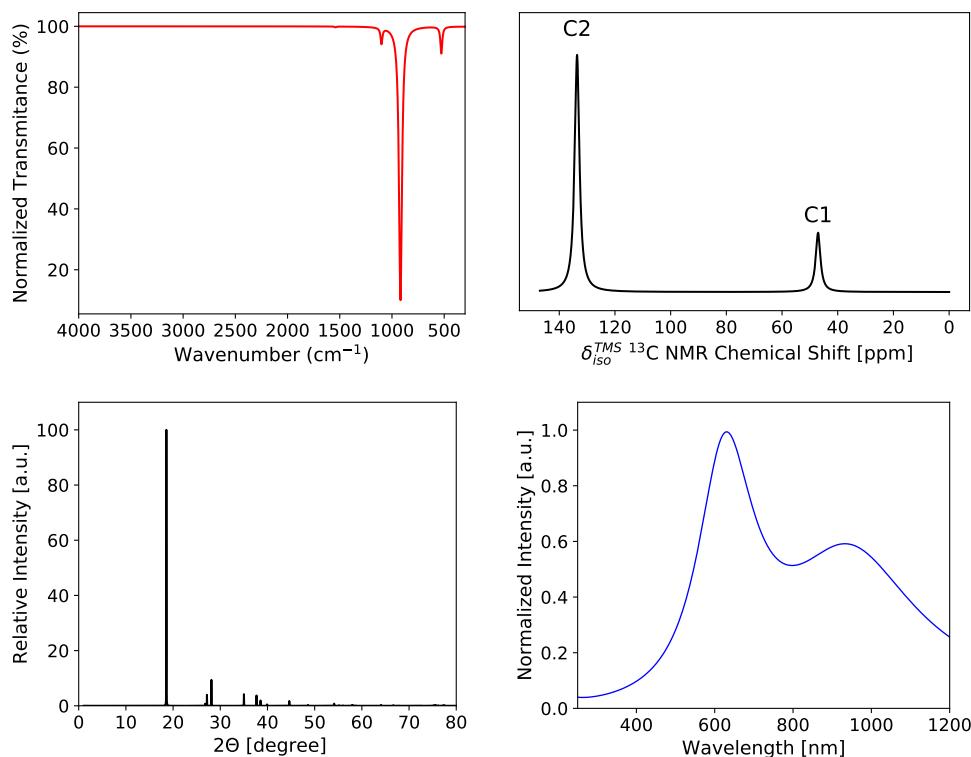


Figura 28 – Gráficos dos espectros calculados de (a) FTIR (Lorentziana com  $10\text{ cm}^{-1}$  de largura); (b) deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{13}\text{C}$  RMN (Lorentziana com  $1\text{ ppm}$  de largura); (c) Difratograma de raios-X; (d) Espectro de absorção UV-VIS (Lorentziana com  $0.02\text{ Ry}$  de largura)

adsorção de  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Na Figura 29-a pode-se observar uma isoterma de adsorção de  $\text{H}_2$  do tipo I(a), típica de sólidos microporosos. [131]

A capacidade adsortiva de  $\text{H}_2$  à  $77\text{K}$  em  $1\text{ bar}$  ( $100\text{ kPa}$ ) calculada foi de  $373\text{ cm}^3/\text{g}$ , aproximadamente  $3.35\%$  em peso. Esse valor é consideravelmente alto, o que inclui o Spiro-Carbon na classe de materiais microporosos com excepcional capacidade de adsorção de  $\text{H}_2$ . [132, 133] Cálculos similares para a adsorção de moléculas maiores, como  $\text{N}_2$  e  $\text{CO}_2$  revelaram que essas moléculas não caberiam dentro dos poros. Dessa forma, o Spiro-Carbon pode ser considerado um adsorvente seletivo e exclusivo para  $\text{H}_2$ .

### 6.1.6 Conclusões

Nesta seção um novo alótropo de carbono nomeado Spiro-Carbon, que, na extensão de nosso conhecimento ainda não foi relatado na literatura, foi estudado por cálculos em nível DFT PBE-D3. Com base nos dados apresentados podemos concluir que esta estrutura é um mínimo na superfície de potencial, é mecanicamente estável e apresenta caráter eletrônico metálico peculiar. Ele também apresenta menor energia de formação que outras formas alotrópicas tridimensionais do carbono, como Y-, Y-II-, T-, e T-II-Carbon, e potencial aplicação como adsorvente seletivo para  $\text{H}_2$ .

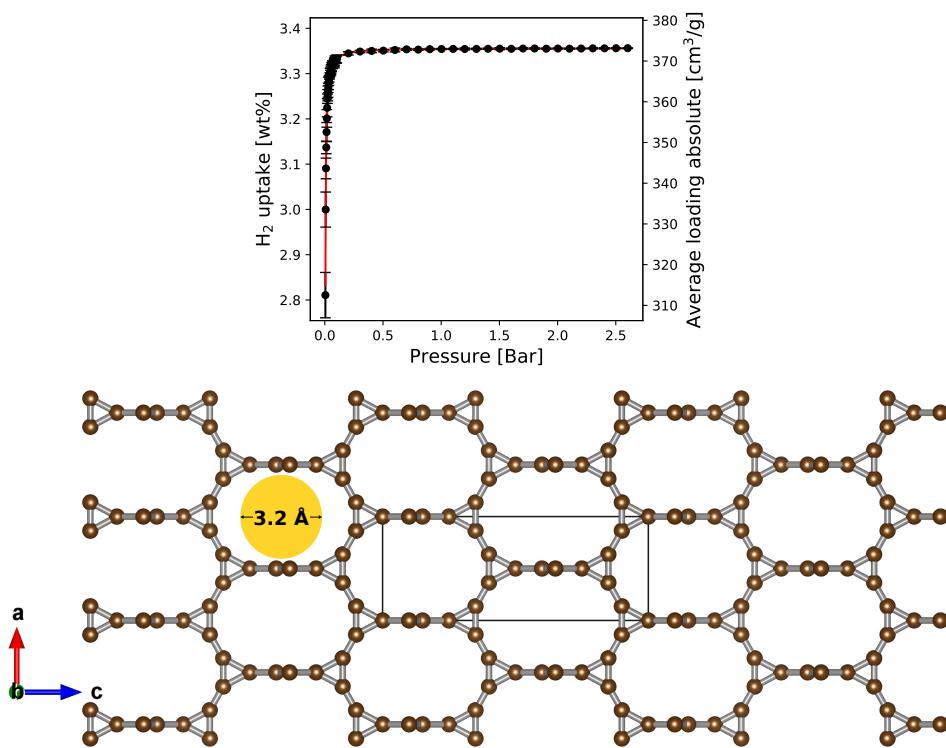


Figura 29 – (a) Adsorção isotérmica de H<sub>2</sub>; (e) Representação da estrutura microporosa do Spiro-Carbon.

Os resultados discutidos nesta seção resultaram na publicação do artigo:

Oliveira, F.L., Capaz, R.B. and Esteves, P.M., *Spiro-Carbon: A metallic carbon allotrope predicted from first principles calculations*. *Chem. Phys. Chem.*, v.21, n.1, p.59-64, 2020.

## 6.2 ABF-Carbon

Tomando com base o motivo estrutural explorado no alótropo de carbono da seção anterior, o motivo *spiro*, podemos conceber uma miríade de outras estruturas. Poderíamos, por exemplo, utilizar a estratégia de inserir unidades de acetileno entre as unidades spiro, formando estruturas conjugadas com poros progressivamente maiores como explorado em [51]. Por outro lado, é possível conectar o motivo estrutural diretamente a átomos de carbono *sp*<sup>3</sup>, formando estruturas porosas semelhantes ao Spiro-Carbon, porém sem a conjugação entre as ligações duplas, gerando um potencial alótropo de carbono 3D semi-condutor. Essa estrutura hipotética será explorada ao longo dessa próxima seção.

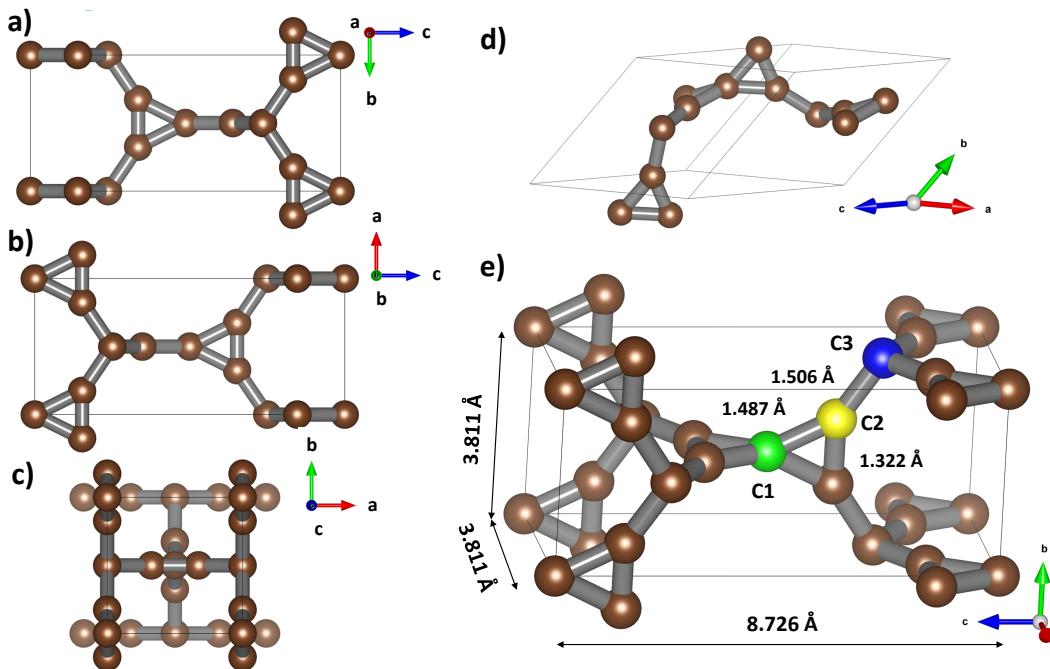


Figura 30 – Representação da célula unitária do ABF-Spiro vista na direção dos vetores a) a, b) b, c) c, d) representação de célula primitiva e e). Representação da estrutura atômica da célula unitária tetragonal para o ABF-Carbon, com os átomos não equivalentes destacados em cores diferentes.

### 6.2.1 Estrutura

Essa estrutura idealizada, que pode ser representada por uma rede 3D do tipo **abf**<sup>7</sup> e por isso será nomeada como ABF-Carbon, apresenta 6 átomos em uma célula unitária primitiva tetragonal de corpo centrado, com grupo espacial  $I\bar{4}m2$  (#119) e grupo pontual  $D_{2d}^{11}$ . A geometria de equilíbrio obtida a partir da otimização completa da estrutura apresenta parâmetros de célula  $a = b = 3.811 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.726 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , apresentando densidade de  $1.89 \text{ g/cm}^3$ . A célula unitária primitiva e convencional resultante é apresentada na Figura 30.

Baseado na simetria do grupo espacial desta estrutura os três átomos não equivalentes ocupam os sítios de Wyckoff 8i, 2a e 2d, como representado na Figura 30-e). O átomo **C1** (verde) ocupa o sítio 8i e apresenta coordenadas fracionárias ( $0.00000, 0.00000, 0.00000$ ), **C2** (amarelo) ocupa o sítio 2a e apresenta coordenadas ( $0.82651, 0.00000, 0.15266$ ) e **C3** (azul) ocupa o sítio 2d apresentando coordenadas ( $0.00000, 0.50000, 0.75000$ ). Baseado na estrutura otimizada é possível distinguir três diferentes tipos de ligação: *i*) As ligações do átomo  $sp^3$  da unidade *spiro* com seus vizinhos (C1-C2) com comprimento iguais de  $1.487 \text{ \AA}$ ; *ii*) as ligações entre os átomos **C2** ( $C2=C2$ ), com comprimento de  $1.322 \text{ \AA}$ , fechando o anel de 3 membros e formando a unidade *spiro*; *iii*) as ligações das unidades *spiro* com o

<sup>7</sup> <http://rcsr.anu.edu.au/nets/abf#>

átomo de carbono  $sp^3$  (**C3**), com comprimento de 1.506 Å, comprimento típico de ligação simples entre átomos de carbono.

Os ângulos internos da unidade *spiro* são de 52.8° (C2-C1-C2) e 63.6° (C1-C2-C2), valores iguais aos apresentados pelo análogo molecular spiropentadieno. Os ângulos das ligações do átomo de carbono **C3** apresentam um leve desvio do padrão para um tetraedro perfeito, de 109.5°, apresentando valores de 111.4° e 108.5°.

É possível observar que nessa estrutura que os comprimentos e ângulos das ligações na unidade *spiro* se assemelham muito mais ao seu análogo molecular, o spiropentadieno, do que na estrutura do Spiro-Carbon. Isso se dá pelo fato de que, nessa estrutura, as unidades *spiro* estão ligadas diretamente a átomos de carbono  $sp^3$ , o que impede que ocorra a conjugação entre as ligações duplas e fazendo que as ocorra uma localização maior das ligações duplas e simples. Isso nos permite antecipar que essa estrutura apresentará um caráter semi-condutor com *band gap* relativamente grande, devido à dificuldade de interação entre os orbitais  $\pi$ .

### 6.2.2 Estabilidade Relativa e Propriedades Mecânicas

Para investigar a estabilidade relativa desta estrutura, foi calculada a dispersão de fônonos ao longo de um caminho entre pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin [117]. Como pode ser observado na Figura 31-a) não há a presença de nenhuma frequência imaginária, indicando que a estrutura do ABF-Carbon corresponde a um mínimo na superfície de potencial.

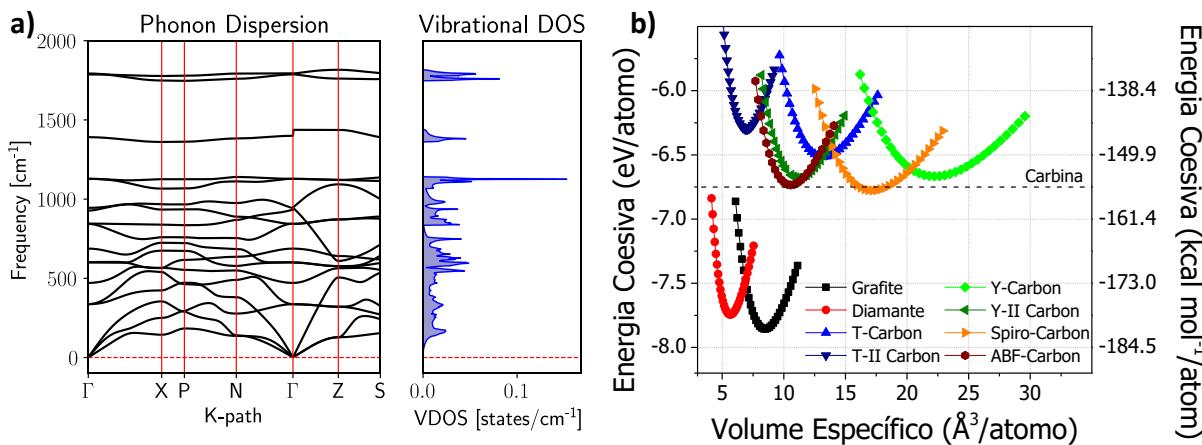


Figura 31 – Gráfico da dispersão de fônonos ao longo de alguns pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin e a correspondente densidade de estados vibracionais (VDOS) para o ABF-Carbon.

Para avaliar a estabilidade termodinâmica relativa do ABF-Carbon, a Figura 31-b) mostra a variação da energia coesiva em função do volume (ambos por átomo) para

diferentes alótropos de carbono. Como esperado, a curva  $E_c(V)$  para o ABF-Carbon apresenta claramente um mínimo correspondente ao estado meta-estável desta estrutura. Assim como o Spiro-Carbon, esta estrutura se mostrou mais estável do que outros alótropos de carbono tridimensionais como 1-diamantino/Y-Carbon [51, 118] por aproximadamente 1.55 kcal/mol (0.07 eV) por átomo e o T-Carbon [37] por aproximadamente 5.1 kcal/mol (0.22 eV), como mostrado na Tabela 7.

Curiosamente o ABF-Carbon apresentou energia coesiva cerca de 1.0 kcal/mol (0.05 eV) menor do que o Spiro-Carbon. Em geral, é esperado que uma estrutura que apresente mais átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  apresente maior estabilidade, entretanto, o ABF-Carbon mesmo apresentando uma razão de átomos  $sp^2/sp^3$  de 2/1, valor menor do que o apresentado pelo Spiro-Carbon de 4/1, apresenta menor energia de formação. Este fenômeno é bastante incomum, e pode ter uma relação direta com o fato de o grafite possuir energia coesiva maior do que o diamante. Talvez a deslocalização gerada pela formação de ligações  $\pi$  conjugadas, como acontece no grafite e no Spiro-Carbon, seja um fator estabilizante maior do que a sobreposição frontal dos orbitais gerada pela formação das ligações  $\sigma$  em estruturas como a do diamante e do ABF-Carbon. Esse fenômeno ainda não apresenta uma resposta conclusiva na literatura, e pesquisas mais aprofundadas devem ser feitas para tentar explicar esse resultado contra-intuitivo.

Tabela 7 – Módulo das energias relativa e coesiva por átomo para o ABF-Carbon comparado com diferentes alótropos de carbono.

Estrutura	Energia Relativa		Energia Coesiva	
	eV/átomo	kcal/mol/átomo	eV/átomo	kcal/mol/átomo
Grafite	0.000	0.000	7.856	181.16
Diamante	0.112	2.57	7.744	178.59
Spiro-Carbon	1.079	24.88	6.777	156.29
Carbina	1.106	25.50	6.750	155.67
ABF-Carbon	1.121	25.86	6.735	155.30
Y Carbon	1.189	27.41	6.667	153.75
Y-II Carbon	1.177	27.15	6.679	154.01
T Carbon	1.342	30.94	6.514	150.22
T-II Carbon	1.554	35.84	6.302	145.32

Avaliando as seis constantes elásticas ( $\mathbf{C}_{ij}$  em GPa) calculadas, apresentadas na Tabela 8, é fácil ver que as condições necessárias e suficientes que devem ser satisfeitas, baseadas nos critérios de estabilidade de Born [119], para garantir a estabilidade mecânica para uma rede tetragonal são satisfeitos pelo ABF-Carbon, indicando que essa nova estrutura proposta é mecanicamente estável.

A Figura 32 mostra os gráficos da dependência espacial nos planos **xy**, **xz** e **yz** para os módulos de Young (**E**) e shear (**G**), compressibilidade linear ( $\beta$ ) e razão de Poisson

Tabela 8 – Constantes elásticas ( $C_{ij}$ ), módulo Bulk ( $B$ ), shear ( $G$ ) e Young ( $E$ ) (em GPa), razão de Poisson ( $\nu$ ) e dureza de Vicker ( $H_v$ ) calculados para o Diamante, Spiro-Carbon e ABF-Carbon

	Diamante	Spiro-Carbon	ABF-Carbon
$C_{11}$	1106.43	277.76	481.72
$C_{33}$	1106.43	308.54	560.51
$C_{44}$	591.34	75.04	120.03
$C_{66}$	591.34	3.61	38.09
$C_{12}$	153.08	3.36	10.04
$C_{13}$	153.08	68.88	90.13
$B$	470.86	123.73	209.37
$G$	542.45	47.79	120.30
$E$	1175.83	121.98	301.40
$\nu$	0.084	0.276	0.253
$H_v$	90.87	4.37	14.23

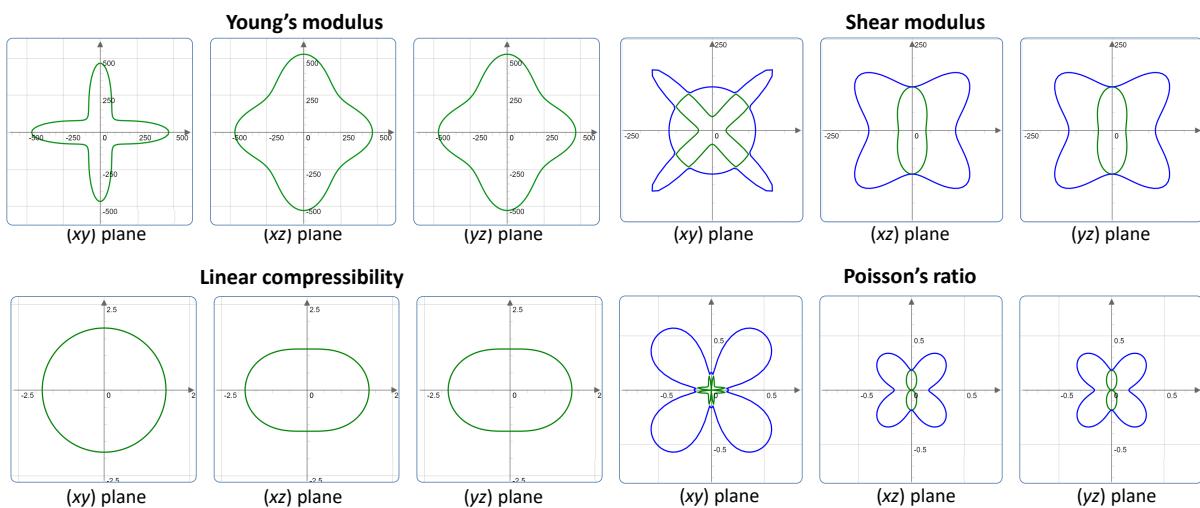


Figura 32 – Dependência espacial do (a) módulo de Young; (b) compressibilidade linear; (c) módulo Shear e (d) razão de Poisson para o ABF-Carbon.

( $\nu$ ), calculadas a partir das constantes elásticas apresentadas na Tabela 8. É possível notar uma anisotropia do módulo de Young e módulo shear semelhante à apresentada pelo Spiro-Carbon, porém com menor intensidade. Esse resultado pode ser associado com a presença do átomo de carbono  $sp^3$  conectando as unidades spiro na formação da estrutura estendida, conferindo maior rigidez e menor anisotropia a esse material. De fato, a anisotropia do módulo de Young é de  $A_E = 4.03$  e do módulo de cisalhamento é de  $A_G = 5.55$ , valores muito menores que o para o Spiro-Carbon que são de 19.58 e 29.98, respectivamente.

Utilizando o modelo empírico de Chen et al.[83] para o cálculo da dureza de Vicker, o valor obtido para o ABF-Carbon é de 14.23 GPa (1452 HV). Esse valor é 3.25 vezes

maior do que o apresentado pelo Spiro-Carbon, confiando que a adição dos átomos de carbono  $sp^3$  na estrutura aumentam sua rigidez e dureza.

### 6.2.3 Propriedades Eletrônicas

A estrutura do ABF-Carbon, ao contrário do Spiro-Carbon, apresenta ligações duplas localizadas nas unidades *spiro* sem a possibilidade de conjugação, fazendo com que esse material possa apresentar um caráter semi-condutor. O *gap* HOMO-LUMO calculado para a molécula do spiropentadieno é de 3.92 eV e 5.22 eV quando calculado como os funcionais PBE e HSE, respectivamente.<sup>8</sup> O diagrama de bandas calculado em nível PBE, apresentado na Figura 33, confirma o caráter semi-condutor com *band gap* direto da estrutura. Além disso, é possível observar que a densidade de estados próxima ao nível de Fermi é formada unicamente pelos orbitais  $2p$  ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ). O *band gap* direto calculado nesse nível é de 1.35 eV e 2.39 eV com o funcional HSE, indicando que essa estrutura apresenta um grande potencial para aplicações em optoeletrônica e fotocatálise.

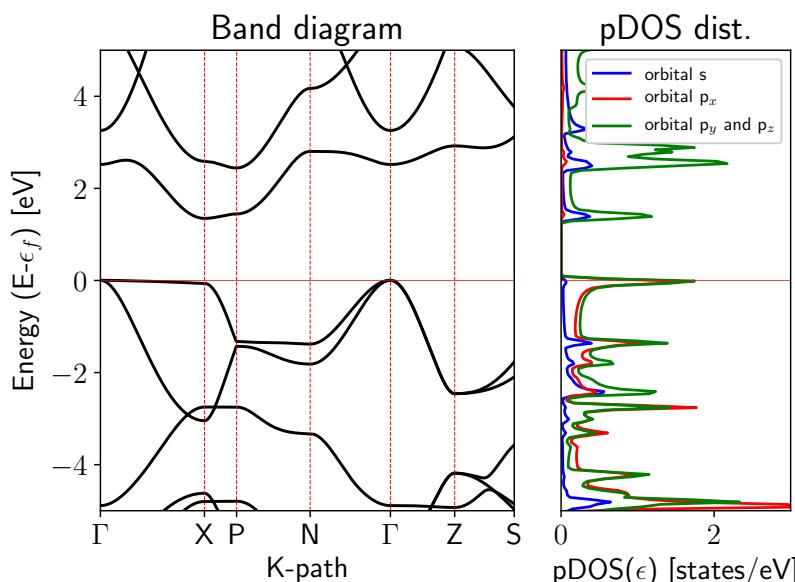


Figura 33 – Dispersão de energia das bandas ao longo dos principais pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin (direita) e densidade de estados projetada nos orbitais (esquerda) para o ABF-Carbon. A energia de Fermi ( $\epsilon_f$ ) foi ajustada para 0.

### 6.2.4 Caracterização

Na Figura 34 são apresentados os espectros simulados de FTIR,  $^{13}\text{C}$  RMN e difração de raios-x e espectro de absorção no UV-VIS para o ABF-Carbon, na esperança de que

<sup>8</sup> Ver Apêndice seção A.3 para mais detalhes

sejam úteis no auxílio da caracterização de possíveis candidatos. O espectro de FTIR (Figura 34-a) apresenta um pico principal em  $1391\text{ cm}^{-1}$  devido ao modo vibracional com simetria  $B_2$  e um pico em  $927\text{ cm}^{-1}$  devido a outro modo  $B_2$ . O espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, mostrado na Figura 34-b, apresenta três deslocamentos químicos diferentes: 128.5 ppm para o átomo C1, 44.2 ppm para o átomo C2 e 39.2 para o átomo C3. O espectro de difração de raios-X, apresentado na Figura 34-c, calculado para comprimento de onda de  $1.54059\text{ \AA}$  apresenta um pico principal em  $25.5^\circ$  referente ao plano de Bragg (101) e picos menores em  $20.3^\circ$  e  $33.2^\circ$ , referentes aos planos (002) e (110), respectivamente. O espectro de absorção na região do UV-VIS apresenta bandas em 280, 320, 480 e 960 nm, indicando grande potencial para aplicações que dependam de absorção de luz em regiões no espectro visível e próximas. Essa estrutura não apresenta poros com tamanho suficiente para ser acessível a nenhum átomo ou molécula.

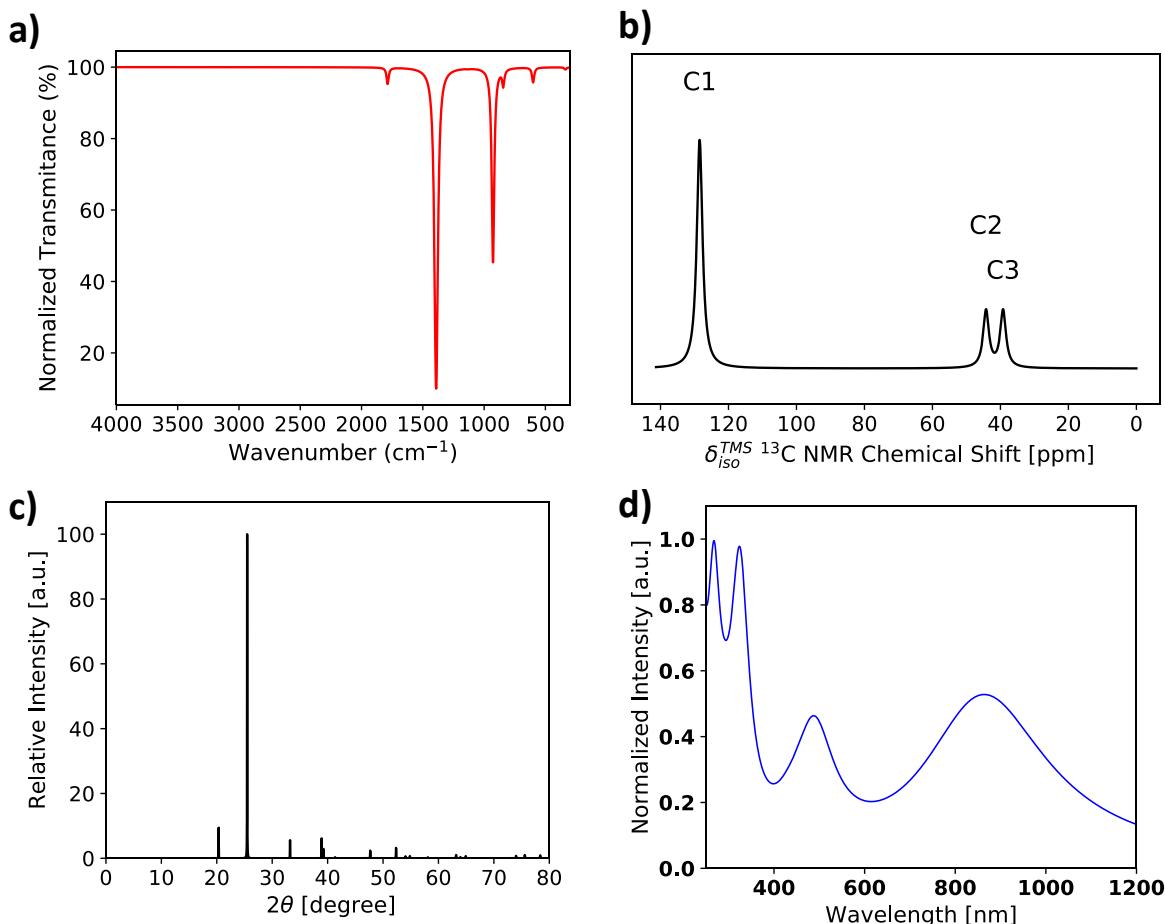


Figura 34 – Gráficos dos espectros calculados de (a) FTIR (Lorentziana com  $10\text{ cm}^{-1}$  de largura); (b) deslocamentos químicos isotrópicos de  $^{13}\text{C}$  RMN (Lorentziana com  $1\text{ ppm}$  de largura); (c) Difratograma de raios-X; (d) Espectro de absorção no UV-VIS (Lorentziana com  $0.02\text{ Ry}$  de largura).

### 6.2.5 Conclusões

Nesta seção foi apresentado um novo alótropo de carbono, denominado ABF-Carbon, formado pela conexão de unidades *spiro* por átomos de carbono  $sp^3$ . Com base nos resultados apresentados é possível concluir que essa nova estrutura é estável, pois não apresenta frequências negativas na dispersão de fônon e sua matriz elástica satisfaz os critérios de estabilidade de Born. Diferentemente do Spiro-Carbon, essa estrutura apresenta um caráter semicondutor, com *band gap* de 2.4 eV. Além disso, ela apresenta menor energia de formação que outras estruturas alotrópicas tridimensionais, encorajando possíveis tentativas de síntese.



## 7 GERANDO NOVOS ALÓTROPOS

Na seção 6.1 deste trabalho foi apresentado a estrutura do Spiro-Carbon e um dos aspectos mais marcantes é sua semelhança com cadeias de *trans-cisoide*-(poli)acetileno conectadas por átomos de carbono  $sp^3$ , a origem de seu caráter metálico. Apesar de não ser um conceito prático, afinal polimerizar cadeias de (poli)acetileno para formar a estrutura cristalina do Spiro-Carbon pode ser um desafio sintético insuperável, utilizar uma molécula, ou motivo estrutural derivado de uma, como bloco de construção pode ser uma estratégia promissora para a idealização de novos alótropos de carbono.

De fato, alguns trabalhos recentes na literatura mostram que utilizar alótropos já existentes como ponto de partida para novas estruturas pode ser uma ótima estratégia. Hu et al.[134] em 2013 mostrou que nanotubos de carbono comprimidos podem reorganizar suas ligações e formar novas estruturas. Fedik et al.[135] em 2020 mostrou que o cyclo[18]carbon pode ser entrelaçado, como anéis em uma corrente, para formar catenanos de carbono.

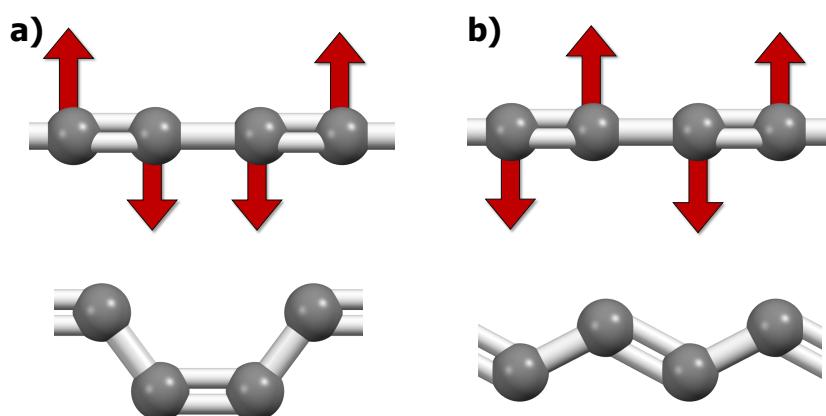


Figura 35 – Possíveis distorções da cadeia do carbino.

Se olharmos para os modos normais de vibração do carbino, como apresentado na Figura 35, é possível perceber que dependendo de como esse modos se acoplam podem ser geradas duas formas muito parecidas com as diferentes configurações da cadeia de (poli)acetileno: um carbino em forma *armchair* (**a**), semelhante ao *cis*-(poli)acetileno, e uma em forma *zigue-zague* (**b**), semelhante ao *trans*-(poli)acetileno.

Dessa forma, é possível pensar na formação de alótropos de carbono como o grafeno, ou até mesmo o Spiro-Carbon, a partir de cadeias do carbino distorcidas na direção de um de seus modos normais de vibração. Se a cadeia for distorcida na forma *zigue-zague* e forem aproximadas de maneira paralela poderia ocorrer a quebra de uma ligação  $\pi$  e consequente formação de ligações entre as cadeias, gerando assim a estrutura do grafeno. Por outro lado, se as cadeias fossem distorcidas na forma *armchair* e fossem aproximadas de um átomo

de carbono de maneira perpendicular, poderia ocorrer a formação da estrutura do Spiro-Carbon. É importante ressaltar que esse método não é uma proposta de mecanismo de síntese, mas sim puramente um exercício mental para desenvolver uma lógica de construção de novas estruturas.

A partir dessa metodologia, o grafeno e o Spiro-Carbon não são as únicas estruturas que podem ser geradas. Podemos conectar as cadeias distorcidas na forma zigue-zague não paralelamente, como é feito para gerar o grafeno, mas sim perpendicularmente e obter a estrutura proposta por Hoffmann et al.[24] em 1983. Podemos conectar as cadeias do carbino não por apenas um átomo, mas por dois ou mais átomos de carbono gerando assim uma miríade de estruturas, como representado na Figura 36.

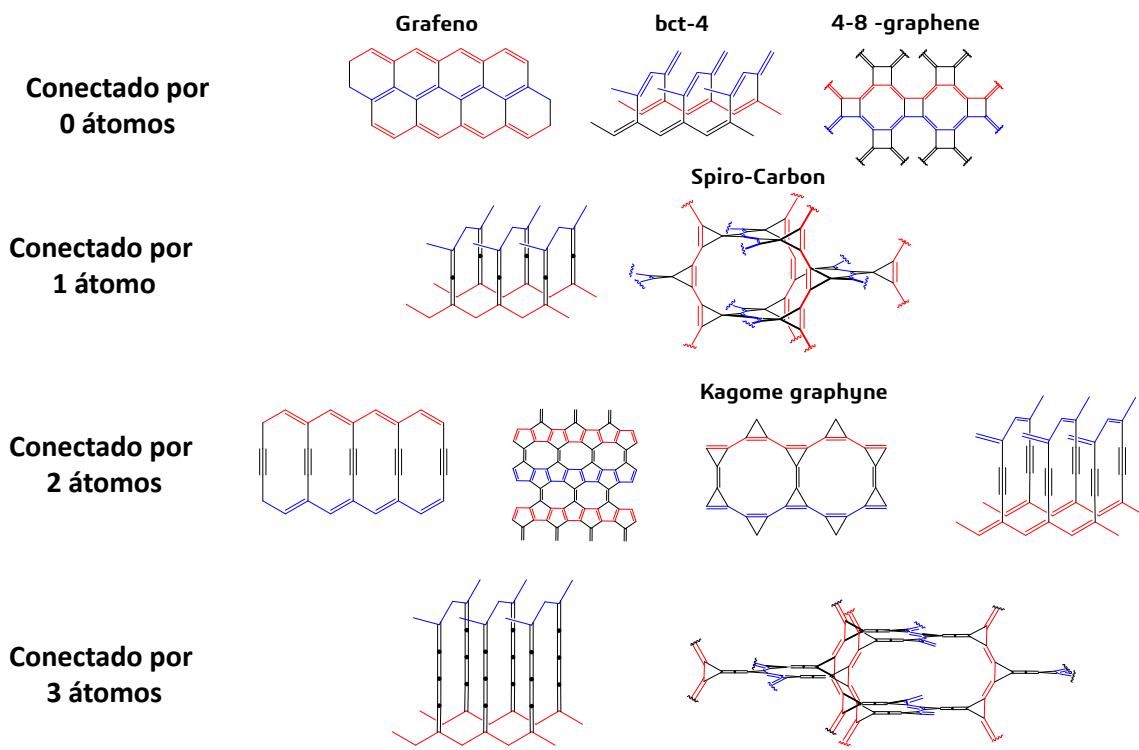


Figura 36 – Diferentes alótropos que podem ser gerados a partir das diferentes formas de conectar o carbino.

## 7.1 Conectando as cadeias diretamente

Seguindo a lógica de construção proposta, podemos gerar três estruturas diferentes conectando as cadeias diretamente. Utilizando a cadeia de carbino distorcida na forma zigue-zague pode-se gerar a estrutura do grafeno (Figura 37-a), se conectadas de maneira paralela, e a do bct-4 (Figura 37-b), explorada por Hoffmann et al.[24], se conectadas de maneira perpendicular. Utilizando a cadeia deformada na forma *armchair* conectada diretamente de maneira paralela pode-se obter a estrutura (4,8)-carbon (Figura 37-c),

explorada por Nisar et al.[136]. Não é possível formar uma estrutura estável com a forma *armchair* conectada perpendicularmente, pois dessa forma a distância entre dois átomos de cadeias adjacentes seria próxima do comprimento de uma ligação simples ( $\approx 1.5 \text{ \AA}$ ).

A Figura 37 apresenta os cálculos do diagrama de bandas e dispersão de fônons para as três possíveis estruturas. É possível observar que nos três casos elas apresentam interseção entre as bandas de valência e condução, mostrando o caráter metálico já conhecido para essas estruturas. Uma característica que não é apresentada na literatura é a dispersão de fônons para o bct-4 (Figura 37-b) e o (4,8)-carbon (Figura 37-c). Os resultados para ambas as estruturas mostram uma grande incidência de modos vibracionais imaginários, indicando que nenhuma das estruturas é estável. De fato, no artigo original do bct-4 carbon os autores comentam que essa estrutura poderia apresentar uma espécie de "tensão  $\pi$ ", devido à proximidade entre os orbitais  $\pi$  na vizinhança de cada cadeia. Esse fator pode ser responsável pelas frequências vibracionais imaginárias apresentadas em N.

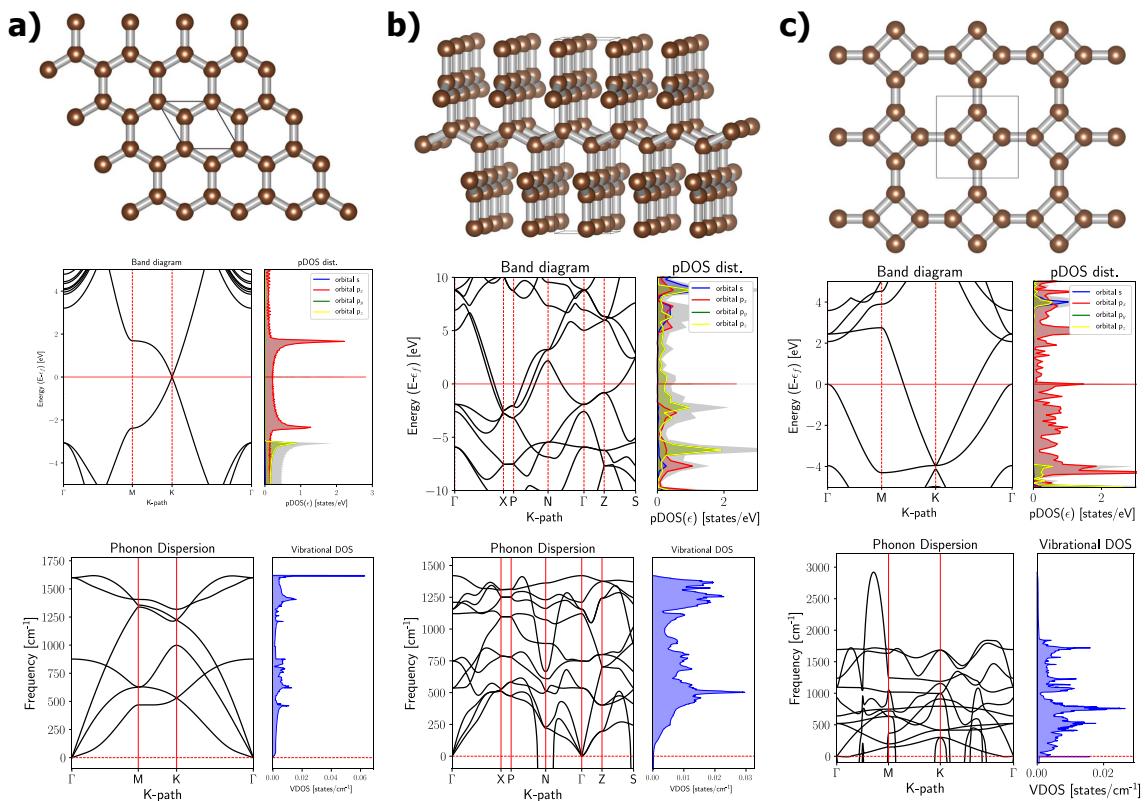


Figura 37 – Diferentes alótropos que podem ser gerados a partir do carbino conectada diretamente.

## 7.2 Conectando as cadeias por um átomo

Conectando as cadeias por um átomo pode-se gerar duas estruturas diferentes, sendo ambas tridimensionais. A primeira estrutura, derivada do carbino *zigue-zague*, apresenta

uma geometria parecida com a do bct-4, mas com as cadeias conectadas por duas ligações duplas cumulências (Figura 38-a). A segunda é derivada do carbino *armchair*, e já foi explorada na seção 6.1 tendo sido denominada Spiro-Carbon (Figura 38-b). Nenhuma das duas estruturas haviam sido relatadas na literatura anteriormente a esse trabalho.

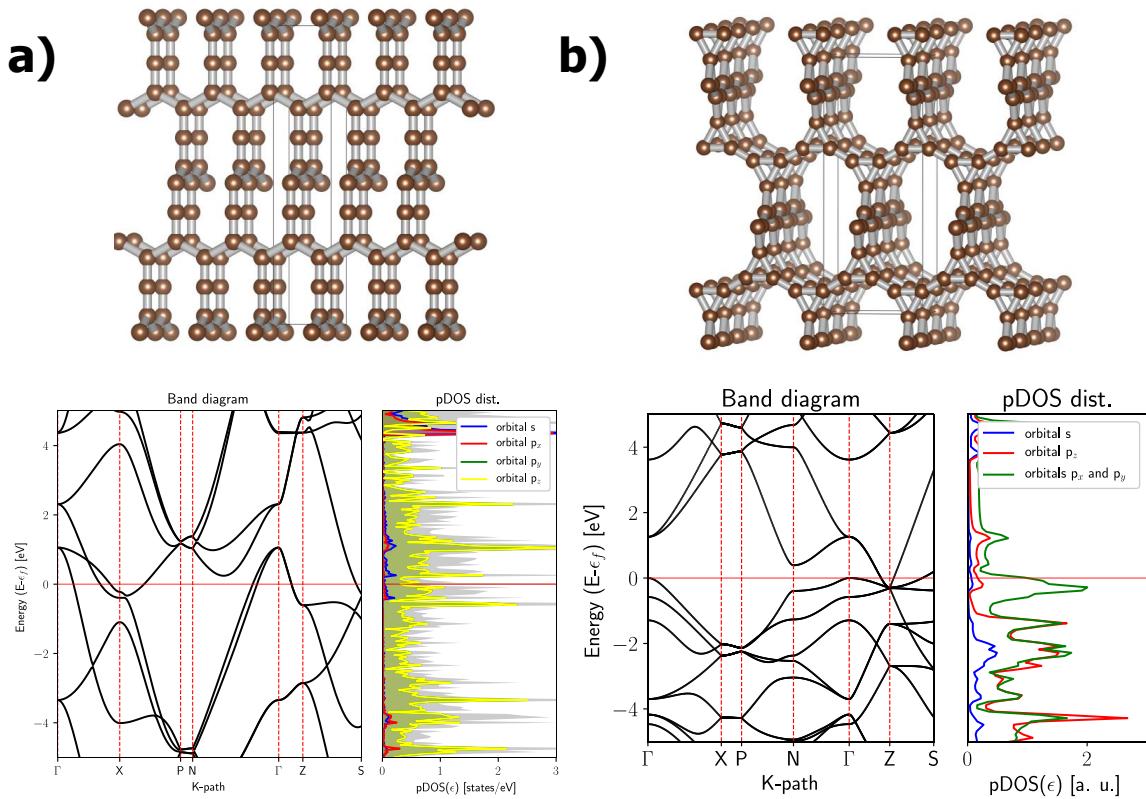


Figura 38 – Diferentes alótropos que podem ser gerados a partir do carbino conectada por um átomo de carbono.

Nenhuma das duas apresentaram frequências imaginárias na dispersão de fônon, indicando que as estruturas são um mínimo na superfície de energia potencial. Além disso, ambas as estruturas apresentam caráter eletrônico metálico com grande densidade de estados próximo ao nível de Fermi, uma consequência do caráter *quasi-unidimensional* da cadeia do carbino.

### 7.3 Conectando as cadeias por dois átomo ou mais átomos

Conectando as cadeias por dois átomos podemos gerar pelo menos quatro estruturas diferentes. Essa estratégia pode ser comparada a adicionar uma unidade acetilênica (-C≡C-) entre as cadeias do carbino distorcida, entretanto esses átomos têm a liberdade de apresentar ligações acetilénicas (ligando-se entre si por ligações triplas e com seus vizinhos por ligações simples) ou ligações cumulênicas (formando uma sequência de três

ligações duplas com orbitais  $\pi$  perpendiculares). Das quatro estruturas possíveis, três são bidimensionais e somente uma tridimensional.

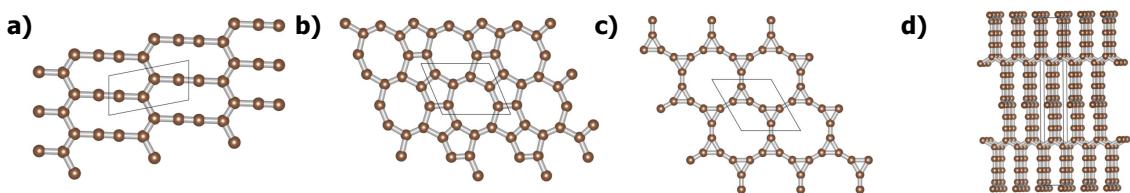


Figura 39 – Diferentes alótropos que podem ser gerados conectando cadeias do carbino por dois átomos de carbono.

Ao tentar conectar as cadeias por três ou mais átomos, é possível notar que a estrutura geral passa a seguir o mesmo padrão, porém agora com mais átomos entre as cadeias principais. Por exemplo, ao conectar o carbino *armchair* por três átomos o motivo estrutural semelhante ao *Spiro-Carbon* aparece, mas agora os anéis de três membros estão separados por um átomo de carbono e não mais ligados diretamente. O mesmo acontece com as cadeias *zigue-zague* conectadas por três átomos, estruturalmente ela fica muito parecida com a conectada por apenas um átomo porém agora as cadeias do carbino estão mais espaçadas.

Por fim é importante ressaltar que o conceito geral de gerar novos alótropos segundo as direções das distorções provenientes dos modos normais de vibração não está limitado ao carbino. Podemos pensar em estruturas 3D, como o diamante ou o Lonsdaleite, como sendo formado por distorções seguindo os modos normais de vibração do grafeno, por exemplo. Seguindo essa mesma lógica, outros materiais 2D podem ser distorcidos e conectados para gerar novas estruturas tridimensionais. Isso abre intrigantes e excitantes perspectivas para pesquisas futuras, mostrando como ainda somente arranhamos a superfície de todo o potencial estrutural que um único tipo de átomo pode gerar.

## 7.4 Conclusões

Neste capítulo foi explorado o conceito de obtenção de novos alótropos a partir de um alótropo já conhecido, o carbino. Seguindo a distorção de cadeia na direção de um de seus modos normais de vibração e combinando as cadeias de maneira paralela ou perpendicular é possível obter a estrutura de alótropos já conhecidos como o grafeno e o bct-4 carbon. Adicionando um ou mais átomos entre as cadeias é possível conceber uma variedade de novas estruturas, com propriedades eletrônicas completamente diferentes.

Esse conceito abre espaço para novas pesquisas futuras, utilizando não somente o carbino como "bloco de construção" para novos alótropos, mas também outras estruturas como o grafeno e nanotubos de carbono. Essa estratégia permite a criação de um espaço

amostral de possíveis estruturas de maneira simples e objetiva, facilitando a busca pelas estruturas mais estáveis e/ou que apresentem propriedades especiais, e assim incentivando esforços experimentais para sintetizar alguns candidatos.

## 8 CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados ao longo desta dissertação, é possível retomar as perguntas levantadas na seção de objetivos e apresentar uma resposta.

**1º: É possível utilizar métodos DFT para predizer a estrutura e propriedades de diferentes alótropos de carbono?**

Sim. Os resultados apresentados no Capítulo 5 permitem afirmar que os cálculos de estrutura eletrônica em nível DFT apresentam um bom resultado na predição da estrutura e propriedades, como *band gap* e módulo Bulk por exemplo, dos alótropos de carbono que se têm dados experimentais para serem comparados. Os funcionais de troca-correlação avaliados apresentaram diferentes desempenhos, tendo o funcional PBE sido o que apresentou os resultados mais consistentes com os dados experimentais. Além disso, para sistemas cujas interações intermoleculares possuem um papel estrutural chave, como no grafite, uma correção de energia dispersiva deve ser adicionada aos funcionais GGA para garantir predições acuradas. A correção do tipo Grimme-D3 apresentou um melhor resultado, sendo portanto a indicada para cálculos futuros.

**2º: É possível propor novas estruturas alotrópicas metaestáveis para o carbono baseadas em motivos estruturais moleculares**

Sim. No Capítulo 6 foram apresentadas duas novas formas alotrópicas para o carbono, denominadas Spiro-Carbon e ABF-Carbon, contendo o motivo estrutural derivado da molécula spiropentadieno. Os resultados apresentados mostram que ambas as estruturas correspondem a um mínimo na superfície de potencial, são mecanicamente estáveis e apresentam menor energia de formação que outros alótropos já obtidos experimentalmente, como o T-Carbon, ou ainda elusivos como o T-II-Carbon e Y-Carbon.

**3º: É possível utilizar uma forma alotrópica já existente, como por exemplo o carbino, como "blocos de construção" para novos alótropos de carbono?**

Sim. No Capítulo 7 foi mostrado que alótropos já conhecidos, como o grafeno e o bct-4, podem ser vistos como cadeias distorcidas do carbino conectadas de diferentes maneiras. Além disso, utilizando essa estratégia é possível construir um espaço amostral de diferentes estruturas possíveis o que pode levar à descoberta de diversas novas formas alotrópicas estáveis para o carbono.



# REFERÊNCIAS

- 1 NELSON, D. L.; LEHNINGER, A. L.; COX, M. M. *Lehninger principles of biochemistry*. [S.l.]: Macmillan, 2008. Citado na página 3.
- 2 HEISERMAN, D. *Exploring chemical elements and their compounds*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1991. Citado na página 3.
- 3 MORGAN, J. W.; ANDERS, E. Chemical composition of earth, venus, and mercury. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 77, n. 12, p. 6973–6977, 1980. Citado na página 3.
- 4 LEROI-GOURHAN, A. The archaeology of lascaux cave. *Scientific American*, JSTOR, v. 246, n. 6, p. 104–113, 1982. Citado na página 3.
- 5 LEROI-GOURHAN, A.; EVIN, J. Les datations de lascaux inconnu. *Supplément à Gallia Préhistoire Paris*, v. 12, p. 81–84, 1979. Citado na página 3.
- 6 SAXX, P. *Photography of Lascaux animal painting*. Creative Commons CC BY-NC-SA 3.0, Acessado em 08 de agosto de 2019. <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lascaux\\_painting.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Lascaux_painting.jpg)>. Citado na página 4.
- 7 JOHANSSON, L. Spectrum and term system of neutral carbon atom. *Arkiv for Fysik*, ROYAL SWEDISH ACAD SCIENCES BOX 50005, S-104 05 STOCKHOLM, SWEDEN, v. 31, n. 3, p. 201–+, 1966. Citado na página 4.
- 8 PAULING, L. The nature of the chemical bond. application of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 53, n. 4, p. 1367–1400, 1931. Citado na página 5.
- 9 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. *Compendium of chemical terminology*. [S.l.]: Blackwell Science Oxford, 1997. v. 1669. Citado na página 7.
- 10 STAUSS, S.; TERASHIMA, K. *Diamondoids: Synthesis, Properties, and Applications*. [S.l.]: CRC Press, 2017. Citado na página 7.
- 11 HOFFMANN, R. et al. Homo citans and carbon allotropes: for an ethics of citation. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 55, n. 37, p. 10962–10976, 2016. Citado na página 7.
- 12 KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 318, n. 6042, p. 162, 1985. Citado na página 8.
- 13 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991. Citado na página 8.
- 14 NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. Citado na página 8.

- 15 PRATO, M. [60] fullerene chemistry for materials science applications. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 7, p. 1097–1109, 1997. Citado na página 8.
- 16 GERSTNER, E. Nobel prize 2010: Andre geim & konstantin novoselov. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 836, 2010. Citado na página 8.
- 17 TAYLOR, R. The third form of carbon a new era in chemistry. *Interdisciplinary Science Reviews*, Taylor & Francis, v. 17, n. 2, p. 161–170, 1992. Citado na página 8.
- 18 NETO, A. H. C. The carbon new age. *Materials Today*, Elsevier, v. 13, n. 3, p. 12–17, 2010. Citado na página 8.
- 19 HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 11, p. 868, 2010. Citado na página 8.
- 20 KAISER, K. et al. An sp-hybridized molecular carbon allotrope, cyclo [18] carbon. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6459, p. 1299–1301, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 12.
- 21 DIEDERICH, F.; RUBIN, Y. Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 31, n. 9, p. 1101–1123, 1992. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 12.
- 22 GIBSON, J.; HOLOHAN, M.; RILEY, H. 87. amorphous carbon. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Royal Society of Chemistry, p. 456–461, 1946. Citado na página 11.
- 23 RILEY, H. Chemical and crystallographic factors in carbon combustion. *Journal de Chimie Physique*, EDP Sciences, v. 47, p. 565–572, 1950. Citado na página 11.
- 24 HOFFMANN, R. et al. Hypothetical metallic allotrope of carbon. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 105, n. 14, p. 4831–4832, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 86.
- 25 O'KEEFFE, M. et al. The reticular chemistry structure resource (rcsr) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 41, n. 12, p. 1782–1789, 2008. Citado na página 11.
- 26 JOHNSTON, R. L.; HOFFMANN, R. Superdense carbon, c8: Supercubane or analogue of 7-si? *J. Am. Chem. Soc. Ill*, v. 810, 1989. Citado na página 11.
- 27 BUCKNUM, M. J.; HOFFMANN, R. A hypothetical dense 3, 4-connected carbon net and related b2c and cn2 nets built from 1, 4-cyclohexadienoid units. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 116, n. 25, p. 11456–11464, 1994. Citado na página 12.
- 28 BALABAN, A. Carbon and its nets. In: *Symmetry 2*. [S.l.]: Elsevier, 1989. p. 397–416. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 15.
- 29 DIEDERICH, F. Carbon scaffolding: building acetylenic all-carbon and carbon-rich compounds. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 369, n. 6477, p. 199, 1994. Citado na página 12.

- 30 DIEDERICH, F. et al. Synthetic routes to the cyclo [n] carbons. *Helvetica chimica acta*, Wiley Online Library, v. 77, n. 5, p. 1441–1457, 1994. Citado na página 12.
- 31 ANDRIEVSKI, R. Superhard materials based on nanostructured high-melting point compounds: achievements and perspectives. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Elsevier, v. 19, n. 4-6, p. 447–452, 2001. Citado na página 12.
- 32 LI, Q. et al. Superhard monoclinic polymorph of carbon. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 17, p. 175506, 2009. Citado na página 12.
- 33 OGANOV, A. R.; GLASS, C. W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 124, n. 24, p. 244704, 2006. Citado na página 12.
- 34 UMEMOTO, K. et al. Body-centered tetragonal c<sub>4</sub>: A viable sp<sup>3</sup> carbon allotrope. *Physical review letters*, APS, v. 104, n. 12, p. 125504, 2010. Citado na página 12.
- 35 WANG, J.-T.; CHEN, C.; KAWAZOE, Y. Low-temperature phase transformation from graphite to s p 3 orthorhombic carbon. *Physical Review Letters*, APS, v. 106, n. 7, p. 075501, 2011. Citado na página 13.
- 36 ZHAO, Z. et al. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic c<sub>8</sub>. *Physical review letters*, APS, v. 107, n. 21, p. 215502, 2011. Citado na página 13.
- 37 SHENG, X.-L. et al. T-carbon: a novel carbon allotrope. *Physical review letters*, APS, v. 106, n. 15, p. 155703, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 13, 66 e 79.
- 38 ZHANG, J. et al. Pseudo-topotactic conversion of carbon nanotubes to t-carbon nanowires under picosecond laser irradiation in methanol. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 683, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 66.
- 39 XU, K. et al. Preparation of t-carbon by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon*, Elsevier, v. 157, p. 270–276, 2020. Citado na página 13.
- 40 TIAN, F. et al. Superhard f-carbon predicted by ab initio particle-swarm optimization methodology. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 24, n. 16, p. 165504, 2012. Citado na página 13.
- 41 NIU, H. et al. Families of superhard crystalline carbon allotropes constructed via cold compression of graphite and nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 108, n. 13, p. 135501, 2012. Citado na página 14.
- 42 BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987. Citado na página 14.
- 43 BALABAN, A.; RENTIA, C. C.; CIUPITU, E. Chemical graphs. 6. estimation of relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon. *Revue Roumaine de Chimie*, EDITURA ACADEMIEI ROMANE CALEA 13 SEPTEMBRIE 13, SECTOR 5, BUCHAREST RO ..., v. 13, n. 2, p. 231–+, 1968. Citado na página 14.
- 44 LI, G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 19, p. 3256–3258, 2010. Citado na página 14.

- 45 KIM, B. G.; CHOI, H. J. Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile dirac cones. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 11, p. 115435, 2012. Citado na página 14.
- 46 MALKO, D. et al. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical review letters*, APS, v. 108, n. 8, p. 086804, 2012. Citado na página 14.
- 47 WEHLING, T.; BLACK-SCHAFFER, A. M.; BALATSKY, A. V. Dirac materials. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 63, n. 1, p. 1–76, 2014. Citado na página 15.
- 48 ZHONG, C. et al. Three-dimensional pentagon carbon with a genesis of emergent fermions. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, p. 15641, 2017. Citado na página 15.
- 49 JO, J. Y.; KIM, B. G. Carbon allotropes with triple bond predicted by first-principle calculation: Triple bond modified diamond and t-carbon. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 7, p. 075151, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 63.
- 50 BALABAN, A. T. Expanded carbon lattices and congener hydrocarbons with directionally inserted triple bonds. *Open Chemical Physics Journal*, v. 5, p. 1–10, 2013. Citado na página 15.
- 51 COSTA, D. G. et al. n-diamondynes: Expanding the family of carbon allotropes. *Carbon*, Elsevier, v. 136, p. 337–344, 2018. Citado 5 vezes nas páginas 16, 63, 66, 76 e 79.
- 52 PLANCK, M. *Wärmestrahlung (The Theory of Heat Radiation, M. Masius, Trans.(English Transl.))*. [S.l.]: Dover Publ., NY, 1914. Citado na página 21.
- 53 EINSTEIN, A. On a heuristic point of view about the creation and conversion of light. *Annalen der Physik*, v. 17, n. 6, p. 132–148, 1905. Citado na página 21.
- 54 BROGLIE, L. d. Waves and quanta. *Nature*, v. 112, n. 2815, p. 540, 1923. Citado na página 21.
- 55 DIRAC, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 1981. Citado na página 22.
- 56 JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. [S.l.]: John wiley & sons, 2017. Citado na página 23.
- 57 KAUFMAN, V.; MINNHAGEN, L. Accurate ground-term combinations in ne i. *JOSA*, Optical Society of America, v. 62, n. 1, p. 92–95, 1972. Citado na página 23.
- 58 LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. *Quantum chemistry*. [S.l.]: Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2000. v. 5. Citado na página 23.
- 59 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012. Citado na página 23.
- 60 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. Citado na página 23.
- 61 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 45.

- 62 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 3 vezes nas páginas 27, 30 e 45.
- 63 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548. Citado na página 27.
- 64 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. Citado na página 27.
- 65 DIRAC, P. A. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1930. v. 26, n. 3, p. 376–385. Citado na página 27.
- 66 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 36.
- 67 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 36.
- 68 PERDEW, J. P.; ZIESCHE, P.; ESCHRIG, H. *Electronic structure of solids' 91*. [S.l.]: Akademie Verlag, Berlin, 1991. Citado na página 36.
- 69 PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986. Citado na página 36.
- 70 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 45.
- 71 PERDEW, J. P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008. Citado na página 37.
- 72 GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Citado na página 38.
- 73 MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, APS, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 46.
- 74 GIANNIZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 39, p. 395502 (19pp), 2009. Disponível em: <<http://www.quantum-espresso.org>>. Citado na página 45.
- 75 GIANNIZZI, P. et al. Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 46, p. 465901, 2017. Citado na página 45.

- 76 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado na página 46.
- 77 VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, APS, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990. Citado na página 46.
- 78 MACDONALD, J. R. Review of some experimental and analytical equations of state. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 41, n. 2, p. 316, 1969. Citado na página 46.
- 79 JONES, E. et al. Scipy: Open source scientific tools for python. <https://www.scipy.org>, 2001. Citado na página 46.
- 80 VARINI, N. et al. Enhancement of dft-calculations at petascale: Nuclear magnetic resonance, hybrid density functional theory and car–parrinello calculations. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 184, n. 8, p. 1827–1833, 2013. Citado na página 47.
- 81 MARQUES, M. A.; D’AVEZAC, M.; MAURI, F. Magnetic response and nmr spectra of carbon nanotubes from ab initio calculations. *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 12, p. 125433, 2006. Citado na página 47.
- 82 JAMESON, A. K.; JAMESON, C. J. Gas-phase  $^{13}\text{C}$  chemical shifts in the zero-pressure limit: refinements to the absolute shielding scale for  $^{13}\text{C}$ . *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 134, n. 5, p. 461–466, 1987. Citado na página 47.
- 83 CHEN, X.-Q. et al. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, Elsevier, v. 19, n. 9, p. 1275–1281, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 47, 69 e 80.
- 84 SAVIN, A. et al. Electron localization in solid-state structures of the elements: the diamond structure. *Angewandte Chemie International Edition in English*, Wiley Online Library, v. 31, n. 2, p. 187–188, 1992. Citado na página 47.
- 85 DUBBELDAM, D. et al. Raspa: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation*, Taylor & Francis, v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016. Citado na página 48.
- 86 POTOFF, J. J.; SIEPMANN, J. I. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AICHE journal*, Wiley Online Library, v. 47, n. 7, p. 1676–1682, 2001. Citado na página 48.
- 87 CASEWIT, C.; COLWELL, K.; RAPPE, A. Application of a universal force field to organic molecules. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 114, n. 25, p. 10035–10046, 1992. Citado na página 48.
- 88 HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing in science & engineering*, IEEE Computer Society, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007. Citado na página 48.
- 89 MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 2011. Citado na página 48.

- 90 KOKALJ, A. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, Elsevier, v. 17, n. 3-4, p. 176–179, 1999. Citado na página 48.
- 91 MACRAE, C. F. et al. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 39, n. 3, p. 453–457, 2006. Citado na página 48.
- 92 CARTIGNY, P. et al. Diamond formation: a stable isotope perspective. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Annual Reviews, v. 42, p. 699–732, 2014. Citado na página 51.
- 93 PIERSON, H. O. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. [S.l.]: William Andrew, 2012. Citado na página 52.
- 94 HOM, T.; KISZENIK, W.; POST, B. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. ii. lattice constants of germanium silicon, and diamond. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 8, n. 4, p. 457–458, 1975. Citado na página 52.
- 95 GRIMSDITCH, M.; RAMDAS, A. Brillouin scattering in diamond. *Physical Review B*, APS, v. 11, n. 8, p. 3139, 1975. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 67.
- 96 GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 52, 58 e 60.
- 97 WARREN, J. et al. Lattice dynamics of diamond. *Physical Review*, APS, v. 158, n. 3, p. 805, 1967. Citado na página 52.
- 98 HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 118, n. 18, p. 8207–8215, 2003. Citado na página 54.
- 99 HANNEMAN, R.; STRONG, H.; BUNDY, F. Hexagonal diamonds in meteorites: implications. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 155, n. 3765, p. 995–997, 1967. Citado na página 54.
- 100 FRONDEL, C.; MARVIN, U. B. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 214, n. 5088, p. 587–589, 1967. Citado na página 54.
- 101 LONSDALE, K. The structure of the benzene ring in c6 (ch3) 6. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 123, n. 792, p. 494–515, 1929. Citado na página 54.
- 102 PAN, Z. et al. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite bn and lonsdaleite. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 5, p. 055503, 2009. Citado na página 54.
- 103 FAYOS, J. Possible 3d carbon structures as progressive intermediates in graphite to diamond phase transition. *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, Calif.: Academic Press, 1969-, v. 148, n. 2, p. 278–285, 1999. Citado na página 54.

- 104 KRAUS, D. et al. Nanosecond formation of diamond and lonsdaleite by shock compression of graphite. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–6, 2016. Citado na página 54.
- 105 NÉMETH, P. et al. Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–5, 2014. Citado na página 54.
- 106 BUNDY, F.; KASPER, J. Hexagonal diamond—a new form of carbon. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 46, n. 9, p. 3437–3446, 1967. Citado na página 55.
- 107 MISRA, A. et al. Hexagonal diamond synthesis on h-gan strained films. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 89, n. 7, p. 071911, 2006. Citado na página 55.
- 108 FROHS, W. et al. Carbon, 3. graphite. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley Online Library, 2000. Citado na página 55.
- 109 BURCHELL, T. D. *Carbon materials for advanced technologies*. [S.l.]: Elsevier, 1999. Citado na página 57.
- 110 WYCKOFF, R. Crystal structures 1 (7–83). *American Mineralogist Crystal Structure Database*, 1963. Citado na página 58.
- 111 FURTHMÜLLER, J.; HAFNER, J.; KRESSE, G. Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials. *Physical review B*, APS, v. 50, n. 21, p. 15606, 1994. Citado na página 58.
- 112 BENEDICT, L. X. et al. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 286, n. 5-6, p. 490–496, 1998. Citado na página 58.
- 113 BILLUPS, W.; HALEY, M. M. Spiropentadiene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 113, n. 13, p. 5084–5085, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 73.
- 114 ESTEVES, P. M.; FERREIRA, N. B.; CORRÊA, R. J. Neutral structures with a planar tetracoordinated carbon based on spiropentadiene analogues. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 24, p. 8680–8685, 2005. Citado na página 64.
- 115 JR, D. R. L. A survey of carbon-carbon bond lengths. *Tetrahedron*, Elsevier, v. 17, n. 3-4, p. 125–134, 1962. Citado na página 65.
- 116 ZAVITSAS, A. A. The relation between bond lengths and dissociation energies of carbon- carbon bonds. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 107, n. 6, p. 897–898, 2003. Citado na página 65.
- 117 BRADLEY, C.; CRACKNELL, A. *The mathematical theory of symmetry in solids: representation theory for point groups and space groups*. [S.l.]: Oxford University Press, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 78.

- 118 LI, D. et al. Modulated t carbon-like carbon allotropes: an ab initio study. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 33, p. 17364–17369, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 79.
- 119 BORN, M. On the stability of crystal lattices. i. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.], 1940. v. 36, n. 2, p. 160–172. Citado 2 vezes nas páginas 67 e 79.
- 120 MOUHAT, F.; COUDERT, F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Physical Review B*, APS, v. 90, n. 22, p. 224104, 2014. Citado na página 67.
- 121 ORTIZ, A. U. et al. Anisotropic elastic properties of flexible metal-organic frameworks: how soft are soft porous crystals? *Physical review letters*, APS, v. 109, n. 19, p. 195502, 2012. Citado na página 69.
- 122 KIM, D.-H.; ROGERS, J. A. Stretchable electronics: materials strategies and devices. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 24, p. 4887–4892, 2008. Citado na página 69.
- 123 VALENTINE, A. D. et al. Hybrid 3d printing of soft electronics. *advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 29, n. 40, p. 1703817, 2017. Citado na página 69.
- 124 GONG, S.; CHENG, W. One-dimensional nanomaterials for soft electronics. *Advanced Electronic Materials*, Wiley Online Library, v. 3, n. 3, p. 1600314, 2017. Citado na página 69.
- 125 BAUGHMAN, R. et al. Structural basis for semiconducting and metallic polymer dopant systems. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 82, n. 2, p. 209–222, 1982. Citado na página 69.
- 126 SUHAI, S. Bond alternation in infinite polyene: Peierls distortion reduced by electron correlation. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 96, n. 6, p. 619–625, 1983. Citado na página 70.
- 127 WHANGBO, M.-H.; HOFFMANN, R.; WOODWARD, R. B. Conjugated one and two dimensional polymers. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 366, n. 1724, p. 23–46, 1979. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- 128 PEIERLS, R. E. *Quantum theory of solids*. [S.l.]: Clarendon Press, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- 129 CHIEN, J. C.; KARASZ, F.; SHIMAMURA, K. An estimate of bond length alternation in trans-polyacetylene. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, Wiley Online Library, v. 3, n. 10, p. 655–659, 1982. Citado na página 71.
- 130 CHIEN, J. C. *Polyacetylene: chemistry, physics, and material science*. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado na página 71.
- 131 THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 87, n. 9-10, p. 1051–1069, 2015. Citado na página 75.

- 132 BLANKENSHIP, T. S.; MOKAYA, R. Cigarette butt-derived carbons have ultra-high surface area and unprecedented hydrogen storage capacity. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 12, p. 2552–2562, 2017. Citado na página 75.
- 133 WONG-FOY, A. G.; MATZGER, A. J.; YAGHI, O. M. Exceptional h<sub>2</sub> saturation uptake in microporous metal- organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 128, n. 11, p. 3494–3495, 2006. Citado na página 75.
- 134 HU, M. et al. Compressed carbon nanotubes: a family of new multifunctional carbon allotropes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 1331, 2013. Citado na página 85.
- 135 FEDIK, N. et al. Can aromaticity be a kinetic trap? example of mechanically interlocked aromatic [2-5] catenanes built from cyclo [18] carbon. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, 2020. Citado na página 85.
- 136 NISAR, J. et al. Semiconducting allotrope of graphene. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 23, n. 38, p. 385704, 2012. Citado na página 87.
- 137 KAO, J.; RADOM, L. An ab initio molecular orbital study of structures and energies of spiro compounds: spiropentane, spiropentene, spiropentadiene, spiro [2.4] hepta-4, 6-diene, spiro [2.4] heptatriene, and spiro [4.4] nonatetraene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 100, n. 3, p. 760–767, 1978. Citado na página 107.
- 138 SHAVITT, I.; EWING, D. W.; BENE, J. E. D. Ab initio study of spiropentadiene, c<sub>5</sub>h<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 113, n. 24, p. 9389–9391, 1991. Citado na página 107.
- 139 DODZIUK, H.; LESZCZYNSKI, J.; JACKOWSKI, K. Theoretical study of spiropentane, spiropentene and spiropentadiene. *Tetrahedron*, Elsevier, v. 57, n. 26, p. 5509–5513, 2001. Citado na página 107.

# Apêndices



# APÊNDICE A -

## A.1 Energia de corte das funções de onda e grid de vetores $\vec{k}$

Para determinar os parâmetros básicos do cálculo, como a energia de corte para as ondas planas e a densidade do grid de vetores  $\vec{k}$ , a Figura 40 mostra como a energia total, força total e pressão total variam em função desses dois parâmetros para o diamante. É possível observar que a convergência é atingida rapidamente, sendo que após 40 Ry como energia de corte e um grid de 6x6x6 não há mudança significativa em nenhuma das três propriedades. É possível observar também que o consumo de memória RAM e o tempo total de cálculo crescem aproximadamente linearmente com o aumento da energia de corte e de maneira quadrática com o aumento do grid de vetores  $\vec{k}$ .

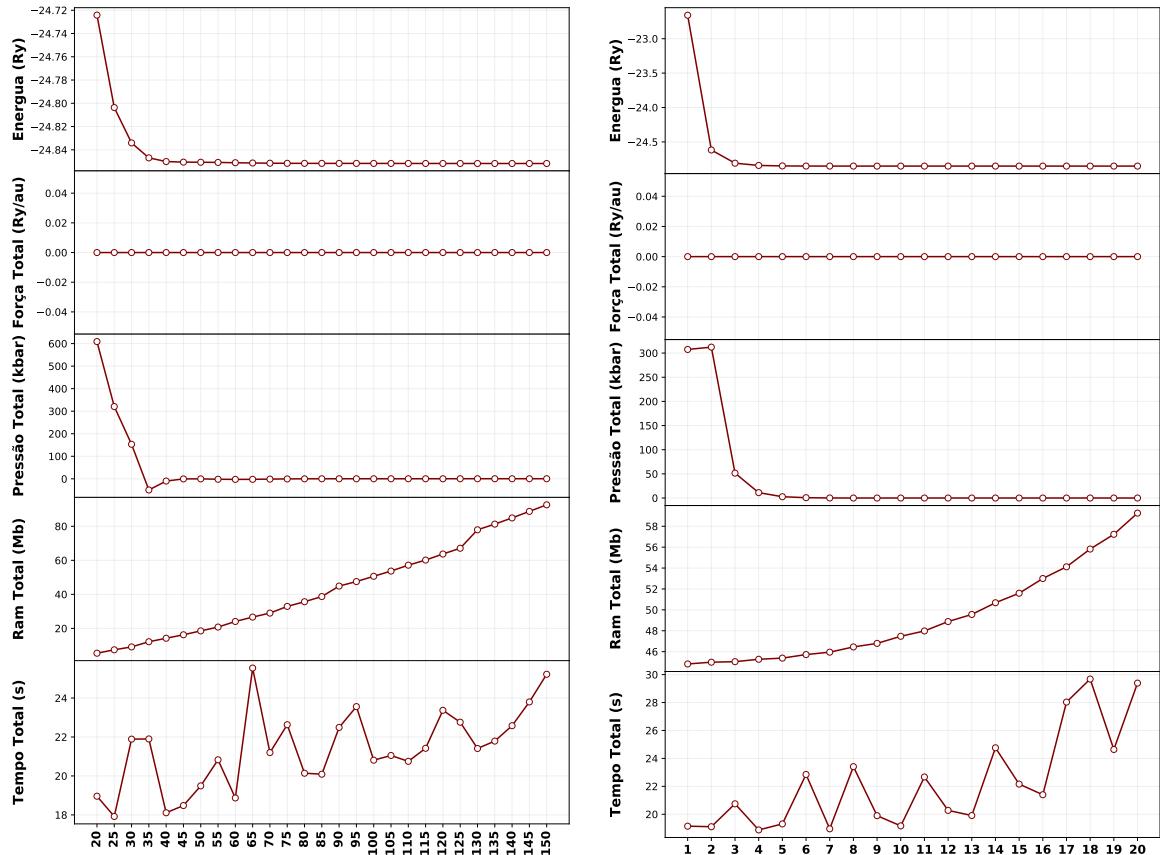


Figura 40 – Convergência de diversas propriedades em função da energia de corte para as ondas planas (direita) e grid de vetores  $\vec{k}$  (esquerda).

A Figura 41 apresenta os resultados para o mesmo teste com a estrutura do Spiro-Carbon. É possível observar um comportamento parecido como o diamante, com a convergência sendo atingida após 40 Ry e um grid de 6x6x6. Entretanto, como o cálculo de

algumas propriedades como modos vibracionais e tensores de susceptibilidade magnética são mais sensíveis à pequenas variações na energia, e portanto, podem apresentar uma convergência mais lenta para todos os cálculos foram utilizados 80 Ry como energia de corte para as funções de onda e um grid de vetores  $\vec{k}$  de 12x12x12.

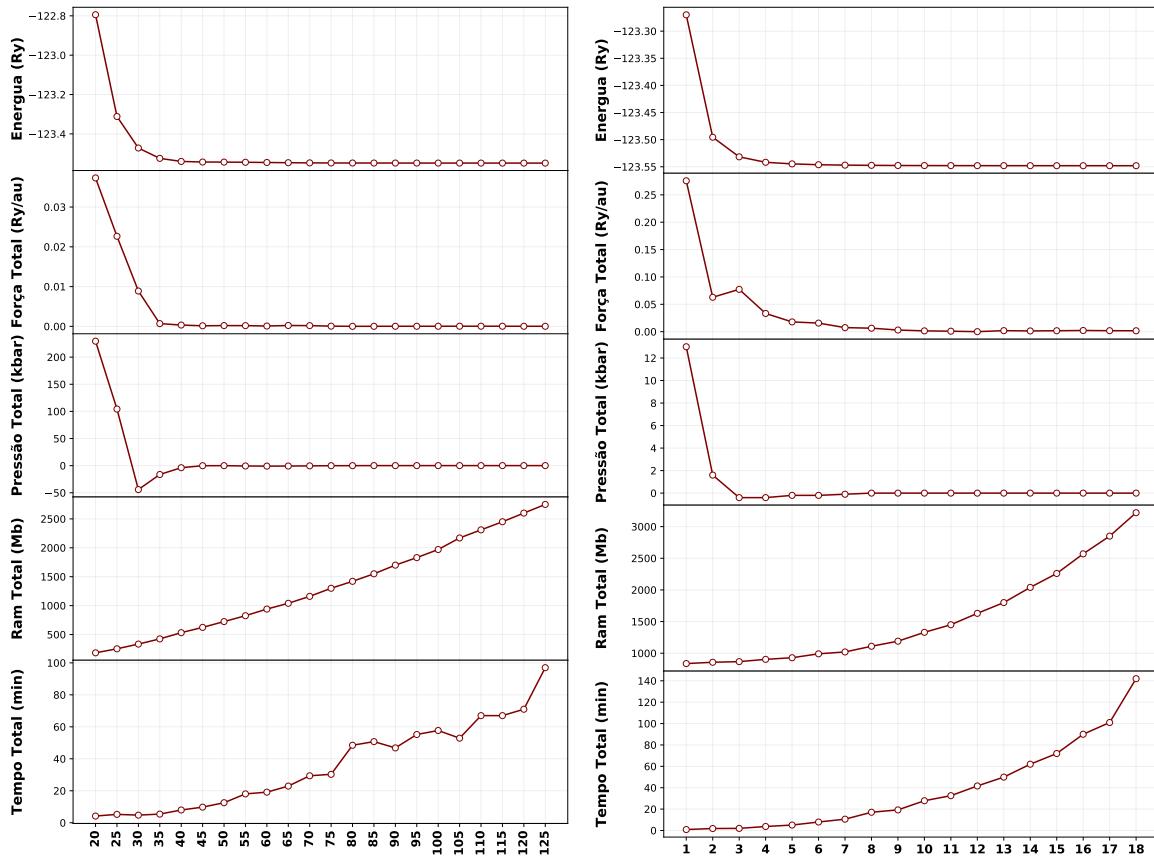


Figura 41 – Convergência de diversas propriedades em função da energia de corte para as ondas planas (direita) e grid de vetores  $\vec{k}$  (esquerda) para o Spiro-Carbon.

## A.2 Grid de vetores $\vec{q}$ para dispersão de fônlons

Outro parâmetro importante que deve ser avaliado é o grid de vetores  $\vec{q}$  utilizados para calcular a dispersão de fônlons. Como a dispersão de fônlons é calculada para os vetores compostos nesse grid que não equivalentes por simetria e esse tipo de cálculo é extremamente demorado e demanda considerável recurso computacional, é preciso utilizar o menor grid possível que apresente considerável confiabilidade. A Figura 42 apresenta a dispersão de fônlons calculada com grids de vetores  $\vec{q}$  de 2x2x2 (Verde), 4x4x4 (Ciano), 6x6x6 (Marrom) e 8x8x8 (Púrpura). Como é possível observar, o grid de 4x4x4 já apresenta convergência satisfatória e, portanto, foi escolhido para todos os cálculos ao longo deste trabalho.

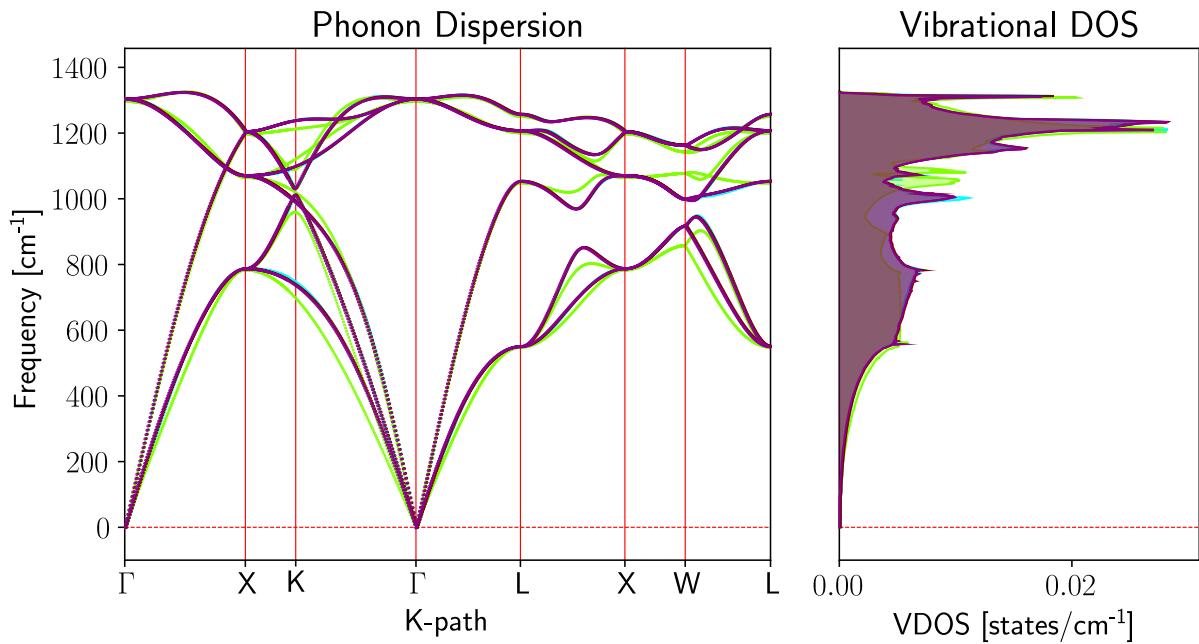


Figura 42 – Convergência da frequência dos modos vibracionais com o grid de  $\vec{q}$ . Verde - 2x2x2, Ciano - 4x4x4, Marrom = 6x6x6 e Púrpura - 8x8x8.

### A.3 Cálculos para a molécula Spiropentadieno

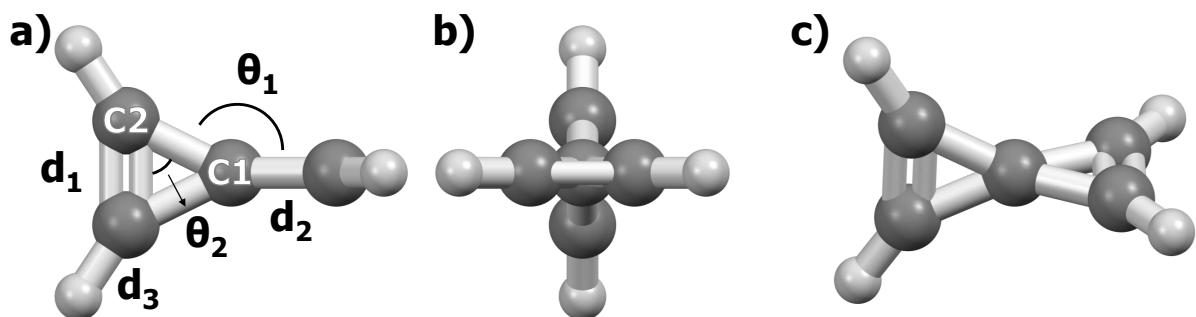


Figura 43 – Representação da estrutura da molécula spiropentadiene.

Tabela 9 – Comparaçāo entre valores calculados com diferentes funcionais para a molécula spiropentadiene.

	$d_1$ (Å)	$d_2$ (Å)	$d_3$ (Å)	$\theta_1$ (°)	$\theta_2$ (°)	HOMO-LUMO. (eV)
HF/STO-3G [137]	1.296	1.473	1.077	147.0	-	15.91
MP2/6-31+G(dp) [138]	1.328	1.480	1.078	146.6	66.0	-
MP2/6-311++G** [139]	1.331	1.485	1.083	146.2	-	-
M062X/6-311+G(d,p)	1.311	1.477	1.080	150.2	63.6	3.94
GGA-PBE-D3/PW	1.319	1.482	1.087	150.1	63.6	3.92
HSE/PW	-	-	-	-	-	5.22

Para comparação com as estruturas estendidas cálculos de referência para a molécula spiropentadieno (Figura 43) foram feitos e os resultados são apresentados na Tabela 9, comparados com outros resultados obtidos da literatura.

## A.4 Cálculos para (poli)acetileno

A Figura 44 apresenta o diagrama de bandas do *trans*-(poli)acetileno de duas formas diferentes: a) sem distorção de Peierls com ambas as ligações com o mesmo comprimento e *band gap* igual a 0 eV e b) com distorção de Peierls com duas ligações de comprimentos diferentes e apresentando *band gap* de aproximadamente 0.3 eV.

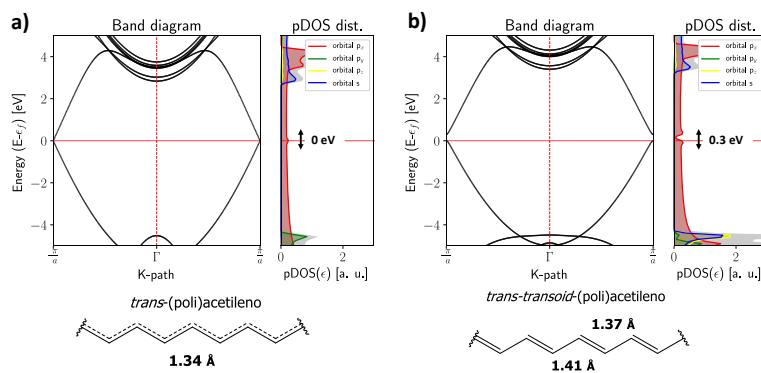


Figura 44 – Diagrama de bandas do a) *trans*-(poli)acetileno e b) *trans-transoid*-(poli)acetileno.

A Figura 45 apresenta o diagrama de bandas do *cis*-(poli)acetileno de três formas diferentes: a) sem distorção de Peierls com ambas as ligações com o mesmo comprimento e *band gap* igual a 0 eV, b) com distorção de Peierls mas na forma do *cis-cisoid*-(poli)acetileno com *band gap* igual a 0.8 eV e c) com distorção de Peierls na forma da *trans-cisoid*-(poli)acetileno com band-gap igual a 0.3 eV

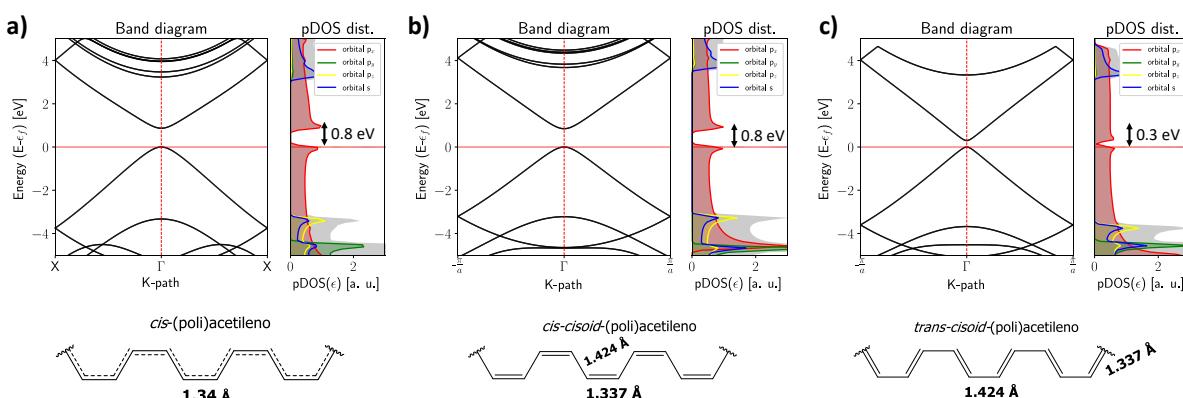


Figura 45 – Diagrama de bandas do a) *cis*-(poli)acetileno, b) *cis-cisoid*-(poli)acetileno e c) *trans-cisoid*-(poli)acetileno.