

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MARANHÃO – UEMA  
CAMPUS CAXIAS  
CURSO DE FÍSICA LICENCIATURA**

**NÁDIA ALVES FERREIRA NUNES**

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

Caxias – MA  
2024

**NÁDIA ALVES FERREIRA NUNES**

**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto ao curso de Licenciatura em Física de centro de Estudos Superiores de Caxias - CESC/UEMA, como um dos requisitos para obtenção do título de licenciada em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Alberto Santos Porto

N972e Nunes, Nádia Alves Ferreira

Estudo teórico computacional das propriedades eletrônicas e nanoestruturas de carbono / Nádia Alves Ferreira Nunes. \_\_Caxias: Campus Caxias, 2024.

64f.

Monografia (Graduação) – Universidade Estadual do Maranhão – Campus Caxias, Curso de Licenciatura em Física.

Orientador: Prof. Dr. João Alberto Santos Porto.

1. DFT. 2. Estruturas eletrônicas. 3. Siesta. Spintrônica. I. Título.  
CDU 53:620.3

**NÁDIA ALVES FERREIRA NUNES**

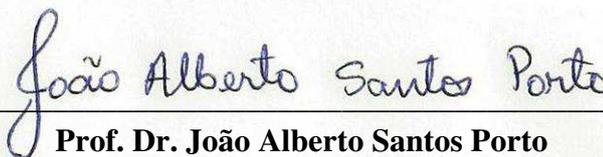
**ESTUDO TEÓRICO COMPUTACIONAL DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto ao curso de Licenciatura em Física de centro de Estudos Superiores de Caxias - CESC/UEMA, como um dos requisitos para obtenção do título de licenciada em Física.

**Orientador:** Prof. Dr. João Alberto Santos Porto

Aprovado em: 28/08/2024

BANCA EXAMINADORA



---

**Prof. Dr. João Alberto Santos Porto**  
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)



---

**Prof. Dr. Iure da Silva Carvalho**  
Doutor em Física da Matéria Condensada.  
Universidade Federal de Sergipe

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

GIOVANE DE SOUZA SILVA

Data: 31/10/2024 15:52:21-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>

---

**Prof. Dr. Giovane de Souza Silva**

Doutor em Física Teórica.  
Universidade Federal do ABC.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão, em primeiro lugar, a Deus por me dar a vida, bem como aos meus pais, Silvano de Freitas Nunes e Sandra Alves Ferreira Nunes, por sempre me incentivarem a estudar.

Agradeço também à minha irmã e aos meus irmãos, especialmente minha avó Lúcia Maria da Conceição, que amo muito. Aos meus tios e tias paternas, que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram em todos os momentos!

Agradeço ao meu Orientador, Professor João Alberto Santos Porto, por sua orientação e apoios inestimáveis ao longo de todo o processo. Sua experiência, paciência e compromisso foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Sem o seu suporte dedicado, não teria alcançado estes resultados. O sucesso deste trabalho dependeu de sua dedicação ao compartilhar conhecimento, paciência e incentivo ao longo do processo. Agradeço todas as contribuições úteis e pela empatia. Jamais esquecerei a confiança que depositou em mim desde o começo.

Ao meu professor, Mateus Silva Rêgo, minha gratidão por minha primeira experiência de pesquisa sob sua orientação. Muito obrigado por abrir suas portas para mim e por me ajudar em todos os momentos em que precisei. Sua ajuda desde o início, principalmente durante os momentos difíceis, e sua empatia foram essenciais para meu avanço. Sempre estava disponível para responder às minhas perguntas e fornecer orientação.

Aos meus estimados professores, Ediomar Serra, Giovane Souza, Iure Carvalho, Juliermes Carvalho e Mateus Rêgo, agradeço sinceramente por todas as aulas ministradas durante a graduação e pelas valiosas contribuições para meu desenvolvimento acadêmico e pessoal. Agradeço aos demais professores do curso de física UEMA Campus Caxias.

Aos meus amigos e colegas de turma. Todos. Em especial, ao Leonardo, Marcos Vinícius, Pedro Henrique, Marcos Vinicius Maciel, Bianka, Moises, Victor, Marcio, Regis, Mateus Matos, Pedro Victor e Miguel pelas boas conversas, risadas e afins. Sua presença e compreensão foram essenciais nesse período da graduação.

Às minhas amigas Ana Carina, Eduarda, Tamires, Raneyvila, Étiça, Mirelly, agradeço profundamente pela amizade e pelo incentivo constantes. Vocês são muito especiais para mim e desempenharam um papel importante ao longo dessa jornada.

Às minhas amigas, quase irmãs, Tamara, Kariny, Cleane e Gessica. Agradeço profundamente por estarem sempre ao meu lado durante a graduação. Sem dúvida, vocês foram as

melhores pessoas que Deus poderia ter colocado em minha vida e tornaram esse período mais leve. Obrigada pela amizade e pelo carinho. Amo vocês!

Também não posso deixar de agradecer à Maria Fernanda pelo apoio e incentivo constantes durante a escrita deste trabalho. Suas palavras de encorajamento foram fundamentais para que eu seguisse em frente. Obrigada pela paciência e amizade.

Ao Vanderson, que sempre acreditou em mim e sempre me incentivou a estudar e crescer, nossa amizade será sempre uma das minhas mais queridas. Você é um verdadeiro cristal em minha vida!

Ao Laboratório de Física Aplicada à Energias Renováveis.

Por fim, agradeço à Universidade Estadual do Maranhão e a minha turma 2020.1 pela colaboração e troca de ideias que enriqueceram minha experiência acadêmica.

Muito obrigada a todos!

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano”.

Isaac Newton

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Esquema mostrando uma escala nanométrica .....	21
<b>Figura 2</b> - Fulereo (C60).....	23
<b>Figura 3</b> - Nanoturbo de Carbono (CNTs) .....	24
<b>Figura 4</b> - Grafeno .....	25
<b>Figura 5</b> - Monocamada de Grafite .....	25
<b>Figura 6</b> - Representação da estrutura Phagrafeno .....	26
<b>Figura 7</b> - Hibridizações dos orbitais s e p .....	28
<b>Figura 8</b> - Redes de células unitárias das 14 redes de Bravais 3D .....	29
<b>Figura 9</b> - Dispersão de elétrons e fônons .....	33
<b>Figura 10</b> - Estrutura cristalina célula unitária .....	34
<b>Figura 11</b> - GNRs .....	37
<b>Figura 12</b> - Estrutura química em um 3-ZGNR-EA .....	38
<b>Figura 13</b> - (a) Gráficos da energia (b) Gráfico densidade de estados (DOS) em torno da energia de Fermi e (c até f) DOS local (LDOS) para os estados HOMO e LUMO do QD em uma configuração sem polarização de spin (NP). .....	47
<b>Figura 14</b> - (a) Gráficos da energia (b) Gráfico densidade de estados (DOS) em torno da energia de Fermi e (c até f) DOS local (LDOS) para os estados HOMO e LUMO do QD em uma configuração ferromagnético (FM). (g) O gráfico de polarização de spin está no lado direito da DOS. Regiões com excesso de elétrons spin-up (-down) correspondem a nuvens de cor azul (vermelha).....	48
<b>Figura 15</b> - (a) Gráficos da <i>energia</i> (b) <i>Gráfico</i> densidade de estados (DOS) em torno da energia de Fermi e (c até f) DOS local (LDOS) para os estados HOMO e LUMO do QD em uma configuração antiferromagnético (AFM). (g) O gráfico de polarização de spin está no lado direito da DOS. Regiões com excesso de elétrons spin-up (-down) correspondem a nuvens de cor azul (vermelha).....	49
<b>Figura 16</b> - Estrutura de bandas eletrônicas e DOS para a nanofita de grafeno com bordas as linhas de dímeros C-C ao longo de sua largura. ....	52
<b>Figura 17</b> - (a) Estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para a nanofita de grafeno com borda de zigzag em configurações eletrônicas (NP). (b) Densidade Local de Estados - LDOS para o sistema NP. (c) Densidade de carga polarizada de spin para os sistemas NP.....	54
<b>Figura 18</b> - (a) Estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para a nanofita de grafeno com borda de zigzag em configurações eletrônicas (FM). (b)Densidade Local de Estados - LDOS para o sistema FM. Densidade de carga polarizada de spin para os sistemas FM. ....	55
<b>Figura 19</b> - (a) Estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para a nanofita de grafeno com borda de zigzag em configurações eletrônicas (AFM). (b) Densidade Local de Estados - LDOS para o sistema AFM. Densidade de carga polarizada de spin para os sistemas AFM.....	57
<b>Figura 20</b> - Concatenação do bloco molecular alterando a direção "y" em cada bloco para gerar um novo formato na nanofita, os hexágonos em verde representam o bloco molecular e os hexágonos em vermelho são os pontos ligantes entre os blocos.....	58

<b>Figura 21</b> - Gráfico de bandas e DOS nas nanofitas de largura N1, N2 e N3, ilustração das LDOS do Nível de Fermi.....	59
<b>Figura 22</b> – Explicação do limite bidimensional do bloco molecular estudado neste trabalho. ....	60
<b>Figura 23</b> - Estrutura de bandas eletrônicas ao longo de linhas especiais da zona de Brillouin (BZ) para o sistema 2D baseado no quantum dot como seu bloco de construção elementar. O nível de Fermi é representado pela linha verde tracejada. Os círculos vermelhos destacam pontos onde observamos bandas de fronteira cruzando o nível de Fermi. ....	61

## LISTA DE SIGLAS

AGNR	Armchair Graphene Nanoribbon
AFM	Antiferromagnetico
BO	Born-Oppenheimer
BZ	Brillouin Zone
DFT	Density Functional Theory;
DZP	Double Zeta basis plus a polarization function;
EF	Energia de Fermi
FM	Ferromagnetico
GGA	Generalized Gradient Approximation
HUMO	Highest Occupied Molecular Orbital
PDOS	Projected Density of States
GNR	Graphene Nanoribbon
NP	Non Polarized
SP	Spin Polarized
LCAO's	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LDOS	Local Density of States
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
QD	Quantum Dot
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms;
ZGNR	Zigzag Graphene Nanoribbon.
SWCNTs	Nanotubos de carbono de parede Simples
MWCNTs	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

## LISTA DE SÍMBOLOS

$V(\mathbf{r})$	Potencial periódico da estrutura;
$\psi(\mathbf{r})$	Função de onda;
$E\psi(\mathbf{r})$	Energia do Sistema;
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano do sistema;
$ij\delta$	Delta de Kronecker;
$\lambda$	Comprimento de onda;
$\mathbf{k}$	Vetor de onda;
$d$	Distância;
$\mathbf{VG}$	Coefficiente de Fourier do Potencial;
$\mathbf{Uk}(\mathbf{r})$	Função Periódica;
$fj$	Fator de espalhamento;
$F(\mathbf{q})$	Fator de estrutura;
$V_{eff}(r)$	Potencial efetivo;
$V_{ext}(\mathbf{r})$	Potencial externo;
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade eletrônica;
$\mathbf{VXC p}$	Potencial de troca-correlação,
$V_{pseudo}(\mathbf{r})$	Pseudopotencial;
$V_{coulomb}(\mathbf{r})$	Potencial Colombiano;

## RESUMO

A proposta desta pesquisa é examinar as propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) que foram automontadas a partir de um precursor molecular recentemente sintetizado experimentalmente. A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é o fundamento da metodologia utilizada. Essa teoria é implementada no software SIESTA, que é especialmente útil para cálculos *ab initio* em sistemas grandes. Ao levar em consideração as interações eletrônicas, a análise das propriedades eletrônicas foi realizada usando a aproximação de Born-Oppenheimer. Essa abordagem simplificou a complexidade da questão, caracterizando os núcleos atômicos como fixos e permitindo a movimentação dos elétrons ao redor deles. Os parâmetros de simulação que foram cuidadosamente fundamentados em dados experimentais e revisões da literatura científica. Os resultados obtidos incluem a medida da densidade de estados eletrônicos e a quantificação da disparidade de energia, que explicam o comportamento eletrônico das nanoestruturas examinadas. A análise discutida mostrou que as abordagens teóricas e computacionais são eficazes na caracterização das propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono. Isso permite uma compreensão mais clara de suas aplicações futuras, especialmente em campos que estão se desenvolvendo como a spintrônica.

**Palavras-chave:** DFT, Estruturas Eletrônicas, SIESTA, Spintrônica.

## ABSTRACT

The aim of this research is to examine the structural and electronic properties of one-dimensional (1D) and two-dimensional (2D) carbon nanostructures that were self-assembled from a molecular precursor recently synthesized experimentally. Density Functional Theory (DFT) is the foundation of the methodology used. This theory is implemented in the SIESTA software, which is particularly useful for ab initio calculations in large systems. By taking electronic interactions into account, the analysis of electronic properties was carried out using the Born-Oppenheimer Approximation. This approach simplified the complexity of the issue by treating atomic nuclei as fixed, allowing electrons to move around them. The simulation parameters were carefully based on experimental data and literature reviews. The results obtained include the measurement of the electronic density of states and the quantification of the energy gap, which explain the electronic behavior of the nanostructures examined. The discussed analysis showed that theoretical and computational approaches are effective in characterizing the electronic properties of carbon nanostructures. This enables a clearer understanding of their future applications, especially in emerging fields such as spintronics.

**Keywords:** DFT, Electronic Structures, SIESTA, Spintronics.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	18
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TÉORICA</b> .....	20
<b>2.1 História da nanociência</b> .....	20
<b>2.2 O Elemento Carbono e Nanoestruturas de Carbono</b> .....	22
2.2.1 Fulereo.....	23
2.2.2 Nanotubos de carbono .....	24
2.2.3 Grafeno.....	25
2.2.4 Phagrafeno.....	26
2.2.5 Nanoestrutura de Carbono.....	27
2.2.6 Hibridização do Carbono .....	28
<b>2.3 Física do Estado Sólido</b> .....	29
2.3.1 Redes Bravais.....	29
2.3.2 Rede Recíproca .....	31
2.3.3 Célula unitária .....	34
2.3.4 Processos de sintetização de novas estruturas de Carbono .....	36
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	39
<b>3.1 Interações eletrônicas</b> .....	39
<b>3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer</b> .....	39
<b>3.3 O Problema dos Muitos Corpos</b> .....	40
<b>3.4 Teoria Funcional da Densidade (DFT)</b> .....	41
<b>3.5 Aproximações Para o Funcional de Troca-Correlação</b> .....	42
3.5.1 Formalismo LDA .....	42
3.5.2 Formalismo GGA.....	42
<b>3.6 Teoria do Pseudopotencial</b> .....	43
<b>4 DETALHES COMPUTACIONAIS</b> .....	45
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	46
<b>5.1 Pontos quânticos (Quantum Dots - QD)</b> .....	46
5.1.1 Paramagnético .....	46
5.1.2 Ferromagnético (FM) e Antiferromagnético (AFM) .....	47
<b>5.2 Nanofitas (1D)</b> .....	51
5.2.1 Armchair.....	51

5.2.2 zigue-zague.....	53
5.2.2.1 Estado paramagnético .....	53
5.2.2.2 Estado ferromagnético (FM) .....	54
5.2.2.3 Estado antiferromagnético (AFM) .....	56
5.2.4 Armchair dos blocos .....	57
<b>5.3 Limite Bidimensional.....</b>	<b>60</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>62</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A associação entre nanociência e nanotecnologia tem sido fundamental para a evolução da tecnologia contemporânea, trazendo inovações e avanços significativos em várias áreas. O trabalho de Feynman ultrapassou o tempo e desencadeou uma revolução científica e tecnológica que tem sido marcada por avanços significativos na compreensão e aplicação prática, impulsionadas pela demanda crescente de materiais mais eficientes e versáteis. Esses desenvolvimentos marcaram uma época de mudanças significativas (Ferreira; Rangel, 2009).

Em virtude de suas propriedades únicas e notáveis, os nanomateriais emergiram como protagonistas promissores nessa área, motivando uma intensa pesquisa e desenvolvimento. A nanociência e a nanotecnologia desempenham um papel importante nesse contexto, explorando como as estruturas moleculares e atômicas em escala nanométrica, equivalente a  $10^{-9}$  metros, podem contribuir para inovações em várias áreas (Rêgo, 2022). Em razão de suas propriedades específicas e ao seu potencial revolucionário para explorações em várias áreas, principalmente no domínio da eletrônica, os nanomateriais se tornaram extremamente importantes neste domínio (Fonseca, 2012).

O aumento do interesse em nanoestruturas de carbono como grafeno e nanotubos nas últimas décadas tem contribuído para avanços significativos na nanotecnologia e na eletrônica. Devido às suas propriedades eletrônicas distintas e ao potencial uso em dispositivos nanoeletrônicos, as nanofitas de carbono, que consistem em fitas de átomos de carbono unidimensionais ou bidimensionais, emergiram como sistemas promissores entre essas estruturas (Terrones *et al*, 2010).

O foco deste estudo é investigar as propriedades eletrônicas e estruturais e a mobilidade eletrônica de nanoestruturas 1D e 2D de carbono automontadas, baseadas em um precursor molecular obtido recentemente de forma experimental. Assim, visa-se estudar as propriedades estruturais de carbono em formato de moléculas e nanofitas, obtidos a partir de blocos básicos contendo anéis de carbono hexagonais, por meio de cálculos de estrutura eletrônica, energia de formação e estabilidade dinâmica; analisar o comportamento eletrônico das nanofitas automontadas utilizando a DFT, conforme implementado no pacote SIESTA, avaliar a energia de ligação de moléculas de interesse com as estruturas de carbono montadas e identificar seu potencial na aplicação em spintrônica; variar a largura das nanofitas automontadas e investigar seu comportamento no limite de largura infinita por meio da simulação de sistemas 2D.

O foco será na aplicação potencial em spintrônica. Além disso, usando simulações de sistemas 2D, este estudo examinará as variações na largura das nanofitas automontadas e como elas se comportam no limite de largura infinita. Em suma, almeja-se o entendimento fundamental e aplicado das nanoestruturas de carbono automontadas, fornecendo informações importantes para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos eletrônicos de alta performance.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Esta seção oferece uma revisão completa da literatura existente nas áreas de nanociência, nanoestruturas de carbono e física do estado sólido, com ênfase especial nas propriedades eletrônicas das nanofitas de carbono. Para avançar no desenvolvimento de materiais nanoscópicos e em suas várias aplicações tecnológicas, é essencial compreender e se na revisão da literatura.

### **2.1 História da nanociência**

Segundo os estudos de Kennedy (2008), a nanociência revolucionou a forma como vemos e interagimos com o mundo material, permitindo a criação de novos materiais com propriedades únicas e aplicações inovadoras. No século XXI, a história da nanociência tem sido marcada por descobertas surpreendentes e avanços tecnológicos significativos. A nanotecnologia, um ramo da nanociência, tem sido aplicada em diversas áreas, desde a medicina até a eletrônica, transformando a maneira como lidamos com os desafios contemporâneos. Conforme destacado por Brown (2010), a história da nanociência no século XXI é caracterizada por uma rápida evolução e um potencial revolucionário, com promessas de avanços significativos em áreas como diagnóstico médico, energia renovável e materiais avançados. A contínua exploração e inovação na nanociência prometem moldar o futuro da tecnologia e da ciência de maneira sem precedentes, ressaltando seu potencial revolucionário para remodelar desde seu surgimento, a nanotecnologia tem testemunhado avanços notáveis, impulsionados por uma série de descobertas e inovações que ocorrem em um ritmo acelerado.

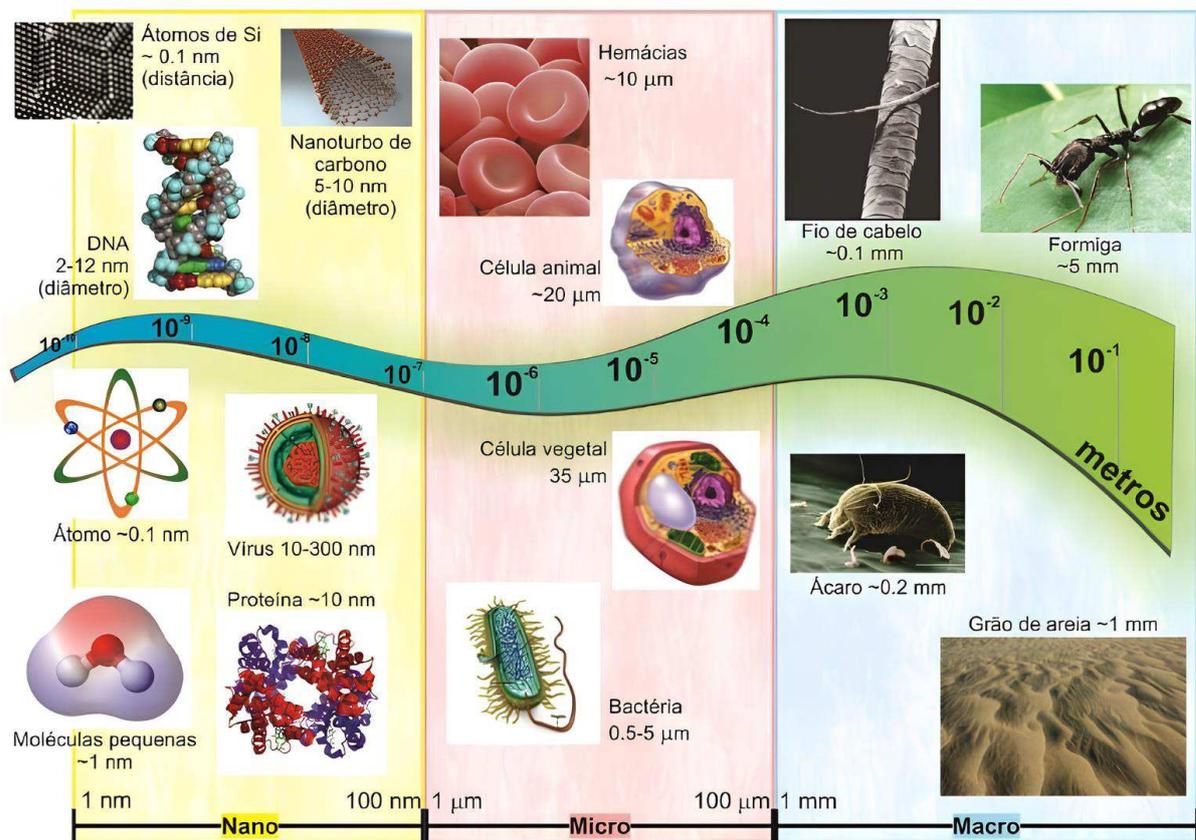
O físico norte-americano Richard Feynman, laureado com o Prêmio Nobel da Física em 1965, desempenhou um papel crucial na origem da nanociência e nanotecnologia ao sugerir, na década de 1950, a construção e manipulação átomo a átomo de estruturas em escala nanométrica. De acordo com Kennedy (2008), a visão visionária de Feynman sobre a manipulação de átomos e moléculas em escala nanométrica marcou o início de uma revolução científica e tecnológica que perdura até os dias atuais. A nanociência e a nanotecnologia resultantes dessa visão têm impactado significativamente várias áreas da ciência e da tecnologia, incluindo física, química, biologia, engenharia de materiais e medicina. Essa influência é atribuída em parte às propriedades únicas dos materiais em escala nanométrica, muitas vezes diferentes daquelas em escala macroscópica, o que abre novas possibilidades para

o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas e personalizadas, bem como para a criação de dispositivos e sistemas inovadores.

Além disso, a nanociência proporciona uma nova perspectiva para a compreensão de fenômenos naturais em níveis fundamentais, permitindo a exploração e manipulação de sistemas em escalas anteriormente inacessíveis. Isso tem levado a avanços significativos na compreensão da física em níveis moleculares e atômicos.

Este fato histórico marca a transição de uma mera observação de partículas na natureza, com dimensões entre 1 e 100 nm, ilustrado na Figura 1, para a concepção ativa e controlada de materiais em nível atômico.

**Figura 1** - Esquema mostrando uma escala nanométrica



Fonte: Melo *et al.*, 2020.

Na Figura 1, é possível observar que, dentro da macroescala, que vai até 1 mm, temos exemplos como um fio de cabelo (70-100 µm de diâmetro), um ácaro (200-300 µm), uma formiga (4-5 mm) e um grão de areia (0,05-2 mm). Na escala micro, que vai de 100 micrômetros a 1 micrômetro, temos representantes como bactérias (0,5-5 µm), células animais (10-30 µm), células vegetais (10-100 µm) e hemácias (6-8 µm). Já na escala nano, que vai de 100 a 1

nanômetro, os principais representantes são pequenas moléculas (0,5-1 nm), proteínas (5-50 nm), vírus (20-300 nm), átomos (0,1- 0,5 nm), DNA (2-3 nm de diâmetro) e nanotubos de carbono (1-3 nm de diâmetro).

Conforme ressaltado por Brown (2010), a proposta de Feynman de construir e manipular estruturas em escala nanométrica representou uma mudança de paradigma, abrindo caminho para o desenvolvimento da nanociência e nanotecnologia. A palestra proferida por Feynman durante a Reunião da Sociedade Americana de Física, intitulada "Há mais espaços lá embaixo" (*There is plenty of room at the bottom*), simboliza um ponto de virada na compreensão da nanociência e nanotecnologia. A palestra de Feynman se destacou mostrando como suas invenções impulsionaram o avanço dessas disciplinas, marcando um ponto de virada na ciência contemporânea. A referência à mudança de paradigma destaca a grande mudança na maneira como os cientistas pensam sobre a manipulação da matéria em escala nanométrica devido à teoria pioneira de Feynman. De acordo com Oliveira (2015), a palestra de Feynman delineou um novo paradigma, onde a miniaturização e a precisão atômica não violavam princípios físicos estabelecidos, mas abriam novas possibilidades de exploração da matéria em escala nanométrica.

## 2.2 O Elemento Carbono e Nanoestruturas de Carbono

O carbono, caracterizado pelo seu número atômico 6 e representado pelo símbolo "C", é um elemento fundamental e amplamente presente em todo o universo. Sua versatilidade estrutural é notável, sendo reconhecido como um dos elementos mais multifacetados na química (Terrones *et al*, 2010). Como destacado por Mcmurry e Fay (2015), o carbono é a base da química orgânica, formando a espinha dorsal de moléculas complexas que sustentam a vida e a diversidade química. Essencialmente, o carbono é capaz de formar ligações químicas estáveis com uma ampla variedade de outros átomos, permitindo a criação de uma gama incrivelmente vasta de compostos orgânicos. Desde os blocos de construção simples, como os hidrocarbonetos, até as moléculas complexas e vitais, como os carboidratos, proteínas, lipídios e ácidos nucleicos, o carbono é encontrado em praticamente todas as substâncias que compõem os organismos vivos. Além disso, a capacidade do carbono de formar múltiplas ligações e estruturas tridimensionais permite a existência de uma enorme diversidade de compostos, cada um com propriedades e funções únicas.

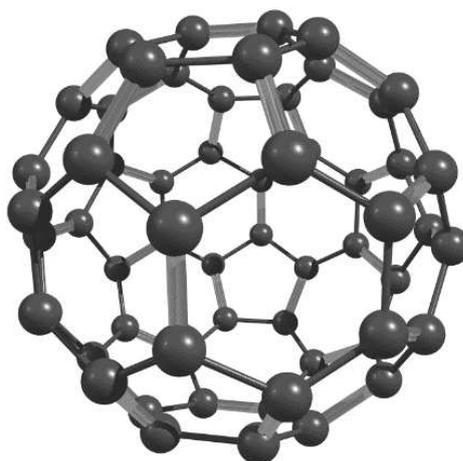
Seguindo a perspectiva de Terrones *et al* (2010), isso se deve à sua habilidade ímpar de formar uma variedade de estruturas com diferentes dimensionalidades. Desde as sólidas e cristalinas até as mais bidimensionais, o carbono exibe uma extraordinária capacidade de se organizar molecularmente. Essa diversidade estrutural é evidente na formação de fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D), grafeno (2D) e phagrafeno (2D), demonstrando o alcance surpreendente de suas propriedades.

Em consonância com as ideias de Fonseca (2012), os nanomateriais emergiram com uma importância fundamental nesse campo, devido às suas propriedades únicas e ao seu potencial revolucionário para explorações em diversas áreas, principalmente no âmbito da eletrônica.

### 2.2.1 Fulereno

O fulereno constitui-se, basicamente, de moléculas compostas por átomos de carbono dispostos em uma estrutura esférica, representado na Figura 2, ou elipsoide, geometricamente similar a uma "bola de futebol", como mencionado por Kroto *et al* (1985).

**Figura 2** - Fulereno (C<sub>60</sub>)



**Fonte:** Kroto *et al* (1985), com adaptações.

A sua descoberta, em 1985, por Harold Kroto, Robert Curl e Richard Smalley, também foi reconhecida com o Prêmio Nobel de Química, em 1996 (Rocha Filho, 1996). O fulereno apresenta propriedades interessantes, como alta estabilidade baixa reatividade química e capacidade de formar complexos com outras substâncias. Essas características têm possibilitado

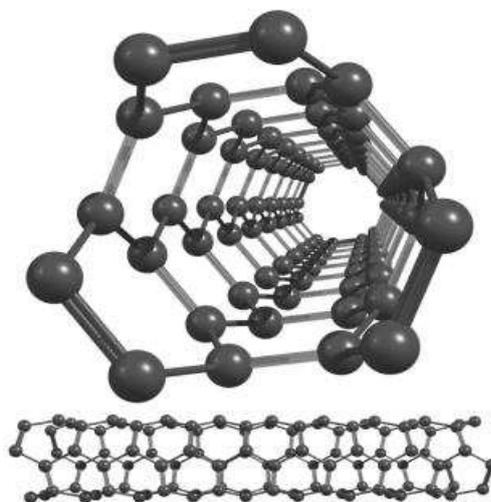
a aplicação de fulerenos em áreas como fotônica, medicina, catálise e materiais compósitos (Nakamura; Saito, 2022)

Com a descoberta dos fulerenos em 1985, os cientistas começaram a direcionar suas mentes para a nanociência com uma combinação de fatores favoráveis, como: materiais certos, teoria, evolução de ferramentas de trabalho, a nova mentalidade dos pesquisadores e divulgação do trabalho na revista *Nature*. O conjunto destes fatores fazem do trabalho de Iijima um marco na ciência e em especial nessa área do conhecimento, a nanociência (Sousa Filho, 2016).

### 2.2.2 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono, por sua vez, são cilindros ocos compostos por átomos de carbono, formando uma estrutura tubular, mostrado na Figura 3. Eles podem ser de parede simples (SWCNTs)<sup>1</sup> ou múltipla (MWCNTs)<sup>2</sup>, dependendo do número de camadas de átomos.

**Figura 3** - Nanotubo de Carbono (CNTs)



Fonte: Kroto *et al.* (1985), adaptada.

Os CNTs, majoritariamente, possuem uma combinação única de propriedades, como alta resistência mecânica, condutividade elétrica e térmica, além de serem leves. Essas características têm levado à exploração de aplicações em diversas áreas, como já mencionado, tal como, eletrônica flexível, materiais compósitos, armazenamento de energia, etc. (Herbst; Macêdo; Rocco, 2004).

---

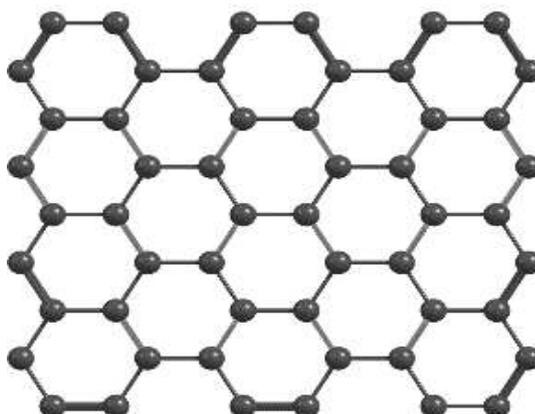
<sup>1</sup> Nanotubos de carbono de parede simples

<sup>2</sup> Nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

### 2.2.3 Grafeno

De acordo com RRaccichini *et al.* (2022), grafeno é uma camada atômica única de átomos de carbono dispostos em um padrão hexagonal, como apresentado na Figura 4. A espessura de uma monocamada de grafeno tem aproximadamente 0,0334 nm, o que o torna o material mais fino do mundo (Novoselov *et al.*, 2004).

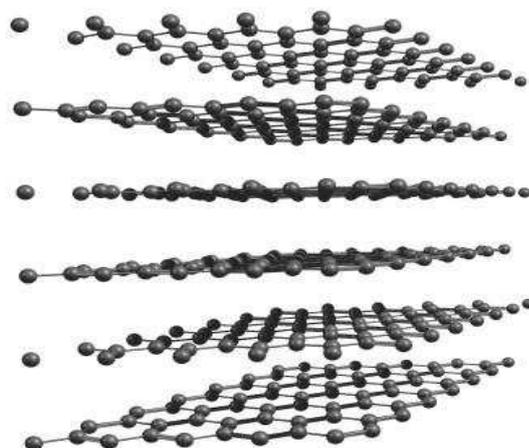
**Figura 4 - Grafeno**



**Fonte:** RRaccichini *et al.* (2022), adaptada.

André Geim e Konstantin Novoselov ganharam o Prêmio Nobel de Física em 2010 por sua descoberta de 2004. Eles conseguiram isolar uma monocamada da grafite, como mostra a Figura 5, utilizando a técnica de esfoliação micromecânica (Silva, 2017).

**Figura 5 - Monocamada de Grafite**



**Fonte:** Silva (2017), adaptada.

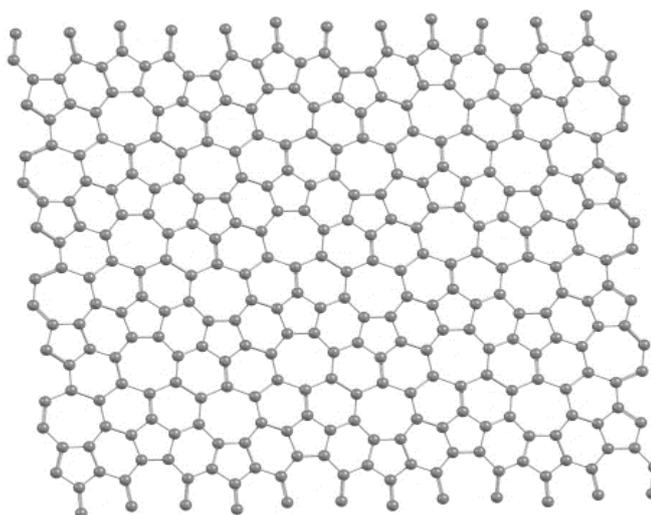
O grafeno fornece uma estrutura conceitual fundamental para compreender propriedades notáveis, como alta condutividade elétrica e térmica, além de ser extremamente resistente e flexível. Essas características fazem desse nanomaterial um potencial para aplicações em dispositivos eletrônicos ultrafinos, células solares, sensores e materiais compostos, com a capacidade de se tornar um substituto promissor do silício (Gomes *et al*, 2022).

De acordo com as contribuições de Aguiar (2012), em nível acadêmico, o grafeno tem uma longa história, porque constitui a base para o estudo estrutural e eletrônico do grafite, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono (CNT). A compreensão de sua estrutura tem geometria planar é constituída por unidade de hexágono de carbono, a qual foi concebida como um modelo ideal para entender as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização  $sp^2$ . O arranjo de átomos ligados por ligações  $\sigma$  provenientes de orbitais híbridos tipo  $sp^2$  formam uma rede hexagonal, tal tipo de ligação  $\sigma$  possui como característica principal ser uma ligação forte (Charlier *et al*, 2007).

#### 2.2.4 Phagrafeno

O phagrafeno tem se destacado como um nanomaterial promissor. Ele é uma nova forma bidimensional de carbono, composta por fósforo, hidrogênio e grafeno (Figura 6). O phagrafeno exibe propriedades notáveis, como semicondutividade ajustável, alta mobilidade de carga, além de ser mais estável que o grafeno em algumas condições (Brandão, 2019).

**Figura 6** - Representação da estrutura Phagrafeno



**Fonte:** Brandão (2019), adaptada.

O estudo das propriedades estruturais, energéticas e elásticas de nanotubos confeccionados a partir do phagrafeno, são características que o tornam atrativo para aplicações em eletrônica flexível, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores.

### 2.2.5 Nanoestrutura de Carbono

Conforme evidenciado por estudos como o de Lennard-Jones (1929), os elétrons de valência são essenciais para a química do carbono, permitindo sua capacidade única de formar uma ampla gama de compostos. No seu estado fundamental, o átomo de carbono é caracterizado pela presença de dois elétrons do nível mais interno ( $1s^2$ ), que residem próximos ao núcleo com forte ligação, e quatro elétrons de valência ( $2s^2 2p^2$ ), os quais têm uma importância fundamental na formação de ligações químicas.

A hibridização dos orbitais  $2s$  e  $2p$  leva a estados híbridos, que são chamados de hibridização. Essa combinação é causada pela pequena diferença de energia entre esses níveis. Os tipos de hibridização predominantes no átomo de carbono são  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , como notado por Pauling (1931) em sua teoria da ligação de valência. Esses tipos são essenciais para entender a geometria molecular e as propriedades químicas dos compostos orgânicos. O carbono tem a capacidade de formar uma grande variedade de estruturas de diferentes dimensionalidades (representa o número de direções necessárias para localizar um ponto em um espaço, como as três coordenadas,  $x$ ,  $y$  e  $z$ , em um espaço tridimensional, também para descrever o número de características utilizadas para descrever cada dado individual), devido à sua capacidade de hibridização. Esse grupo inclui moléculas como fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D), grafeno (2D), phagrafeno (2D) e grafite (3D), como observado por pesquisadores como Kroto *et al* (1985), em suas descobertas pioneiras sobre os fulerenos. Conforme demonstrado por estudos como o de Novoselov *et al* (2004), sobre as propriedades extraordinárias do grafeno, essas várias formas de carbono exibem propriedades físicas e químicas fascinantes, tornando-se materiais valiosos para a nanotecnologia.

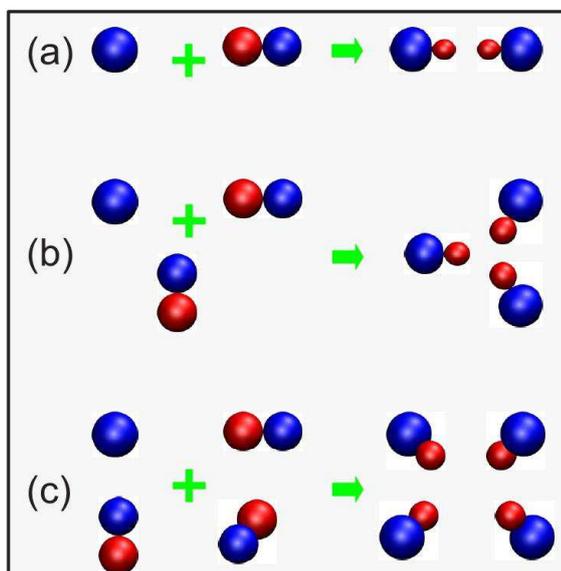
De acordo com Fonseca (2011), o conceito atual da pesquisa de nanoestruturas pode ser abordado sob vários aspectos, com ênfase particular em nanomateriais como fulereno, grafeno, nanotubos de carbono e phagrafeno. Essas propostas são altamente motivadas pela busca de materiais em forma de massa cujas propriedades refletem aquelas das nanoestruturas que os compõem. Embora esse desenvolvimento dependa de vários fatores, uma das limitações desse desenvolvimento é o uso dos métodos atuais de crescimento e produção dessas estruturas

em escala nanométrica. Essas técnicas não são capazes de evitar a formação de defeitos estruturais, a presença de misturas com outros compostos, como metais e subprodutos de carbono, e o crescimento misturado de nanotubos de diferentes quilaridades no caso dos nanotubos de carbono.

### 2.2.6 Hibridização do Carbono

Segundo Silva *et al* (2018), a hibridização  $sp^2$  ocorre quando um átomo de carbono forma três ligações sigma, resultando em um arranjo trigonal planar. Essa configuração hibridizada é comum em compostos como aldeídos e cetonas, conferindo-lhes propriedades únicas de reatividade e geometria molecular. A ilustração da Figura 7, mostra como os orbitais s e p se misturam para formar as hibridizações (a)  $sp$  (b)  $sp^2$  e (c)  $sp^3$ .

**Figura 7-** Hibridizações dos orbitais s e p



Fonte: Porto *et al*, 2024.

A hibridização  $sp^3$ , por sua vez, é característica de átomos de carbono que formam quatro ligações sigma, adotando uma geometria tetraédrica. De acordo com Santos e Oliveira (2016), essa hibridização é observada em compostos como alcanos, conferindo-lhes uma estrutura simétrica e ângulos de ligação de aproximadamente  $109,5^\circ$ . Essa disposição espacial dos átomos de carbono influencia diretamente as propriedades físicas e químicas desses compostos. E essa influência está diretamente relacionada a estabilidade Estrutural. Que é a

geometria tetraédrica cria ângulos de ligação de  $109,5^\circ$ , o que aumenta a estabilidade da estrutura e reduz a repulsão entre pares de elétrons.

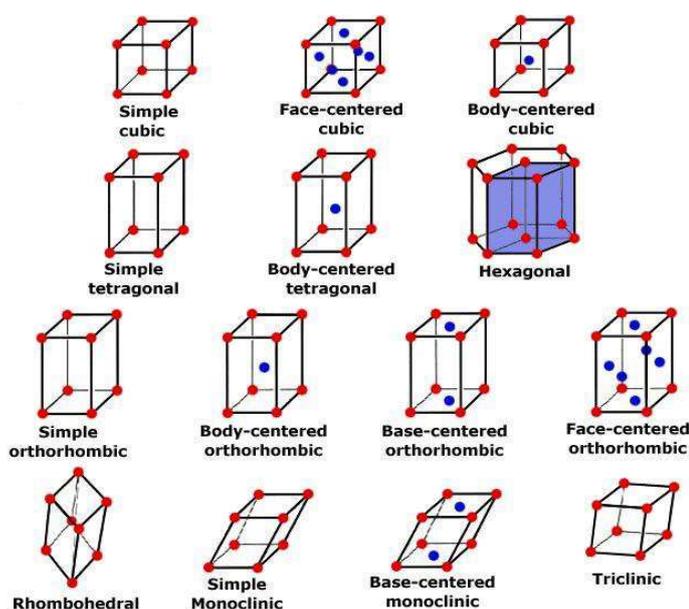
Além disso, a hibridização  $sp$  é menos comum, mas extremamente importante em compostos como acetileno. Conforme destacado por Souza (2020), nesse tipo de hibridização, o átomo de carbono forma duas ligações sigma e duas ligações pi, resultando em uma geometria linear. Essa configuração confere alta acidez ao hidrogênio ligado ao carbono  $sp$ , tornando o acetileno um composto altamente reativo e útil em sínteses orgânicas.

## 2.3 Física do Estado Sólido

### 2.3.1 Redes Bravais

Na física do estado sólido, as redes cristalinas são caracterizadas por vetores que geram toda a rede a partir de uma base. A rede gerada por esses vetores primitivos é chamada de Rede de Bravais. Na rede de Bravais, qualquer ponto deve ser equivalente. Os “pontos” da rede de Bravais podem ser átomos, íons e molécula, segundo Coelho (2018), as redes de Bravais são classificadas em 14 tipos em 3D, como representado na Figura 8, cada uma com suas próprias características geométricas e simetrias. Essa classificação permite modelar com precisão a organização espacial dos átomos em diversos materiais cristalinos.

**Figura 8** - Redes de células unitárias das 14 redes de Bravais 3D



Fonte: Marçal, 2015.

Uma rede de Bravais é um conjunto formado por todos os pontos cujo vetor de posição é da forma expressa na equação (3.1) abaixo:

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3, \quad (3.1)$$

são inteiros,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$ , são os vetores de base da rede. Para a rede cúbica simples, os vetores de base são:

$$\vec{a}_1 = \alpha\hat{x}, \vec{a}_2 = \alpha\hat{y}, \vec{a}_3 = \alpha\hat{z}, \quad (3.2)$$

onde  $\alpha$  é o parâmetro de rede (Ashcroft; Mermin, 1976).

A simetria da rede cúbica simples permite a ocorrência de diversos fenômenos físicos importantes, como a difração de Bragg, que é descrita pela lei de Bragg, equação (3.3)

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.3)$$

Em que  $n$  é um inteiro  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos de átomos no cristal e  $\theta$  é o ângulo de incidência que resulta em máxima difração (Cullity; Stock, 2001). Para a rede cúbica simples, a distância  $d$  entre os planos de átomos é dada através da Eq. (3.4):

$$d = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.4)$$

onde  $h, k, l$  são os índices de Miller dos planos cristalinos. Essas relações são fundamentais para a análise de estruturas cristalinas usando técnicas de difração.

As redes Bravais são essenciais para determinar as propriedades eletrônicas dos materiais além de suas aplicações diretas em difração. O modelo de bandas pode ser usado para entender a estrutura eletrônica dos sólidos; essas bandas de energia são geradas pela periodicidade de uma rede cristalina. A equação de Schrödinger, Eq. (3.5) para elétrons em um potencial periódico é dada por:

$$\hat{H}\psi(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(r) = E\psi(r). \quad (3.5)$$

Na equação (3.5),  $V(\mathbf{r})$  é o potencial periódico do cristal,  $\psi(\mathbf{r})$  é a função de onda do elétron,  $E\psi(\mathbf{r})$  é a energia e  $\hat{H}$  é o Operador Hamiltoniano do sistema (Griffiths; Schroeter, 2018). A periodicidade da rede leva à formação de zonas de Brillouin, que são regiões no espaço recíproco que ajudam a compreender a dispersão dos elétrons e as propriedades eletrônicas dos materiais.

Os resultados dos cálculos teóricos são comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. Esta comparação permite validar os modelos teóricos e discutir a precisão e limitações das técnicas utilizadas. Em particular, a análise das redes de Bravais

fornece insights valiosos sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos materiais, fundamentais para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades específicas

Um exemplo relevante é a rede cúbica de face centrada (FCC), observada em metais como ouro, prata e cobre. Alcacer (2016), compreende que essa estrutura confere propriedades físicas e químicas específicas a esses materiais, influenciando diretamente seu comportamento em aplicações tecnológicas. Já a rede hexagonal compacta (HCP), encontrada em metais como magnésio e titânio, apresenta uma simetria diferente, com implicações diretas em suas propriedades.

A compreensão das redes de Bravais é fundamental para o estudo da física do estado sólido, pois permite prever e explicar uma ampla gama de fenômenos, desde a condutividade elétrica até as propriedades ópticas e magnéticas dos materiais. Conforme destacado por Marques (2020), essa abordagem teórica é essencial para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos com aplicações em diversas áreas, como eletrônica, energia e ciência dos materiais.

### 2.3.2 Rede Recíproca

A definição da rede recíproca começa com os vetores primitivos da rede direta,  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, e \vec{a}_3$ . Os vetores primitivos da rede recíproca,  $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ , são definidos na equação (3.6) como:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \\ \vec{b}_2 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_3} \\ \vec{b}_3 &= 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3)}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Esses vetores satisfazem a relação de ortogonalidade expressa na Eq. (3.7):

$$\vec{a}_j \cdot \vec{b}_i = 2\pi \delta_{ij}, \quad (3.7)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, que é 1 se  $i = j$  e se  $i \neq j$  (Kittel, 2005). A rede recíproca é particularmente útil na análise de difração de raios-X, onde os planos de Bragg na rede recíproca correspondem aos vetores de difração.

A lei de Bragg pode ser reformulada em termos da rede recíproca. A condição para a difração construtiva é que a diferença entre os vetores de onda incidente e difratado,  $\mathbf{K} - \mathbf{K}'$ , seja um vetor da rede recíproca,  $\mathbf{G}$  na Eq (3.8) :

$$\mathbf{G} = \mathbf{K} - \mathbf{K}', \quad (3.8)$$

onde  $k$  e  $k'$  são os vetores de onda dos raios incidentes e difratados, respectivamente. A magnitude de  $G$  está relacionada ao espaçamento entre os planos cristalinos pela Eq. (3.9):

$$|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{d}, \quad (3.9)$$

onde  $d$  é a distância entre planos cristalinos. Em uma rede cúbica simples, por exemplo, os vetores de rede recíproca são dados pela Eq. (3.10):

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (3.10)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller dos planos de Bragg (Cullity; Stock, 2001).

A rede recíproca também desempenha um papel crucial na teoria das bandas eletrônicas. A estrutura eletrônica de um cristal é descrita pelo espectro de energias permitidas e proibidas (bandas de energia), que resultam da solução da equação de Schrödinger para elétrons em um potencial periódico. O potencial periódico  $V(r)$  pode ser expandido em uma série de Fourier usando os vetores da rede recíproca, Eq. (3.11):

$$V(r) = \sum_G VG^{iGr}, \quad (3.11)$$

onde  $VG$  são os coeficientes de Fourier do potencial (Griffths; Schroeter, 2018). Os estados de Bloch, que são soluções da equação, Eq. (3.12), de Schrödinger para elétrons em um cristal, são expressos como:

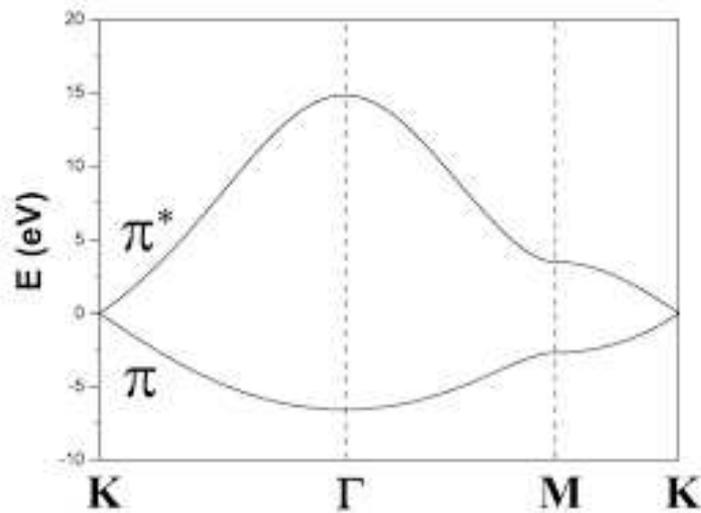
$$\psi_{\mathbf{k}}(r) = e^{i\mathbf{k}\cdot r} u_{\mathbf{k}}(r), \quad (3.12)$$

onde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função periódica com a periodicidade da rede cristalina e  $\vec{\mathbf{K}}$  é um vetor de onda dentro da primeira zona de Brillouin, que é a célula unitária da rede recíproca (Ashcroft; Mermin, 1976) . A análise da rede recíproca e das zonas de Brillouin é fundamental para entender a dispersão eletrônica e as propriedades de transporte nos sólidos. Por exemplo, as propriedades de condução elétrica em metais e semicondutores são diretamente influenciadas pela estrutura da banda de energia e pela forma da superfície de Fermi, que podem ser visualizadas e analisadas no espaço recíproco (Callister; Rethwisch, 2018).

Conforme descrito por Brum (2010), a rede recíproca é uma representação matemática da estrutura cristalina no espaço de Fourier, permitindo a interpretação de padrões de difração de raios-X e a determinação da estrutura atômica dos sólidos. Essa ferramenta matemática é essencial para compreender a organização espacial dos átomos nos cristais e suas propriedades estruturais.

Na física do estado sólido, a rede recíproca desempenha um papel crucial na descrição da estrutura cristalina e nas propriedades dos materiais. Conforme ressaltado por Kittel (2004), a rede recíproca é uma representação matemática do espaço de Fourier da estrutura cristalina, fornecendo informações sobre a periodicidade espacial dos átomos em um cristal. Essa abordagem permite a análise das propriedades de dispersão de elétrons e fônons, como mostra a Figura 8, essenciais para compreender fenômenos como a condutividade elétrica e térmica dos sólidos.

**Figura 9** - Dispersão de elétrons e fônons



Fonte: Mafra (2008), adaptado.

A rede recíproca tem sido amplamente utilizada em estudos de física do estado sólido para compreender a estrutura cristalina e as propriedades dos materiais. Segundo Ashcroft e Mermin (1976), a rede recíproca é essencial para a compreensão da estrutura cristalina e das interações entre os átomos, permitindo a análise das propriedades dos materiais. Além disso, a rede recíproca tem sido utilizada para estudar a condutividade elétrica e térmica dos sólidos, bem como a propagação de ondas nos materiais.

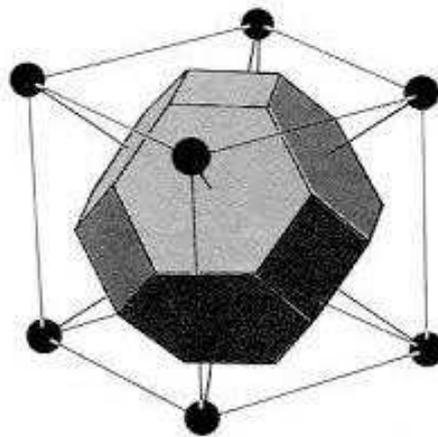
Como mencionado por Hummel (2004), a manipulação da estrutura da rede recíproca tem levado à descoberta de novos materiais com propriedades eletrônicas e magnéticas surpreendentes, como os materiais topológicos e os supercondutores de alta temperatura. Esses avanços demonstram o papel fundamental da rede recíproca na inovação e no progresso contínuo da física do estado sólido e da ciência dos materiais.

### 2.3.3 Célula unitária

Coelho (2018) afirma que a menor unidade repetitiva que reproduz a estrutura de um cristal é a célula unitária, que é fundamental para a compreensão da organização dos átomos em sólidos. Essas células podem ser primitivas com apenas um átomo ou não primitivas com mais de um átomo por célula. Isso leva a quatorze tipos diferentes de redes cristalinas, propostas por Auguste Bravias em 1850.

Uma célula unitária é definida por seus vetores de base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$

**Figura 10-** Estrutura cristalina célula unitária



Fonte: Kittel, 2006.

As dimensões e ângulos entre esses vetores determinam o tipo de sistema cristalino a que o cristal pertence. Existem sete sistemas cristalinos básicos: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, monoclinico, triclínico, hexagonal e romboédrico. Cada sistema tem parâmetros de rede específicos que definem a geometria da célula unitária (Kittel, 2005).

Para exemplificar, consideramos a célula unitária cúbica simples, onde todos os vetores mostrados na equação (3.13) de base têm a mesma magnitude  $a$  e os ângulos entre eles são  $90^\circ$ .

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}, \vec{a}_2 = a\hat{y}, \vec{a}_3 = a\hat{z}. \quad (3.13)$$

O volume  $V$ , Eq. (3.14), da célula unitária cúbica simples é dado por:

$$V = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = a^3. \quad (3.14)$$

Esse volume é uma medida importante para determinar a densidade do cristal, já que a densidade  $\rho$  é calculada pela massa total dos átomos na célula unitária dividida pelo volume da célula unitária (Ashcroft; Mermin, 1976).

Além das dimensões geométricas, os vetores de posição relativos aos vetores de base são usados para descrever a posição dos átomos dentro de uma célula unitária. Por exemplo, há um átomo no centro da estrutura cúbica de corpo centrado (BCC), além dos átomos localizados nos vértices da célula unitária.

$$r_{BCC} = \frac{1}{2}(a_1 + a_2 + a_3). \quad (3.15)$$

Na Eq (3.16), a estrutura cúbica de face centrada (CFC), há átomos nos vértices e no centro de cada face da célula unitária:

$$r_{FCC} = \left\{ \frac{(a_1+a_2)}{2}, \frac{(a_2+a_3)}{2}, \frac{(a_3+a_1)}{2} \right\}. \quad (3.16)$$

A rede de Bravais relacionada e as propriedades cristalinas como o empacotamento atômico e os fatores de estrutura que influenciam a difração de raios-X podem ser determinadas por meio da análise das posições atômicas na célula unitária (Cullity; Stock, 2001). A célula unitária é crucial na análise de difração de raios-X, onde a intensidade dos picos de difração é diretamente relacionada ao fator de estrutura  $F(\mathbf{q})$ :

$$F(q) = \sum_j f_j e^{iq \cdot r_j}, \quad (3.16)$$

onde  $f_j$  é o fator de espalhamento do átomo  $j$ ,  $\mathbf{q}$  é o vetor de onda de difração, e  $r_j$  são as posições dos átomos dentro da célula unitária. A simetria da célula unitária e as posições atômicas influenciam os padrões de difração observados (Griffiths; Schroeter, 2018)

Para a modelagem computacional de materiais, a determinação da célula unitária também é fundamental. Simulações de Monte Carlo e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) frequentemente usam a célula unitária como a unidade de cálculo fundamental. Por exemplo, a função de onda dos elétrons em um cristal pode ser calculada usando a periodicidade de uma célula unitária na DFT. Isso simplifica a solução da equação de Schrödinger para sistemas complexos (Martin; Reining; Ceperley, 2016).

Segundo Alcacer (2016), os sistemas cristalinos, como o cúbico, o tetragonal e o hexagonal, apresentam características distintas, como comprimento das arestas e ângulos entre elas. A compreensão desses sistemas e de suas células unitárias é essencial para a predição e interpretação das propriedades dos materiais, influenciando áreas como a ciência dos materiais e a engenharia.

A visualização das células unitárias pode ser facilitada por meio de representações gráficas. Conforme demonstrado por Marques (2020), as células unitárias primitivas e não primitivas podem ser representadas em diferentes sistemas cristalinos, como o cúbico, o

ortorrômbico e o trigonal. Essas representações visuais auxiliam na compreensão da disposição dos átomos e na análise das simetrias presentes nos materiais cristalinos.

#### 2.3.4 Processos de sintetização de novas estruturas de Carbono

A compreensão e o controle da síntese de materiais carbonáceos são essenciais para avanços na ciência dos materiais e para o desenvolvimento de novas tecnologias em energia, eletrônica biomedicina e meio ambiente. A síntese de carbono continua a atrair a atenção dos pesquisadores. Isso se deve a estruturas bidimensionais como o grafeno, que revolucionou a eletrônica moderna (Novoselov *et al*, 2004), e nanotubos de carbono, que têm propriedades mecânicas incríveis e possíveis aplicações em materiais compósitos (Ding *et al*, 2010).

Na ciência dos materiais, o desenvolvimento de novas estruturas de carbono é um campo promissor porque nossa compreensão e manipulação de moléculas têm melhorado. Ao longo dos processos de síntese, alguns arranjos atômicos de carbono são criados de forma controlada para explorar propriedades específicas do carbono. Isso abre novas perspectivas para aplicações tecnológicas sofisticadas. Estes processos vão desde a síntese *on-surface*, que é quando moléculas são colocadas diretamente sobre superfícies sólidas, até métodos mais complexos que procuram estruturas carbonadas com características eletrônicas e estruturais únicas.

Artigos publicados recentemente abordaram novos avanços na síntese e aplicação de moléculas complexas na nanotecnologia. Mishra *et al.* (2020) conduziram um estudo inovador chamado " *On-surface synthesis of super-heptazethrene+* ", no qual demonstraram a síntese controlada dessa molécula diretamente sobre uma superfície sólida. Este estudo destaca mudanças significativas na química de superfícies, permitindo a criação de estruturas moleculares complexas que podem ser estudadas em ambientes específicos, como grafite ou metais.

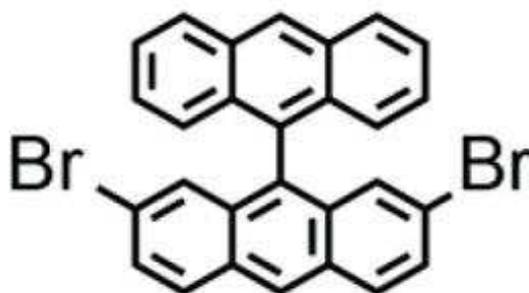
A síntese de super-heptazetreno na superfície de Au (111) com alto rendimento. Bem como o fato de que a metodologia sintética empregada, oferece novas perspectivas para a exploração de zetrenos maiores em escala atômica. Além disso, é notável a pequena lacuna HOMO-LUMO presente na molécula neste substrato, demonstrando sua estabilidade eletrônica em condições específicas. Na qual, os cálculos teóricos mencionados confirmam a ideia de que o super-heptazetreno permanece em um estado de casca fechada nesse substrato metálico.

Além disso, Silva e Girão (2021) realizaram um estudo sobre as "*Electronic and Transport Properties of Graphene Nanoribbons Based on Super-Heptazethrene Molecular Blocks*". O estudo mencionado examinou as propriedades eletrônicas e de transporte de nanofitas de grafeno modificadas com blocos moleculares de super-heptazethrene, e de acordo com Silva e Girão (2021), eles descobriram que o comportamento semicondutor de todas as nanofitas de S7ZTH é fortemente impactado pelas interações entre os blocos moleculares ao longo da estrutura da nanofita. Além disso, o estudo examinou a mobilidade dos portadores de carga de nanofitas baseadas em super-heptazethrene e nanofitas de grafeno convencionais, destacando as distinções notáveis. Além disso, eles realizaram uma investigação sobre as características de transporte eletrônico de nanojunções baseadas em S7ZTH. Eles observaram a sensibilidade do espectro de transmissão à geometria da junção e características dependentes de spin, que são relevantes para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica.

A pesquisa destaca a possibilidade de que esses blocos moleculares possam alterar as características físico-químicas do grafeno em dispositivos nanoestruturados, bem como suas aplicações futuras em eletrônica molecular. Juntos, esses artigos aumentam significativamente nosso entendimento das interações entre moléculas oferecem novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais e dispositivos com funcionalidades controladas em escalas nanométricas.

E o estudo mais recente conduzido por Xu *et al* (2024) investigou a Síntese na superfície de nanofitas de grafeno em zigue-zague fundidas com antraceno de 2,7-Dibromo-9,9'-bianthryl revela rearranjos inesperados de anéis, como mostra a Figura 11, resultando na formação de NRGs com estruturas antraceno-fundidas de zigzag.

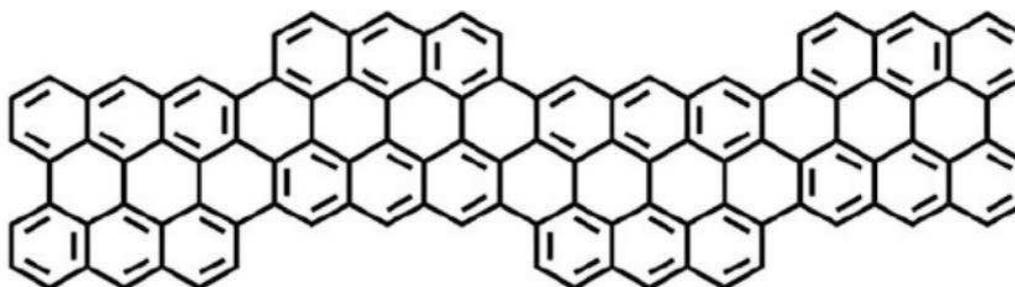
**Figura 11- GNRs**



Fonte: XU *et al*, 2024).

Este trabalho revelou rearranjos inesperados de anéis, durante o processo de síntese em superfície, demonstrando a complexidade e a necessidade de controle preciso nas condições experimentais para a obtenção de estruturas desejadas.

**Figura 12-** Estrutura química em um 3-ZGNR-EA



Fonte: XU *et al*, 2024.

O diagrama estrutural detalhado de um ribbon de nanografeno com bordas zigzag (3-ZGNR) contém unidades de antraceno incorporadas (EA) é apresentado na Figura 12. A estrutura destaca a organização linear dos átomos de carbono ao longo do fio nano, com bordas zigzag que conferem características eletrônicas distintas. A presença de antraceno nas bordas pode ser observada visualmente, indicando que o material pode ter alterações na estrutura eletrônica e magnética.

A estrutura química do 3-ZGNR-EA, Figura 12, consiste em cadeias lineares de átomos de carbono organizadas de tal maneira que suas bordas zigzag compõem as bordas do fio nano. A presença de estados eletrônicos ao longo das bordas é uma das propriedades eletrônicas distintas do cabo nano, que são importantes para aplicações em dispositivos eletrônicos de próxima geração. A inclusão de unidades de antraceno na estrutura pode alterar ainda mais as propriedades eletrônicas e magnéticas do cordão nano. Isso torna o cordão nano um material interessante para aplicações em nanotecnologia e em dispositivos optoeletrônicos avançados. A pesquisa destacou avanços significativos na síntese controlada de NRGs e abriu novas perspectivas para explorar suas propriedades eletrônicas e aplicações em dispositivos optoeletrônicos de alta performance.

### 3 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho envolve a aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para investigar as propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono. Utilizamos o software SIESTA, que é adequado para cálculos *ab initio* de estruturas eletrônicas, devido à sua capacidade de lidar com grandes sistemas. As interações eletrônicas e a Aproximação de Born-Oppenheimer ao problema de muitos corpos foram abordadas para simplificar a análise, tratando os núcleos atômicos como fixos enquanto os elétrons se movem em torno deles.

Os parâmetros de simulação, como pseudopotenciais e funções de base, foram cuidadosamente selecionados, e a configuração inicial das nanoestruturas foi baseada em dados experimentais e literatura científica. Os resultados, incluindo densidade de estados eletrônicos, gap de energia.

#### 3.1 Interações eletrônicas

A compreensão da estrutura eletrônica de átomos e moléculas depende da interação eletrônica descrita pela aproximação de Hartree-Fock. Ela baseia-se no princípio de exclusão de Pauli, que significa que, por ser férmions, suas funções de onda devem ser antissimétricas em relação à troca de quaisquer dois elétrons. Na prática, isso significa que a função de onda total do sistema é composta por uma combinação linear de coordenadas espaciais e funções de onda de spin para cada elétron. Isso garante que nenhum par de elétrons esteja no mesmo estado quântico simultaneamente.

A abordagem de Hartree-Fock simplifica o problema tratando cada elétron com o potencial médio gerado pelos demais. Isso resulta em uma equação que pode ser resolvida para determinar a função de onda e a energia total do sistema. Assim, esse método não apenas fornece descrição da estrutura eletrônica, mas também inclui os efeitos quânticos essenciais das interações fermiônicas entre os elétrons. Isso é muito importante para modelar corretamente as propriedades químicas e físicas dos materiais (Koch; Holthausen, 2022).

#### 3.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer (BO) é um pilar fundamental na química quântica e física molecular, oferecendo uma simplificação crucial ao separar o movimento dos

núcleos e elétrons em sistemas moleculares. Proposta por Max Born e J. Robert Oppenheimer em 1927, essa aproximação permite que os cálculos de estruturas eletrônicas sejam realizados sob a suposição de núcleos praticamente estacionários devido à sua massa significativamente maior comparada aos elétrons (Pauling; Wilson, 1960). Esta separação facilita a análise de superfícies de energia potencial, fundamentais para entender reações químicas e propriedades moleculares (Born; Oppenheimer, 1927).

Os elétrons são consideráveis responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos a energia potencial devido as interações elétron - elétron e a energia potencial externa devido aos núcleos. Então para a solução do problema eletrônico pode ser ajustado para o formato da Eq. (4.1):

$$\hat{H}_e = T_e + \hat{V}_{ve} + \hat{V}_{ee}. \quad (4.1)$$

Uma vez que  $T_n = 0$  e  $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$ . A aproximação de Born- Oppenheimer permite descrever a função da onda total com sendo um produto da função da onda de vários núcleos  $\Psi^n$ , e da função de onda dos elétrons  $\Psi^e$ :

$$\Phi = \Psi^n \Psi^e. \quad (4.2)$$

### 3.3 O Problema dos Muitos Corpos

Segundo os estudos de Negele e Orland (1988), a função de onda de muitos corpos é representada por um operador de muitos corpos,  $\hat{\Psi}$ , que atua sobre o espaço de Hilbert do sistema. A evolução temporal dessa função de onda é regida pela Eq. (4.3) de Schrödinger de muitos corpos, dada por:

$$\frac{i\hbar\partial}{\partial t}\Psi = H\Psi. \quad (4.3)$$

Em que  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano do sistema. Essa equação é essencial para prever o comportamento coletivo de sistemas complexos e emergentes. A teoria dos muitos corpos é uma ferramenta poderosa para compreender fenômenos coletivos e propriedades emergentes em sistemas físicos, sendo amplamente aplicada em diversas áreas da física moderna.

Para explorar esses métodos em detalhes, primeiro apresentamos a teoria subjacente. Consideramos o modelo de elétrons em um potencial periódico, descrito pela Eq. (4.4) de Schrodinger independente do tempo:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r), \quad (4.4)$$

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema,  $\psi(r)$  é a função de onda e  $E$  é a energia do estado (Griffiths; Schroeter, 2018). Na DFT, na Eq (4.5) de Kohn-Sham são fundamentais:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r). \quad (4.5)$$

Aqui,  $V_{\text{eff}}(r)$  é o potencial efetivo inclui os efeitos do campo médio das interações eletrônicas,  $\psi_i(r)$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\epsilon_i$  são as energias correspondente (Kohn; Sham, 1965). O potencial efetivo é calculado na Eq. (4.6) como:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + VXC[\rho(r)], \quad (4.6)$$

onde  $V_{\text{ext}}(r)$  é o potencial externo,  $\rho(r)$  é a densidade eletrônica e  $VXC[\rho(r)]$  é o potencial de troca-correlação, que captura os efeitos quânticos mais sutis das interações entre elétrons (Burke, 2012).

Para os métodos numéricos, detalhamos o algoritmo de Metropolis usado nas simulações de Monte Carlo. Este método envolve a geração de uma série de configurações do sistema, onde a probabilidade de aceitar uma nova configuração depende de um fator exponencial da energia do sistema (Landau *et al*, 2021). A energia média do sistema é então calculada na Eq. (4.7) como:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum E_i, \quad (4.7)$$

onde  $N$  é o número de amostras e  $E_i$  é a energia de cada configuração amostrada.

Os resultados das simulações e cálculos teóricos são analisados e comparados com dados experimentais disponíveis na literatura. Essa comparação permite validar os métodos empregados e discutir a precisão e limitações das técnicas utilizadas. Em particular, os resultados obtidos com a DFT e as simulações de Monte Carlo fornecem insights valiosos sobre as propriedades eletrônicas de materiais, como semicondutores e supercondutores (Qiu *et al*, 2020).

### 3.4 Teoria Funcional da Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) representa um dos métodos teóricos mais prevalentes atualmente para resolver problemas multi-eletrônicos na física e na química. Sua proeminência deriva de sua abordagem única, que se afasta da busca por uma função de onda de  $N$  variáveis e, em vez disso, concentra-se na determinação da densidade eletrônica do sistema ( $\rho$ ). Esta densidade eletrônica emerge como uma variável crucial na descrição das propriedades físicas do sistema, oferecendo uma alternativa computacionalmente viável para calcular observáveis na mecânica quântica. Inicialmente proposta por Hohenberg e Kohn em 1964, a DFT rapidamente se mostrou promissora ao ser aplicada a uma variedade de sistemas físicos

no ano seguinte. As contribuições pioneiras nesse campo renderam a Walter Kohn o Prêmio Nobel de Química em 1998, destacando a importância e a relevância duradoura da DFT na ciência contemporânea. O formalismo subjacente da DFT se baseia em dois teoremas fundamentais, conhecidos como os teoremas de Hohenberg-Kohn, que estabelecem as bases teóricas para sua aplicação prática e seu desenvolvimento contínuo (Hohenberg; Kohn, 1964; Kohn; Sham, 1965)

### 3.5 Aproximações Para o Funcional de Troca-Correlação

A expressão precisa da funcional da energia de troca e da correlação  $E_{xc}[\rho]$  não está disponível. Portanto, antes de poder usar as Equações de Kohn-Sham, é necessário estabelecer uma boa aproximação para os termos de troca e correlação, que são os termos de interpretação física mais desafiadores da DFT. A Aproximação da Densidade Local (LDA) e uma variante aprimorada da Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) estão entre as aproximações mais populares para este termo desconhecido.

#### 3.5.1 Formalismo LDA

LDA (do Inglês: *local-density approximation*) é uma aproximação para a energia de troca-correlação que apenas depende da densidade eletrônica em cada ponto do espaço. Essa aproximação leva em consideração um gás de elétrons não-homogêneo, onde a densidade eletrônica  $\rho[\mathbf{r}]$  e é considerada uma constante em cada região infinitesimal do volume desses gases. Este a aproximação da energia de troca-correlação, Eq. (4.8), é escrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) Exc(\rho(r)), \quad (4.8)$$

em que o termo  $E_{xc}^{LDA}(\rho)$  representa a energia de troca e as relações em um gás de elétrons homogêneo de densidade, e seu valor é encontrado por meio de métodos computacionais

#### 3.5.2 Formalismo GGA

Em sistemas cuja densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  é significativamente não homogênea, a aproximação GGA é usada. A energia de troca e a correlação neste caso são funções da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  e do gradiente dessa densidade. Aproximadamente, essa aproximação pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(r) Exc(\rho(r)). \quad (4.9)$$

Além dessas aproximações mostradas para os termos de troca e correlação, é possível encontrar na literatura que inclui aproximações diferentes criadas por técnicas diferentes.

### 3.6 Teoria do Pseudopotencial

Para simplificar o tratamento computacional dos sistemas com muitos elétrons no estudo da física do estado sólido e da química quântica. Ao substituir os efeitos dos elétrons de núcleo por um potencial efetivo, este método simplifica os cálculos e concentra-se nos elétrons de valência, que são mais pertinentes à maioria das propriedades químicas e físicas relevantes. A teoria do pseudopotencial foi desenvolvida para evitar tratar diretamente os elétrons de núcleo, que estão muito ligados ao átomo e têm funções de onda que mudam rapidamente perto do núcleo. O pseudopotencial funciona como um potencial mais suave em vez da complexa interação entre os elétrons de valência e o núcleo atômico mais os elétrons de núcleo. Este potencial pode ser criado a partir de cálculos de primeiros princípios ou ajustado empiricamente para replicar propriedades experimentais. O potencial total que age sobre os elétrons de valência pode ser representado pela Eq. (4.10):

$$V(r) = V_{pseudo}(r) + V_{coulomb}(r), \quad (4.10)$$

onde  $V_{pseudo}(r)$  o pseudopotencial que representa a contribuição dos elétrons de núcleo e  $V_{coulomb}(r)$  potencial coulombiano devido ao núcleo carregado positivamente. O método do pseudopotencial norm-conserving, desenvolvido por Hamann, Schlüter e Chiang, é um dos mais utilizados. Este método garante que, no caso do pseudopotencial e do potencial total verdadeiro, a integral da densidade de carga dos elétrons de valência seja a mesma. O pseudopotencial ultrasoft, criado por Vanderbilt, é outra técnica amplamente utilizada, que permite o uso de funções de onda mais suaves e, portanto, requer menos funções de base para uma descrição precisa, aumentando a eficiência computacional.

Os pseudopotenciais são muito utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica, principalmente nas técnicas de DFT. Eles permitem a modelagem eficiente de moléculas complexas, superfícies e sólidos. Por exemplo, pseudopotenciais são essenciais para simulações de metais, cerâmicas, materiais semicondutores e estudos sobre a adsorção de moléculas em superfícies.

A principal vantagem do uso de pseudopotenciais é que eles reduzem significativamente a carga computacional, ao mesmo tempo em que mantêm um nível de precisão razoável para vários usos. Mas há limitações. Uma delas é a necessidade de validar

cuidadosamente os dados experimentais e outras técnicas teóricas, bem como o desafio de criar pseudopotenciais precisos para todos os elementos da tabela periódica.

#### 4 DETALHES COMPUTACIONAIS

A DFT foi a base para os cálculos de estrutura eletrônica que foram implementados no pacote SIESTA (Hohenberg; Kohn, 1964; Kohn; Sham, 1965). O funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) foi usado para descrever os efeitos de troca e correlação usando a Aproximação Gradiente Generalizada (GGA) (Perdew; Burke, 1996). As funções de onda de valência foram expandidas de acordo com um conjunto de base dupla- $\zeta$  polarizada (DZP), e os pseudopotenciais ab-initio de Troullier-Martins foram usados para substituir os elétrons do caroço (Troullier; Martins, 1991). Foi utilizada uma energia de corte de 400 Ry para o grid que define as integrações no espaço real.

Para evitar interações entre as imagens periódicas, uma região de vácuo de 20 Å foi inserida perpendicular aos planos moleculares. Os sistemas de nanofitas também têm o mesmo espaço lateral. Os sistemas 1D com células unitárias mais curtas usaram um conjunto de 20 pontos Monkhorst-Pack para integrações no espaço k. As fitas com células unitárias mais longas e os sistemas 2D de acordo com os comprimentos de seus vetores de rede usam esquemas de amostragem correspondentes. A estrutura atômica foi totalmente relaxada até que a força máxima sobre um átomo não superasse 0,0001 eV/Å. Além disso, a supercélula foi ajustada para que o componente de tensão máxima ficasse abaixo de 0,01 GPa.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, discutiremos as propriedades eletrônicas da nanoestrutura de carbono recentemente sintetizada, os cálculos foram realizados por meio da DFT, inicialmente será discutido os cálculos dos pontos quânticos (quantum dots) nos estados paramagnético, ferromagnético e antiferromagnético, logo após discutiremos as nanofitas (1D) geradas pela concatenação do bloco molecular sintetizado e os cálculos da estrutura 2D.

### 5.1 Pontos quânticos (Quantum Dots - QD)

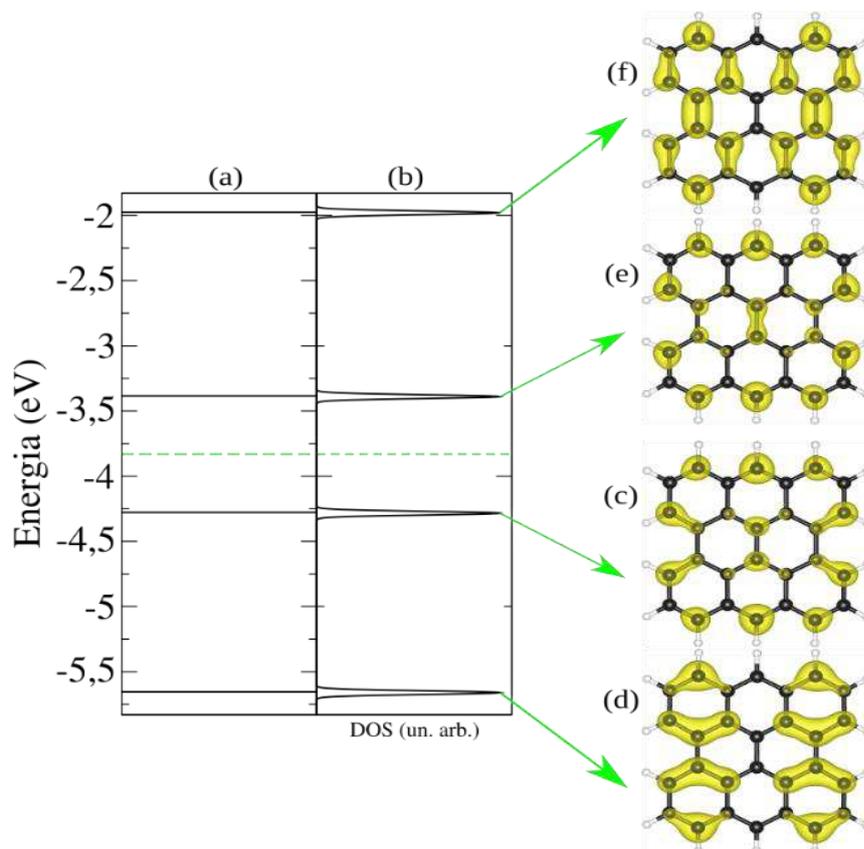
#### 5.1.1 Paramagnético

Inicialmente discutimos os níveis eletrônicos do QD representado na Figura 11, o qual foi sintetizado na referência Xu *et al* (2024). Na Figura 13 (a) mostramos os níveis eletrônicos, em (b) a Densidade de Estados (DOS) para o QD, bem como os gráficos de DOS e LDOS para o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO - do inglês highest occupied molecular orbital) e o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO - do inglês lowest unoccupied molecular orbital) do sistema. Neste caso, não consideramos explicitamente o grau de liberdade do spin na simulação, o que corresponde à configuração não polarizada (NP). A lacuna HOMO-LUMO é de 0,32 eV e esses dois estados moleculares têm uma distribuição espacial pela região de borda da estrutura atômica, essa distribuição apresenta uma certa semelhança entre HOMO e LUMO, para a região de HOMO 2, a distribuição espacial se distribui através dos carbonos tricoordenados no plano horizontal, para o LUMO 2 essa distribuição ocorre nos dímeros verticais os átomos de ligação da primeira e segunda rede hexagonal apresenta ausência de LDOS separando as estruturas.

As LDOS paramagnética para HOMO apresentam mesmas características, com densidade na região dupla coordenada e tri-coordenada para HOMO 2, em relação aos dímeros, que são compostos por dois átomos de carbono, têm características diferentes nos orbitais HOMO e LUMO. No HOMO, os dois dímeros não se conectam, o que indica um espaço vazio. No LUMO, por outro lado, as ligações estão preenchidas, o que resulta em ligações carbono-carbono com um ângulo de 60°.

A Figura 13 mostra essas ligações, onde os dímeros HOMO e LUMO formam estruturas claras de ligação entre os átomos de carbono.

**Figura 13** - (a) Gráficos da energia (b) Gráfico densidade de estados (DOS) em torno da energia de Fermi e (c até f) DOS local (LDOS) para os estados HOMO e LUMO do QD em uma configuração sem polarização de spin (NP).



**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

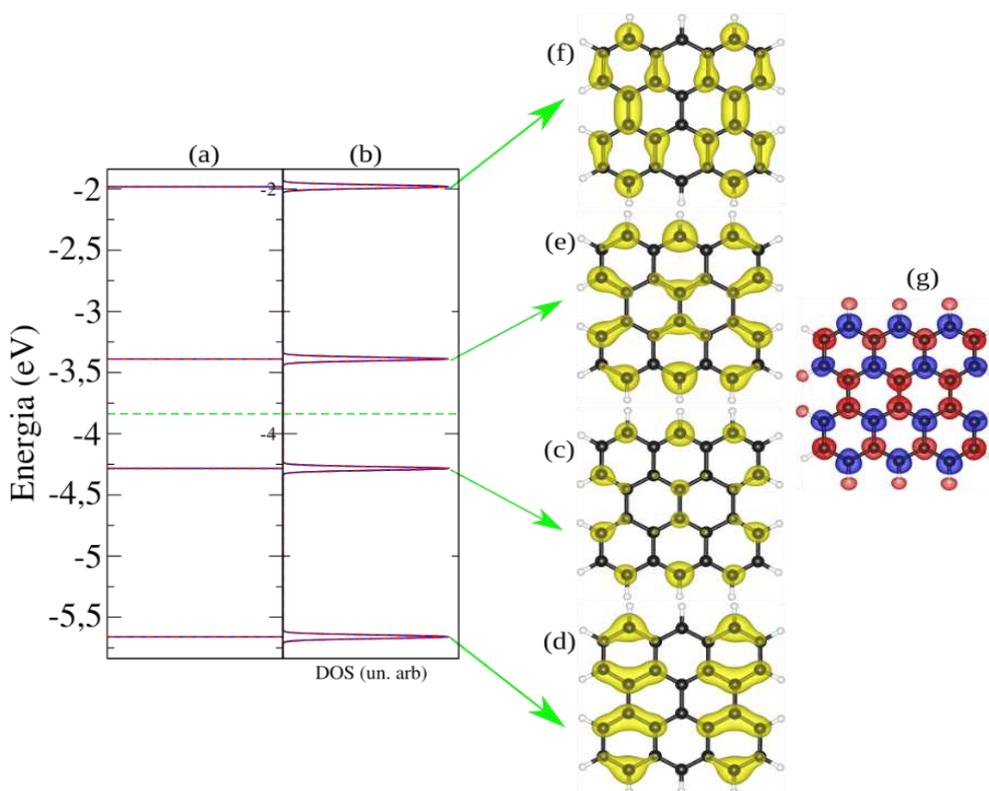
### 5.1.2 Ferromagnético (FM) e Antiferromagnético (AFM)

Uma vez que se considera o spin explicitamente nas simulações para o estado ferromagnético, o caráter de borda dos estados fronteiros torna-se dominante. Consegue-se encontrar duas configurações distintas de polarização de spin. A primeira apresenta valor nulo para o momento magnético total.

A DOS e a LDOS do QD para os componentes spin-up e -down dos estados HOMO/LUMO são representados na figura 14 para esta configuração. Comparado ao caso NP, o gap HOMO - LUMO aumenta para 0,74 eV. Observamos ainda o mesmo conjunto de valores de energia para os níveis com spin-up (cargas positivas) e -down (cargas negativas) para cima e para baixo. No entanto, esses estados degenerados por spin têm distribuições espaciais diferentes. Os componentes HOMO spin-up e -down estão localizados principalmente em

bordas opostas, a região central apresenta uma densidade de carga negativa (spin – down), caracterizando uma repulsão eletrostática da região central para a região de borda (ver Figura 14). Observa-se o mesmo para os níveis LUMO, mas as bordas ocupadas pelos estados spin-up e -down são invertidas em relação aos casos HOMO. Estas características dos níveis de fronteira são consistentes com o perfil dos componentes de spin da carga total.

**Figura 14** - (a) Gráficos da energia (b) Gráfico densidade de estados (DOS) em torno da energia de Fermi e (c até f) DOS local (LDOS) para os estados HOMO e LUMO do QD em uma configuração ferromagnético (FM). (g) O gráfico de polarização de spin está no lado direito da DOS. Regiões com excesso de elétrons spin-up (-down) correspondem a nuvens de cor azul (vermelha).

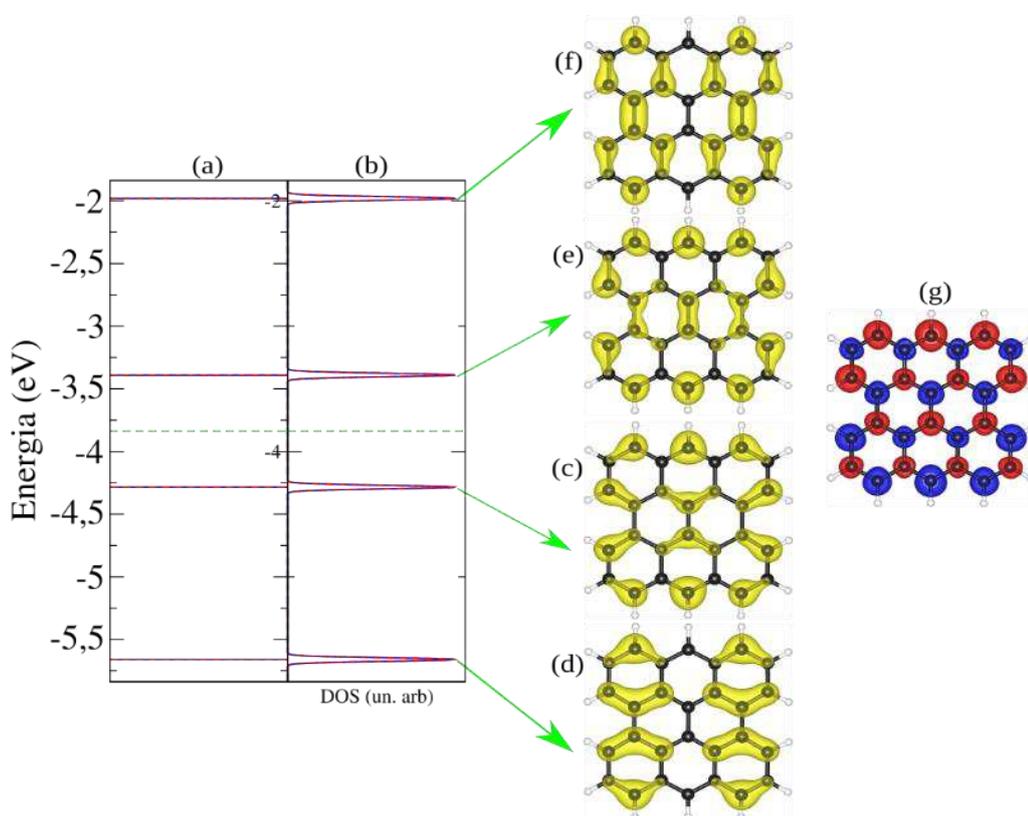


**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

Ilustramos isso pelo gráfico de spin para o QD nesta configuração, mostrado no lado direito do gráfico DOS na figura 14. Este gráfico corresponde à diferença entre as contribuições spin-up ( $\rho$ -up) e -down ( $\rho$ -down) da densidade eletrônica total. Nesta representação, nuvens de cor azul (vermelha) representam regiões com excesso de cargas spin-up (-down). A polarização de spin se espalha principalmente sobre os átomos de fronteira das bordas. A região central nos

dímeros C-C e a região de borda dos hidrogênios nas ligações  $sp^2$  na região zigue zague apresentam mesma carga (spin – down). Com cargas de mesmo sinal na região central entre os dímeros C-C ocorre uma repulsão eletrônica deslocando as cargas para a região de borda do bloco molecular, nas outras regiões ocorre uma alternância de cargas positivas e negativas.

**Figura 15** - (a) Gráficos da *energia* (b) *Gráfico* densidade de estados (DOS) em torno da energia de Fermi e (c até f) DOS local (LDOS) para os estados HOMO e LUMO do QD em uma configuração antiferromagnético (AFM). (g) O gráfico de polarização de spin está no lado direito da DOS. Regiões com excesso de elétrons spin-up (-down) correspondem a nuvens de cor azul (vermelha).



**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

Em relação ao estado antiferromagnético, as bordas polarizadas opostas mostram spins majoritários distintos. A relação de simetria espacial entre as nuvens de carga spin-up e down resulta na degeneração de spin dos níveis e em um momento magnético total zero para o QD. Portanto, nos referiremos a esta configuração como um estado antiferromagnético (AFM) estes resultados corroboram com os obtidos por Porto *et al* (2023).

Obtivemos uma segunda configuração de spin polarizado, onde os dímeros C-C apresentam densidades de cargas diferentes para os spins up-down. Ilustramos sua DOS na Figura 15b, juntamente com gráficos de LDOS para os estados HOMO/LUMO correspondentes. A figura também mostra o gráfico de polarização de spin. Esta configuração antiferromagnética (AFM) mostra um gap HOMO-LUMO de 0,48 eV, que é intermediário entre os casos NP e FM. No entanto, os conjuntos de níveis de energia de spin-up e -down não são degenerados, como no caso FM. o gap HOMO-LUMO está entre um estado de spin-up (HOMO do sistema) e um estado de spin-down (LUMO). A simetria entre os dois componentes de spin opostos da carga total explica por que o sistema apresenta valores de energia diferentes para os níveis de spin. O estado FM tem energia total 60 meV menor que a configuração NP, mas a distribuição eletrônica AFM é o estado fundamental do QD, pois sua energia total é 64 meV menor que o caso FM.

Em relação a LDOS, a densidade de carga no Humo 1 e Humo 2 são semelhantes como ocorre no Lumo 1 e Lumo 2, essa configuração é diferente da apresentada no estado ferromagnético.

A Tabela 1 representa a energia de fermi, GAP, energia total do sistema e o volume da célula, podemos verificar que o sistema mais estável ocorre nos cálculos de estado paramagnético, nesse estado apresentou menor energia de formação, para a energia de Fermi o estado que apresentou maior energia foi o estado ferromagnético, em relação aos parâmetros de rede os valores permaneceram quase semelhantes variando na direção “x” ou “y” dependendo da energia total do sistema.

**Tabela 1** – Dados dos valores obtidos do quantum dots

<b>PARÂMETROS ESTADOS</b>	<b>ENERGIA DE FERMI</b>	<b>ENERGIA TOTAL</b>	<b>VOLUME DA CÉLULA</b>
<b>PARAMAGNÉTICO</b>	-3,8311329	- 4558.314755	16.364482
			16.618050
			6.441136
<b>FERROMAGNÉTICO</b>	-3,837190	- 4558.314741	16.340450
			16.435538
			6.425245
<b>ANTIFERROMAGNÉTICO</b>	-3,837164	-4558.314738	16.340439
			16.4335523
			6.425245

**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

## 5.2 Nanofitas (1D)

Passamos agora para os resultados dos sistemas do tipo nanofitas, observamos que ambas as estruturas não sofreram quebra/formação de ligações interatômicas, conforme verificado pela inspeção visual de suas estruturas nos correspondentes quadros do “filme” das simulações.

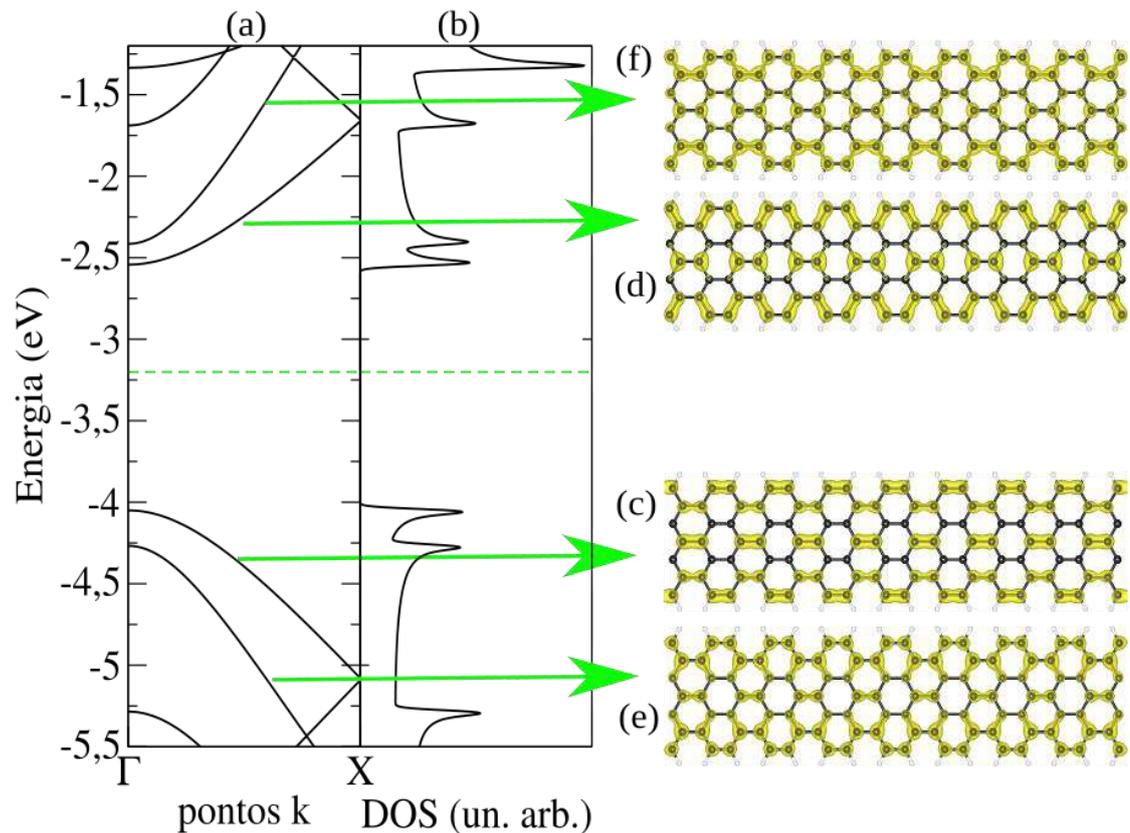
### 5.2.1 Armchair

Para a realização dos cálculos do bloco molecular em relação a direção periódica “x” para cálculos armchair, o bloco molecular QD foi girado em  $90^\circ$  ao longo da direção periódica. A geometria das nanofitas armchair é assim chamada pelo fato de os átomos da borda formarem um padrão semelhante a uma poltrona. Essas nanofitas com borda não apresentam polarização de spin e são classificadas como semicondutoras (Pisani *et al*, 2007; Son; Cohen; Louie, 2006).

No entanto, à medida que a largura de uma fita armchair aumenta ou ocorre uma duplicidade como acontece no bloco molecular QD (Fujita *et al*, 1996; Nakada *et al*, 1996), essa estrutura apresenta um intervalo de energia cada vez menor entre o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM) (Son; Cohen; Louie, 2006), recuperando o aspecto do grafeno quando a largura tende ao infinito, como mostrado na Figura 16.

As nanofitas derivadas da montagem lateral de nanofitas armchair, ilustramos a rede gráfica que obtemos simplesmente posicionando as duas unidades pyrNR lado a lado. Primeiro consideramos uma configuração NP na qual saturamos todos os átomos descoordenados com átomos de hidrogênio. A estrutura atômica relaxada desta configuração é mostrada na Figura 16. Os átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono descoordenados desses setores tendem a ocupar o mesmo sítio de carbono. Eles acabam experimentando uma alta repulsão estérica isso gera uma repulsão eletrônica para a região de borda das nanofitas no sistema, medida pela diferença entre os deslocamentos fora do plano máximo e mínimo dos átomos de carbono.

**Figura 16** - Estrutura de bandas eletrônicas e DOS para a nanofita de grafeno com bordas as linhas de dímeros C-C ao longo de sua largura.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

O gráfico de bandas de energia gerou duas bandas semelhantes para o VBM e CBM na região do nível de Fermi, podemos observar que a LDOS da primeira banda VBM é semelhante energeticamente a segunda banda CBM e isso ocorre com a primeira banda CBM sendo semelhante a segunda banda VBM, isso ocorre por que o bloco molecular apresenta duas estruturas armchair de largura 6 na sua formação.

O valor do gap na nanofita corresponde ao 1.93 eV semelhante às nanofitas de largura 6 a energia do sistema foi 1.86 eV e isso mostra que os valores dos quase semelhantes a essas nanofitas, o valor da energia de Fermi foi  $-3.9477$  eV.

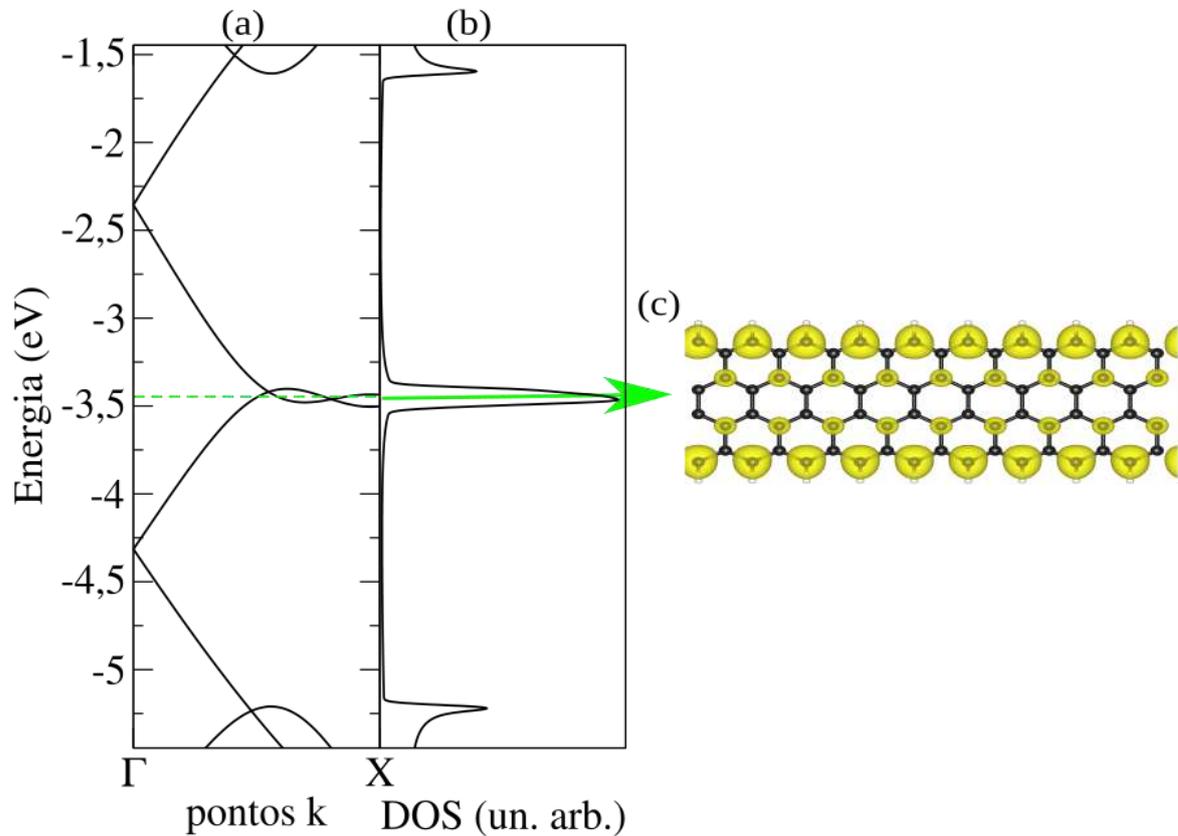
## 5.2.2 zigue-zague

### 5.2.2.1 Estado paramagnético

Em relação a condição normal do bloco molecular normal, apresenta uma configuração zig-zag de uma nanofita ao longo da direção periódica. Ela demonstrou características metálicas no estado paramagnético. Como resultado, a banda de valência cruza a banda de condução, confirmando o comportamento metálico da nanofita. A densidade local de estados na figura 17b apresenta um pico central exatamente no ponto onde está localizado a energia de Fermi. Essa característica é evidente na Figura 17a, que mostra a sobreposição das bandas que resulta na condutividade metálica. Em relação a LDOS a mesma apresentou maior densidade na região de borda próximo aos hidrogênios, a região central onde ocorre as ligações C-C não apresentou densidade local de estados (LDOS)

Essa configuração eletrônica ocorre quando não se considera o spin explicitamente nos cálculos (estado NP). Esses estados são caracterizados como estados de borda por conta da sua distribuição espacial, como observado pelo perfil de sua correspondente densidade de carga parcial (Kobayashi, 1993). Para este caso, as nanofitas com bordas zigzag apresentam comportamento metálico, independentemente de suas larguras (Sasaki; Murakami; Saito, 2006). Entretanto, os níveis flat no nível de Fermi sugerem que uma possível magnetização pode ocorrer nas bordas, o que é confirmado quando se considera explicitamente o spin nas simulações (Son; Cohen; Louie, 2006; Miyamoto; Nakada; Fujita, 1999).

**Figura 17** - (a) Estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para a nanofita de grafeno com borda de zigzag em configurações eletrônicas (NP). (b) Densidade Local de Estados - LDOS para o sistema NP. (c) Densidade de carga polarizada de spin para os sistemas NP.

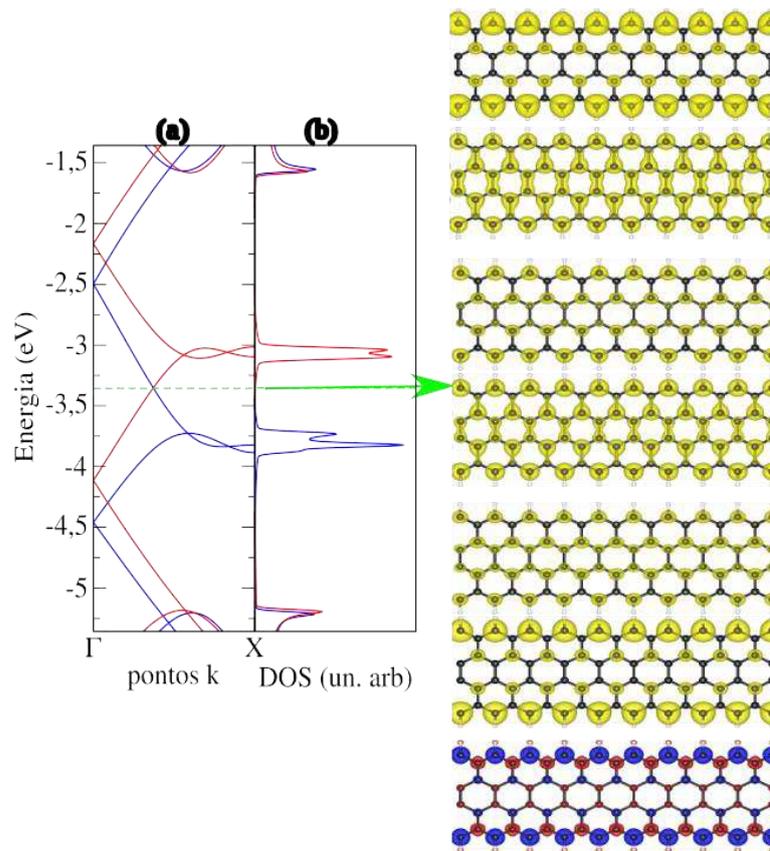


**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

### 5.2.2.2 Estado ferromagnético (FM)

O estado ferromagnético (FM) apresenta característica metálica com deslocamento de banda spin – up (Down), azul e vermelha respectivamente neste estado não ocorre degenerescência de bandas. O pico da densidade de estado (DOS) ocorre quando a banda de valência cruza o nível de Fermi. Além disso, a banda de condução cruza o nível de Fermi, o que indica que a estrutura continua metálica, semelhante ao estado paramagnético. A contribuição significativa nas regiões de borda da nanofita é confirmada pela análise da DOS, confirmando a natureza metálica da estrutura no estado FM.

**Figura 18** - (a) Estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para a nanofita de grafeno com borda de zigzag em configurações eletrônicas (FM). (b) Densidade Local de Estados - LDOS para o sistema FM. Densidade de carga polarizada de spin para os sistemas FM.



**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

Para as LDOS foi realizado os cálculos para as bandas Up, Fermi e down, como a estrutura é metálica e não ocorreu degeração das bandas e com isso todas as bandas apresentaram bandas up e down. Para o primeiro pico da DOS com representatividade down em vermelho apresentou características opostas em relação a pico da DOS (azul) abaixo do nível de fermi, em relação a LDOS calculada no nível de fermi apresentou as mesmas características para up e down.

Em relação a densidade de carga, ocorre uma semelhança com o bloco molecular, onde as cargas positivas em azul apresenta uma maior distribuição na região de borda com as mesmas cargas, na região central apresenta uma densidade de carga negativa em vermelho e isso ocorre uma repulsão estérica da região central nos C-C para a região de borda.

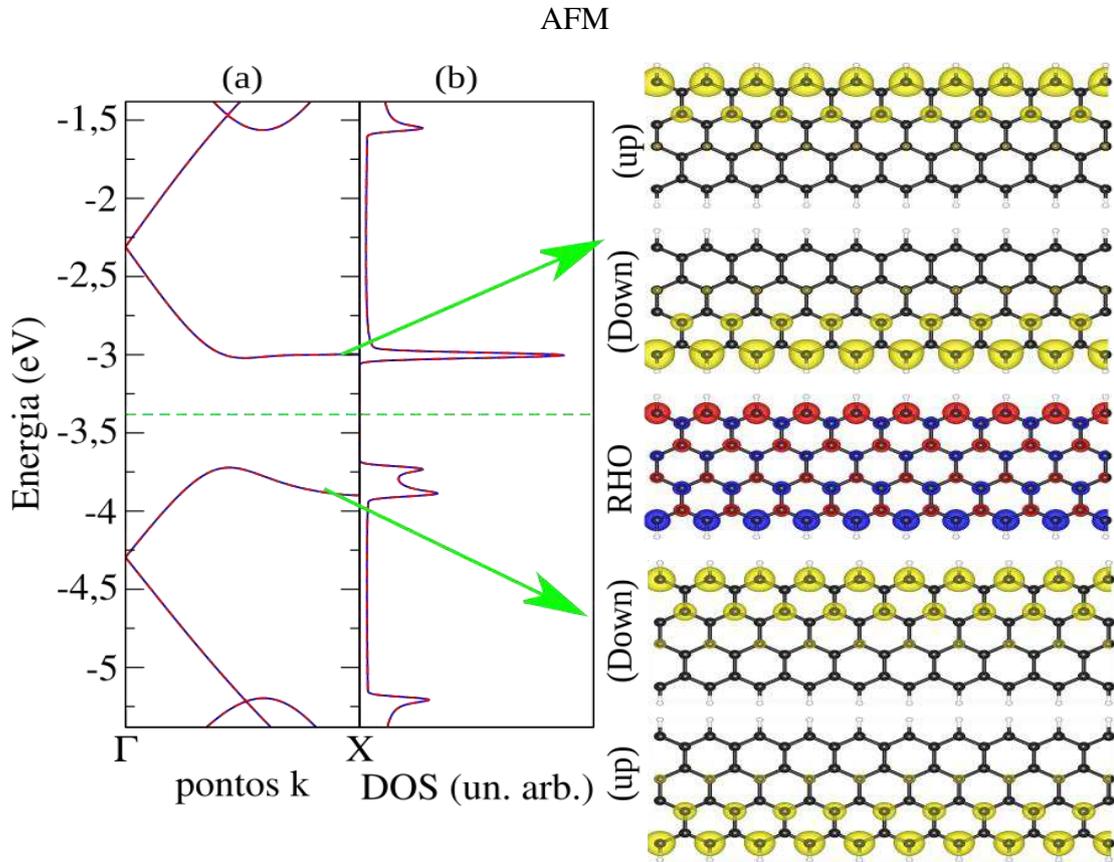
### 5.2.2.3 Estado antiferromagnético (AFM)

Em relação ao estado antiferromagnético devido à ausência de variação de banda significativa causada pela separação de cargas, observamos características específicas no estado antiferromagnético (AFM) das nanofitas de carbono, conforme mostrado na Figura 19. No estado AFM, as cargas não se acumulam de forma semelhante. Isso é diferente do estado ferromagnético (FM), onde há uma concentração de cargas nas bordas. Uma das bandas de spin no estado AFM é positiva e a outra é negativa. Como resultado dessa alternância, a propriedade antiferromagnética tem os spins orientados em direções opostas nessa situação ocorre uma degeneração e isso não existe uma distinção evidente entre os estados de spin.

A densidade de estado (DOS) mantém o formato anteriormente observado. No entanto, as bandas se separam e não cruzam o nível de Fermi. Essa divisão demonstra que a estrutura AFM não apresenta nenhuma distinção entre os estados de spin para cima e para baixo e permanece estável. A repulsão eletrônica explica esse comportamento, impedindo a separação dos estados de spin. Isso mantém a estrutura AFM e distingue-o do estado FM, onde a separação de cargas nas bordas contribui para a formação de um gap, esse resultado corrobora com os resultados obtidos por Pisani (2007).

Em relação a LDOS podemos observar de forma detalhada a separação dos estados up e down para o VBM e CBM que apresentam semelhança para os 2 estados. Em relação a densidade de cargas ocorre uma certa semelhança com os blocos moleculares apresentando alternância de bandas, uma das bandas apresentam cargas positivas e a outra negativa, a região central apresenta cargas alternadas nas ligações C-C. Os elétrons próximos às bordas das nanofitas experimentam um efeito de repulsão eletrônica mais intenso em ZGNRs, o que leva à formação de uma lacuna de energia ou bandas dispersivas que cruzam a região do nível de Fermi, dependendo da distribuição espacial da carga e da resolução por spin.

**Figura 19** - (a) Estruturas de bandas eletrônicas e densidade de estados (DOS) para a nanofita de grafeno com borda de zigzag em configurações eletrônicas (AFM). (b) Densidade Local de Estados - LDOS para o sistema AFM. Densidade de carga polarizada de spin para os sistemas

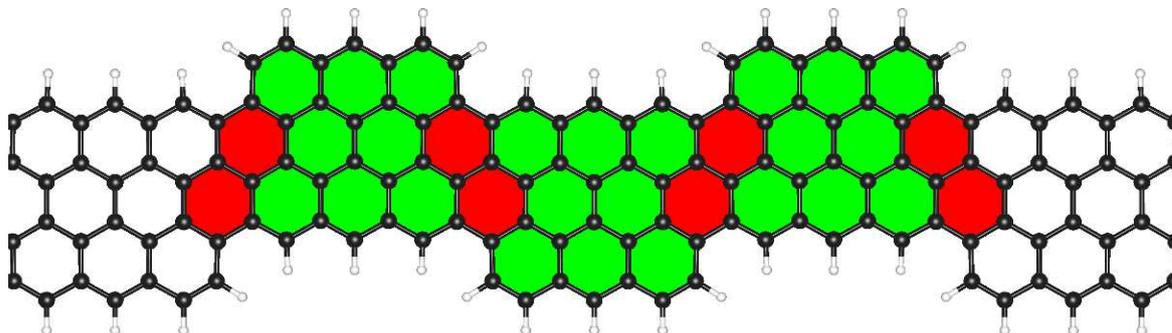


Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

#### 5.2.4 Armchair dos blocos

Para efeitos comparativos, foi realizado um cálculo para comparar com os dados sintetizados na referência Xu *et al* (2024), inicialmente o bloco molecular foi concatenado com outro bloco alternando a direção “x”, com a concatenação observou-se o surgimento de 2 hexágonos representado por vermelho na Figura 20, podemos verificar que nas bordas gerou um concatenação do tipo armchair (poltrona), essa concatenação foi realizada em fileira única, dupla e tripla para observar se as propriedades eletrônicas seriam alteradas.

**Figura 20** - Concatenação do bloco molecular alterando a direção "y" em cada bloco para gerar um novo formato na nanofita, os hexágonos em verde representam o bloco molecular e os hexágonos em vermelho são os pontos ligantes entre os blocos.



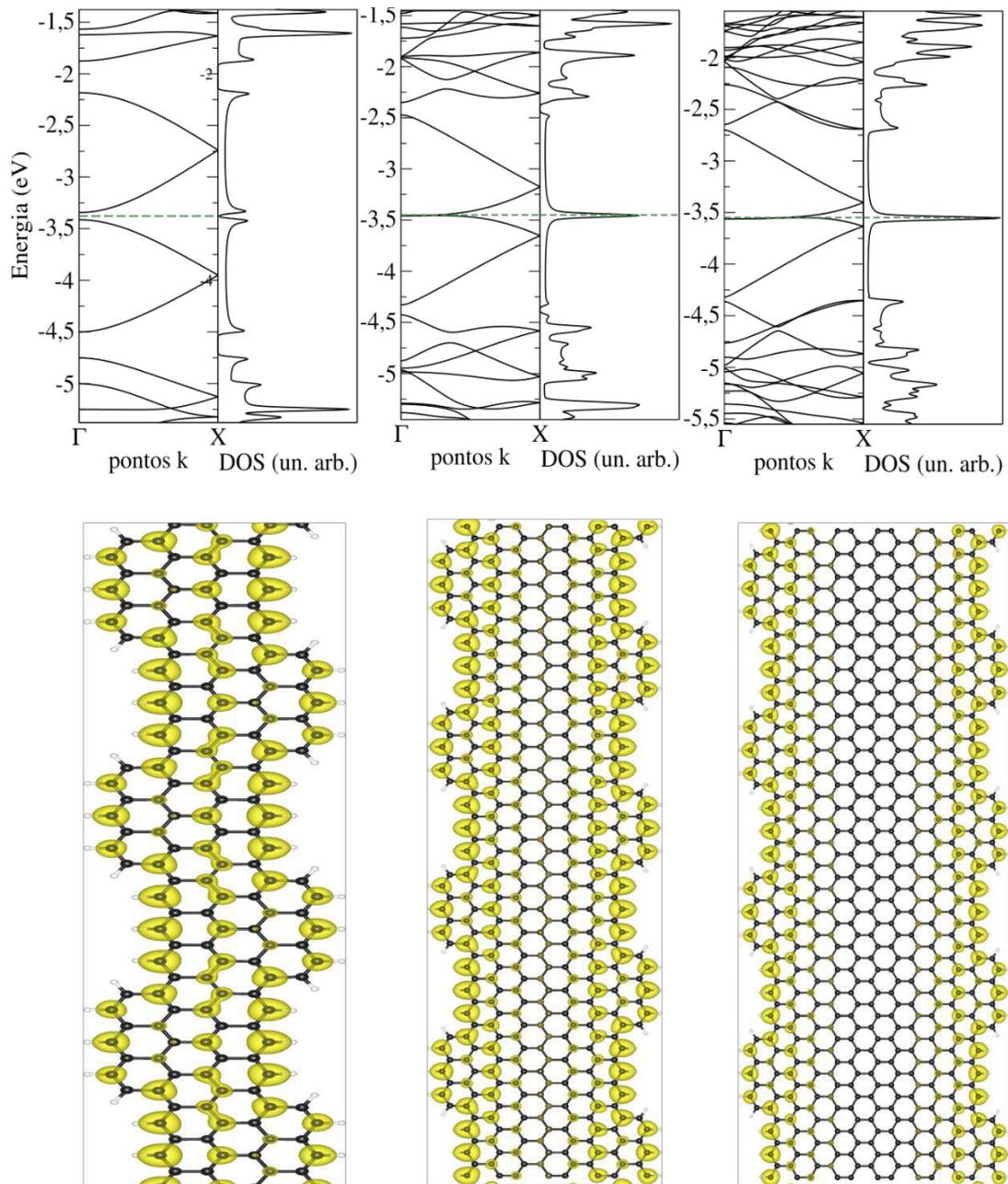
**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

Os exemplos das nanofitas concatenadas ilustram a relevância do estudo de nanofitas gráficas e não-gráficas, uma vez que os efeitos de confinamento quântico desempenham uma grande influência em suas propriedades físicas. Por exemplo, nanofitas estreitas podem apresentar propriedades semicondutoras mesmo que seu limite 2D seja um sistema metálico (como discutiremos mais detalhadamente na próxima seção) (Santos *et al*, 2021; Fan *et al*, 2021). Além do confinamento quântico, as hierarquias complexas de anéis hexagonais também desempenham um papel importante nas assinaturas eletrônicas desses sistemas. Isto é racionalizado em termos de seus precursores moleculares, uma vez que o gap HOMO-LUMO mais estreita em comparação com o naftaleno (Fan *et al*, 2019). Muitas outras nanofitas semicondutoras gráficas como as estudadas aqui foram estudadas na literatura, especialmente com muitos exemplos de sistemas sintetizados (Fan *et al*, 2019; Wang *et al*, 2023; Kang *et al*, 2023; Ruffieux *et al*, 2016).

Até este ponto, não consideramos o grau de liberdade do spin. A presença de bandas de pouca dispersão ao redor do nível de Fermi e/ou estados de borda é uma indicação da possível existência de configurações polarizadas por spin. Isto é verificado em vários tipos de nanoestruturas de carbono (Son; Cohen; Louie, 2006; Yazyev, 2010; Vasconcelos *et al*, 2019). Se por um lado, não existem bandas pouco dispersivas em torno do nível de Fermi. Por outro lado, a presença de estados de baixa energia ao longo das bordas do sistema nos casos é semelhante ao que ocorre em ZGNRs (Pisani *et al*, 2007). Isso é sugestivo de que tais sistemas podem hospedar configurações polarizadas por spin, semelhantemente ao caso gráfico. Para o sistema N-1 apresentou caráter semicondutor, já os sistemas N-2 e N-3, encontramos um par

de configurações polarizadas por spin apresentando caráter metálico, onde o desequilíbrio entre as cargas eletrônicas resolvidas por spin ocorreu especialmente nas regiões próximas às bordas.

**Figura 21** - Gráfico de bandas e DOS nas nanofitas de largura N1, N2 e N3, ilustração das LDOS do Nível de Fermi.



**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

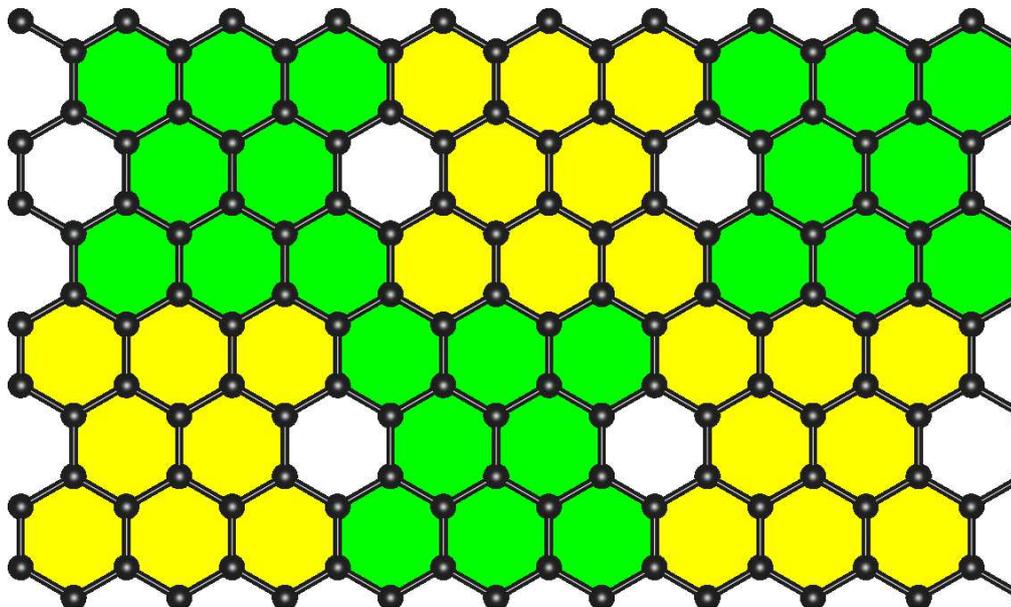
Em relação as LDOS observamos que na nanofita N-1 apresenta uma distribuição por toda a estrutura e nos casos N-2 e N-3 ocorre uma distribuição na região de borda das referidas nanofitas, quanto maior a largura da fita maior será a distribuição na região de borda e isso se

confirma pelas análises dos QD nos blocos moleculares que apresentaram o mesmo comportamento, e isso corrobora para ideia inicial do estudo dos pontos quânticos.

### 5.3 Limite Bidimensional

Com o objetivo de entender o comportamento limite do bloco molecular bastante largo, também consideramos um sistema bidimensional correspondente ao limite  $n \rightarrow \infty$  para as configurações estudadas. Esta estrutura e sua célula unitária são ilustradas na Figura 22.

**Figura 22** – Explicação do limite bidimensional do bloco molecular estudado neste trabalho.

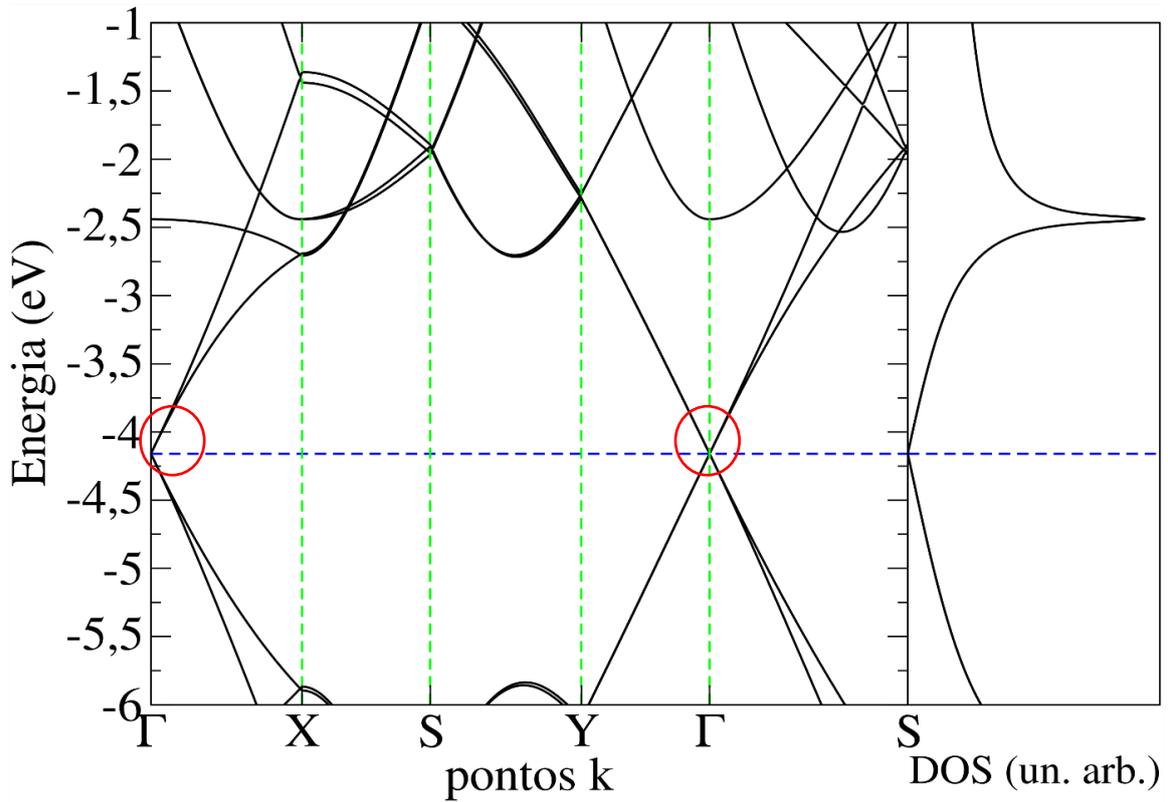


**Fonte:** Dados da pesquisa, 2024.

Na Figura 23 apresentamos a estrutura de bandas eletrônicas é mostrada ao longo de linhas especiais da zona de Brillouin. Esse é um sistema metálico, pois as bandas cruzam o nível de Fermi ao longo dos caminhos  $\Gamma$ -X, Y- $\Gamma$ -S. A estrutura apresenta característica metálica, as bandas cruzam o nível de Fermi na zona de Brillouin (BZ). Para sistemas estreitos, os efeitos do confinamento quântico tornam-se dominantes.

Portanto, não é trivial prever se as nanofitas serão metálicas ou semicondutoras apenas comparando-as com o limite 2D correspondente. No caso dos sistemas, eles são semicondutores com um gap monotonamente decrescente em função da largura. Por outro lado, apenas o sistema N-1 é um semicondutor (gap estreito), com os sistemas  $n > 1$  tornando-se metálicos como a contraparte 2D (Porto *et al*, 2023).

**Figura 23** - Estrutura de bandas eletrônicas ao longo de linhas especiais da zona de Brillouin (BZ) para o sistema 2D baseado no quantum dot como seu bloco de construção elementar. O nível de Fermi é representado pela linha verde tracejada. Os círculos vermelhos destacam pontos onde observamos bandas de fronteira cruzando o nível de Fermi.



Fonte: Dados da pesquisa, 2024.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao longo dessa pesquisa foi realizado um estudo teórico-computacional detalhado das propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono foi realizado neste trabalho. O estudo se concentrou principalmente em pontos quânticos e nanofitas de grafeno. As densidades de estado (DOS), densidades locais de estado (LDOS) e gaps de energia HOMO-LUMO dessas estruturas foram analisadas usando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o software SIESTA. Esses estados magnéticos incluíam estados paramagnéticos (NP), ferromagnéticos (FM) e antiferromagnéticos (AFM).

Os resultados mostraram que as propriedades eletrônicas das nanoestruturas de carbono são muito sensíveis à configuração de borda e à polarização de spin. Observou que, dependendo do estado magnético, os pontos quânticos têm diferentes comportamentos eletrônicos; o estado antiferromagnético é o mais estável energeticamente. A configuração das bordas das nanofitas de grafeno teve um impacto direto nas suas propriedades eletrônicas. No estado paramagnético, as nanofitas zigzag mostraram comportamento metálico, e quando o spin foi considerado, havia uma possibilidade de magnetização das bordas.

A DFT permitiu uma análise mais profunda das interações eletrônicas nas nanoestruturas estudadas. Isso mostra a complexidade dos fenômenos que ocorrem em escala nanométrica e quanto é importante levar em consideração o spin nas simulações de propriedades eletrônicas. Os achados não apenas confirmam estudos teóricos e experimentais anteriores, mas também abrem caminho para futuras investigações que se concentram na modulação das propriedades eletrônicas e magnéticas dessas nanoestruturas para aplicações tecnológicas como em dispositivos eletrônicos avançados e spintrônicos.

Apesar dos resultados obtidos terem sido satisfatórios para compreensão das propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono, pode-se enfatizar o potencial dessas estruturas para uma variedade de aplicações tecnológicas. Mostrando-se necessária com os métodos computacionais como a DFT. Isso reforça a importância das simulações teóricas como complemento às técnicas experimentais na pesquisa de novos materiais.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, Acrísio Lins de. **Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas**. 2012. 198 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2012.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- BROWN, L. Advances in Nanoscience and Nanotechnology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 3, p. 1-15, 2010.
- BRANDÃO, Wjefferson Henrique da Silva. **Estudo das propriedades mecânicas de nanotubos de Phagrafeno**. 2019. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, 2019.
- CHARLIER, Jean-Christophe; BLASE, Xavier; ROCHE, Stephan. Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 2, p. 677–732, 2007.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001.
- DING, F., et al. **Mechanical Properties of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays Grown on Silicon Substrates**. *Nano Letters*, v. 10, n. 2, p. 591-595, 2010. doi: 10.1021/nl9034715.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v. 61, n. 20, p. 14095-14107, 2000. doi: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- FAN, Q. et al. Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, p. 17713–17720, 2019
- FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. *Química Nova*, [S.L.], v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009. FapUNIFESP (SciELO). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000700033>.
- FONSECA, Alexandre Fontes. Mini–Curso: **Introdução às propriedades físicas e estruturais do grafeno e dos nanotubos de carbonos Fullerenos e sua espantosa geometria molecular**. 2011. 28 f. Curso de Instituto de Ciências Exatas (ICEX), Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2011.
- GRIFFITHS, David J.; SCHROETER, Darrell F. **Introduction to Quantum Mechanics**. 3. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2018.
- GOMES, Ricardo et al. Estudo das propriedades eletrônicas de estruturas de carbono 0D. *Open Science Research IV*, p. 477-485, 2022. Editora Científica Digital.

HUMMEL, R. E. **Understanding Material Science: History, Properties, Applications**. 2. ed. New York: Springer, 2004.

HERBST, Marcelo Hawrylak; MACÊDO, Maria Iaponeide Fernandes; ROCCO, Ana Maria. **Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar**. Química Nova, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 986-992, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO).

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 136, p. B864, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133-A1138, 1965.

KOCH, Wolfram; HOLTHAUSEN, Martin C. **A Chemist's Guide to Density Functional Theory**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2022.

KOBAYASHI, K. Electronic structure of a stepped graphite surface. **Physical Review B**, v. 48, n. 3, p. 1757–1760, 1993

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: **Buckminsterfullerene**. Nature, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado sólido**. [S.l.]: LTC, 2006.

KANG, F. et al. **On-surface synthesis of a carbon nanoribbon composed of 4–5–6–8-membered rings**. ACS Nano, v. 17, n. 9, p. 8717–8722, 2023.

LANDAU, David P.; BINDER, Kurt. **A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics**. 5. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2021.

LENNARD-JONES, J. E. The Electronic Structure of Some Simple Molecules and Its Influence on Their Properties. Part I. One-Electron Methods. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 123, n. 792, p. 218–231, 1929.

LI, X., et al. Chemical Vapor Deposition Growth of Graphene. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 2, p. 623-682, 2020. doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00458.

MARCAL, Lucas Atila Bernardes. **Estudo de propriedades estruturais de nanomembranas semicondutoras**. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2015. Cap. 1.

MISHRA, Shantanu; MELIDONIE, Jason; EIMRE, Kristjan; OBERMANN, Sebastian; GRÖNING, Oliver; PIGNEDOLI, Carlo A.; RUFFIEUX, Pascal; FENG, Xinliang; FASEL, Roman. **On-surface synthesis of super-heptazethrene**. **Chemical Communications**, [S.L.], v. 56, n. 54, p. 7467-7470, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/d0cc02513e>.

MIYAMOTO, Y.; NAKADA, K.; FUJITA, M. First-principles study of edge states of H-terminated graphitic ribbons. **Physical Review B**, v. 59, n. 15, p. 9858, 1999.

NAKADA, K. et al. PhysRevB. 54.17954. pdf. Phys. Rev. B: Condens. **Matter Mater. Phys.**, v. 54, p. 954–961, 1996.

NAKAMURA, Eiji; SAITO, Yoshiaki. **Carbon Nanostructures: Fundamentals and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, 2022.

Novoselov, K. S., et al. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films**. Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. doi: 10.1126/science.1102896.

PISANI, L. et al. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, p. 1–9, 2007.

PORTO, J. A. S. et al. Electronic properties and carrier mobilities of nanocarbons formed by non-benzoidal building blocks. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 25, n. 40, p. 27053–27064, 2023.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. **Generalized gradient approximation made simple**. Physical Review Letters, v. 77, p. 3865–3868, 1996.

PAULING, Linus; WILSON, Edgar Bright. **Introduction to Quantum Mechanics with Applications to Chemistry**. New York: Dover Publications, 1960.

REGO, Mateus Silva. **Estudo Computacional das Propriedades Mecânicas de Nanotubos de Carbono em Altas Pressões**. 2022. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina-Pi, 2022.

RUFFIEUX, P. *et al.* **On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology**. Nature, v. 531, p. 489–492, 2016

SANTOS, M. R. dos *et al.* **Electronic properties of 2d and 1d carbon allotropes based on a triphenylene structural unit**. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 23, p. 25114–25125, 2021.

SANTOS, B.; OLIVEIRA, C. Influência da hibridização do carbono nas propriedades dos alcanos. **Química Brasileira**, v. 12, n. 4, p. 78-89, 2016.

SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. **Physical Review Letters**, v. 97, p. 216803, 2006.

SILVA, Paloma Vieira; GIRÃO, Eduardo Costa. Electronic and Transport Properties of Graphene Nanoribbons Based on Super-Heptazethrene Molecular Blocks. **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 125, n. 20, p. 11235-11248, 12 maio 2021. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02514>.

SOUSA FILHO, Valber Pereira. **Estudo Teórico do Confinamento de Moléculas de Bromo em Nanotubos de Carbono**. 2016. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Licenciatura em Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina-PI, 2016.

SASAKI, K.-i.; MURAKAMI, S.; SAITO, R. Gauge field for edge state in graphene. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 75, n. 7, p. 74713, 2006.

TERRONES, M., *et al.* **Graphene and graphite nanoribbons: morphology, properties, synthesis, defects and applications.** *Nano Today*, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 351-372, ago. 2010. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993–2006, 1991.

VASCONCELOS, F. M. de *et al.* Electronic properties of tetragraphene nanoribbons. **Physical Review Materials**, v. 3, p. 066002, 2019

WANG, Z. *et al.* Self-limited embedding alternating 585-ringed divacancies and metal atoms into graphene nanoribbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, n. 15, p. 8445–8454, 2023.

XU, Xiushang; KINIKAR, Amogh; GIOVANNANTONIO, Marco di; PIGNEDOLI, Carlo A.; RUFFIEUX, Pascal; MÜLLEN, Klaus; FASEL, Roman; NARITA, Akimitsu. **On-Surface Synthesis of Anthracene-Fused Zigzag Graphene Nanoribbons from 2,7-D.**

YAZYEV, O. V. **Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures.** *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 73, n. 5, p. 056501, 2010.

Zhang, Y., *et al.* **Carbon Nanotube Synthesis: A Review of Recent Progress.** *Chemical Society Reviews*, v. 50, n. 5, p. 3525-3563, 2021. doi: 10.1039/D0CS01277D.