

Daniel Gomes Verçosa

# Torção Natural em Nanotubos de Carbono de Parede Simples

Fortaleza - CE

17 de fevereiro de 2012

Daniel Gomes Verçosa

# Torção Natural em Nanotubos de Carbono de Parede Simples

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física

Orientador:  
Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza - CE

17 de fevereiro de 2012

Daniel Gomes Verçosa

# Torção Natural em Nanotubos de Carbono de Parede Simples

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física

Aprovada em 17 de fevereiro de 2012

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Rodrigo Barbosa Capaz  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

*À minha família e  
amigos, sem os quais  
nada faria sentido.*

# Agradecimentos

Várias pessoas contribuíram de forma direta e indireta na minha formação acadêmica ao longo de todo esse período. Primeiramente, agradeço ao meu orientador, o professor *Eduardo Bedê Barros*, pela amizade e paciência nas inúmeras vezes em que precisei de auxílio das mais diversas formas. O apoio incondicional que me ofereceu na busca dos meus objetivos será sempre lembrado por mim. Agradeço também ao professor *Antônio Gomes de Souza Filho*, cuja simplicidade e competência são frutos de minha admiração. Igualmente, agradeço-o pelo apoio e oportunidades únicas que me ofereceu ao longo de toda minha formação. Aos professores *John Rutherford* e *Humberto Terrones*, primeiramente, pelas cartas de recomendação. Pela paciência e desprendimento, meu verdadeiro obrigado. Aos demais professores do Departamento de Física, em especial *Josué Mendes Filho*, *Ricardo Renan Landim*, *Nilson Almeida*, *José Ramos Gonçalves*, *Marcos Antônio Araújo Silva*, *João Milton Pereira Junior*, *Euclimar Passos da Silva* e *Jeanlex Soares de Sousa* por serem diretamente responsáveis pela minha formação. Agradeço ainda ao professor *Rodrigo Gribel Lacerda* e a todo seu grupo, em especial ao pós-doutorando *Evandro Moraes*, por terem aberto as portas de seus laboratórios na UFMG. Pela oportunidade e paciência, muito obrigado.

Poucas pessoas têm a sorte de ingressarem em algo tão novo e formar uma nova família. Na UFC, tive a imensa sorte de conhecer pessoas que uniam competência e prestatividade. Nesse tocante, agradeço aos colegas *Daniel Marchesi*, *Diego Rabelo*, *Diego Ximenes*, *Hygor Piaget*, *Diego Lucena*, *Leandro Jader*, *Levi Leite*, *Rafael Alencar*, *Saulo Dantas*, *Vagner Bessa* e *Heitor Credidio* pelas inúmeras ajudas, discussões e companheirismo das mais diversas formas. Aos colegas de laboratório *José Holanda*, *Bruno Gondim*, *Andreij Gadelha*, *Luciana Rebelo*, *Rodrigo Queiros*, *José Júnior*, *Thiago Santiago*, *Manuela de Castro*, *Yvonne Ribeiro* agradeço por todos os momentos em que precisei de auxílio no LMA.

Gostaria de agradecer enormemente à minha família, na figura de *Kátia Verçosa*, minha mãe, *Sérgio Verçosa*, meu pai, *Felipe Verçosa*, meu irmão, *Pedro Verçosa*, meu primo, e minhas avós *Airlés Holanda* e *Moema Verçosa* por iluminar os caminhos corretos, construir meu caráter e me proporcionar oportunidades únicas que me fizeram chegar até aqui. Agradeço ainda à minha estimada *Delise Maia* que compartilhou comigo todos os momentos difíceis desta jornada sem nunca faltar com o apoio, carinho e compreensão. Sem vocês nada disso faria sentido e toda e qualquer vitória seria insignificante. Estando essa aventura longe do fim, é reconfortante saber que nada disso é feito sozinho. Minhas conquistas são suas conquistas.

Finalmente, mas não menos importante, agradeço à banca examinadora pela presença e conhecimento que certamente agregaram à este trabalho. À todos os funcionários do Departamento de Física da UFC e ao CNPq pelo suporte financeiro.

*“Um pessimista vê a dificuldade em cada oportunidade; um otimista vê uma  
oportunidade em cada dificuldade.”*

***Sir Winston Churchill.***

# Resumo

A mais recente revolução tecnológica vem surgindo através de avanços na área da nanotecnologia, onde se destacam materiais nanométricos como os nanotubos de carbono de parede simples (SWNTs). Esse novo material, descoberto em 1993, têm gerado grande interesse acadêmico e industrial devido às suas propriedades físicas únicas. Trabalhos recentes indicam que essas propriedades são extremamente sensíveis a diversos tipos de deformação estruturais, como aquelas de natureza axial, radial e torcional. Neste trabalho estudamos teoricamente como a estrutura eletrônica dos SWNTs, e conseqüentemente suas propriedades, reagem à presença de torção. Utilizamos o modelo *Tight-Binding* estendido (ETB) para calcular a estrutura de bandas dos tubos. A simulação de torção é feita a partir de vínculos específicos que altera a componente angular dos vetores primitivos da rede do grafeno. Para obtermos a configuração mais estável dos SWNTs, utilizamos um método denominado gradiente simples modificado de modo a minimizarmos sua energia total. Foi observado que nanotubos quirais apresentam um valor de torção diferente de zero, denominada torção natural, no seu estado fundamental. Essa torção decresce, de forma universal, com o inverso do cubo do diâmetro. Por sua vez, a dependência da torção natural com o ângulo quiral varia de acordo com a metalicidade do SWNT. As energias de transição ótica para o tubo naturalmente torcionado e não torcionado são comparadas, sendo observado variações de até 50% no minigap de tubos metálicos. Por fim, discutimos quais as possíveis implicações da presença da torção natural na ciência por trás dessa nanoestrutura de carbono.

# Abstract

The next technological revolution comes through advances in nanotechnology, where nanometric materials such as single wall carbon nanotubes (SWNTs) play a very important role. This brand new material, discovery in 1993, has very interesting physical properties, generating great interest in both academic and industrial areas. Recent works have shown that these properties are very sensitive to different kinds of deformation, such as axial, radial and torsional strains. In this work we studied theoretically how the electronic structure of SWNTs, and therefore their properties, changes in the presence of torsion. We used the extended Tight-Binding model (ETB) to calculate the band structure of the tubes. Torsion is induced through specific constraints which modify the angular component of the primitive vectors of graphene lattice. To obtain the most stable structural configuration we used an optimization method named as modified simple gradient. It was observed that chiral nanotubes presents a non-zero torsion, named natural torsion, in ground state. This torsion decreases with the inverse cube of the tube's diameter. Also, the dependence of natural torsion on chiral angle varies according with the SWNT metallicity. The optical transition energies for naturally torsioned tubes and non-torsioned tubes are compared and variation up to 50% on the minigap of metallic tubes are observed. Finally, we discussed what are the possible implications due to the presence of a natural torsion on the science of these carbon nanostructures.

# Sumário

## Lista de Figuras

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 16
<b>2</b>	<b>CONCEITOS TEÓRICOS FUNDAMENTAIS</b>	p. 21
2.1	Estrutura Geométrica dos SWNTs . . . . .	p. 21
2.1.1	Grafeno . . . . .	p. 22
2.1.2	Quiralidade . . . . .	p. 25
2.1.3	Simetria Translacional e a Rede Cristalina . . . . .	p. 28
2.1.4	Simetria Helicoidal . . . . .	p. 30
2.1.5	Linhas de Corte e a técnica de <i>Zone-Folding</i> . . . . .	p. 32
2.2	Método <i>Tight-Binding</i> . . . . .	p. 38
2.2.1	Formulação Geral do Método . . . . .	p. 38
2.2.2	Estrutura Eletrônica do Grafeno . . . . .	p. 41
2.2.3	Método <i>Tight-Binding</i> Simples (STB) . . . . .	p. 44
2.2.4	Relação de Dispersão em SWNTs: Metalicidade. . . . .	p. 47
2.2.5	Gráfico de Kataura . . . . .	p. 48
2.2.6	Método <i>Tight-Binding</i> Estendido (ETB) . . . . .	p. 51
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	p. 55
3.1	Graus de Liberdade na Estrutura dos SWNTs . . . . .	p. 55
3.2	Torção . . . . .	p. 57
3.3	Energia Total dos SWNTs . . . . .	p. 60

3.4	O Método do Gradiente Simples Modificado . . . . .	p. 62
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	p. 66
4.1	A Torção Natural . . . . .	p. 66
4.2	Torção Natural e os Parâmetros Estruturais dos SWNTs . . . . .	p. 69
4.3	Efeito da Torção Natural nas Propriedades Eletrônicas dos SWNTs . . . . .	p. 73
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	p. 76
	<b>Referências</b>	p. 78

# Lista de Figuras

- 1 Nanotubos de Carbono (a) de parede simples (SWNT) e (b) múltiplas paredes (MWNT). . . . . p. 17
- 2 Primeiras imagens em TEM já publicadas de SWNTs. Estas imagens foram retiradas dos trabalhos originais de (a) S. Iijima [13] e (b) D. S. Bethune [14]. p. 19
- 3 Redes do grafeno. (a) Rede real do grafeno disposta em um sistema cartesiano. O Hexágono em cinza representa sua célula unitária. Os átomos A e B formam a base. Os átomos em branco e preto formam as sub-redes definidas por A e B respectivamente. Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são também mostrados. (b) Espaço recíproco do grafeno. Em cinza, observa-se a primeira zona de Brillouin juntamente com os vetores primitivos da rede recíproca  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . Os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K, K', M e M' também são indicados. [25] . . . . p. 23
- 4 Folha de grafeno dividida em regiões geometricamente idênticas. O ângulo quiral  $\theta$  e o vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  encontram-se definidos em uma das regiões. As letras A e Z indicam as direções limítrofes *Armchair* e *Zigzag* respectivamente. [25] . . . . . p. 26
- 5 Nanotubos de carbono classificados de acordo com sua quiralidade. . . . . p. 27
- 6 Células unitárias do SWNT (4,2). Os vetores  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$  formam a célula unitária translacional (retângulo maior) do tubo. Os vetores helicoidais  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{Z}$ , juntamente com  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h/d$ , respectivamente, formam as representações helical-linear e angular-helical. As células unitárias reduzidas encontram-se em cinza. [25] p. 29
- 7 Simetria helicoidal do SWNT (4,2). (a) Para cobrir os  $N$  átomos não-equivalentes da célula unitária translacional, o vetor helicoidal  $\mathbf{Z}$  executa  $W = 5$  revoluções ao longo da circunferência e percorre  $d = 2$  células unitárias translacionais ao longo do eixo. (b) o vetor helicoidal  $\mathbf{R}$ , por sua vez, envolve a circunferência do tubo apenas uma vez e percorre  $M = 6$  células unitárias translacionais. [25] p. 32

8	Confinamento quântico na direção circunferencial dos SWNTs. (a) Comprimentos de onda impossíveis (superior) e possíveis (inferior) de ondas estacionárias. (b) Ondas estacionárias em torno do tubo (em cinza) com momento angular angular $\mu = 0, \pm 1, \pm 2$ e $\pm 3$ , indicados pelos números acima dos tubos. As linhas em verde e vermelho representam ondas com diferença de fase equivalente a meio período. . . . .	p. 34
9	Linhas de Corte dos SWNTs. (a) Rede recíproca dos SWNTs composta por diversas linhas de corte (pontilhadas). O período das linhas encontra-se em azul. (b) Direção dos vetores $\mathbf{K}_1$ e $\mathbf{K}_2$ . Nessa figura, as linhas de corte são representadas por linhas contínuas, enquanto que as linhas pontilhadas definem seus períodos. Os números indicam o valor de $\mu$ para cada linha de corte. . . . .	p. 36
10	Zona de Brillouin dos SWNTs. Os retângulos em cinza escuro mostram as zonas de Brillouin para SWNTs descritos através da representação (a) helicallinear e (b) angular-helical. As linhas de corte estão representados por linhas contínuas, sendo seu período representado por linhas pontilhadas. Em cinza, observa-se células unitárias do espaço recíproco adjacentes a zona de Brillouin. Pode-se ver, ainda, os vetores $\mathbf{Q}_1$ e $\mathbf{Q}_2$ para cada representação. [25] . . . .	p. 37
11	Orbitais atômicos do carbono no grafeno. A diferença de tonalidade nas duas regiões dos orbitais $p$ indicam a natureza anti-simétrica do mesmo. A função de onda nessas regiões diferem pela a mudança de sinal de sua amplitude, sendo positiva em uma e negativa na outra. [25]. . . . .	p. 42
12	Forma geral das matrizes $H_{s't'o'so}$ e $S_{s't'o'so}$ . . . . .	p. 43
13	Primeiros vizinhos dos átomos que constituem a célula unitária do grafeno. Os números em vermelho ajudam a identificar os átomos vizinhos a $A$ e $B$ [25].	p. 45
14	Estrutura de bandas do grafeno. (a) Estrutura de bandas do grafeno disposta no hexágono que define sua zona de Brillouin. (b) A mesma estrutura de bandas analisada agora através do caminho de alta simetria $\Gamma MK\Gamma$ . As bandas de condução e valência estão respectivamente identificadas por $c$ e $v$ . (c) Densidade de estados do grafeno (DOS). [25]. . . . .	p. 46

- 15 Estrutura de bandas do SWNT (4,2). (a) Estrutura de bandas do grafeno disposta no hexágono que define sua zona de Brillouin do grafeno juntamente com as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do SWNT (4,2). (b) Estrutura de bandas unidimensional do SWNT (4,2). O nível de Fermi se encontra abaixo de  $E = 0$ . (c) Densidade de estados do SWNT (4,2). [25]. . . . . p. 47
- 16 Análise da metalicidade dos SWNTs através da observação das linhas de corte. O ponto no centro de cada imagem identifica o ponto  $K$  (imagens superiores) e  $K'$  (imagens inferior). As linhas contínuas indicam as linhas de cortes para SWNTs pertencentes as famílias  $M0$  (à esquerda),  $S1$  (centro) e  $S2$  (à direita). As linhas pontilhadas indicam os limites do hexágono na primeira zona de Brillouin do grafeno. [25]. . . . . p. 49
- 17 Energias de transição ótica dos SWNTs. (a) Estrutura de bandas de um SWNT metálico arbitrário. As bandas de condução e valência estão identificadas por  $c$  e  $v$  respectivamente. Os números 0, 1 e 2 identificam a ordem das bandas. (b) DOS dos SWNT. As singularidades de van Hove (vHS) com energias  $E_1^c$ ,  $E_2^c$ ,  $E_1^v$  e  $E_2^v$  podem ser observadas como sendo regiões com máxima densidade de estados. As setas representam as energias de transições óticas  $E_{11}$  e  $E_{11}$  para polarização paralela ao eixo do tubo. [25]. . . . . p. 50
- 18 Gráfico de Kataura obtido a partir do método STB. (a) Energias de transição óticas em função do diâmetro dos tubos. (b) Mesmas energias mostradas em função do inverso do diâmetro. Cada ponto dos gráficos representa uma transição ótica específica de um determinado tubo. As cores vermelho, azul e verde diferenciam, respectivamente, as famílias  $M0$ ,  $S1$  e  $S2$ . As diferentes ramificações nos gráficos são identificadas por  $E_{ii}^s$  ou  $E_{ii}^m$ , onde  $i = 1, 2$ , enquanto que  $s$  e  $m$  denotam tubos semicondutores e metálicos respectivamente. [25]. . . . . p. 51
- 19 Forma funcional dos parâmetros de *Tight-Binding* em função da distância interatômica  $R$ . A linha tracejada indica a distância interatômica igual a  $a_{CC} = 0,142$  nm. A linha pontilhada indica  $a = \sqrt{3}a_{CC} = 0,246$  nm. Esses gráficos foram obtidos a partir de cálculos de DFT [41]. . . . . p. 52

- 20 Parâmetros estruturais macroscópicos do SWNT (4,2). (a) Graus de liberdade macroscópicos, sendo  $T$  a célula unitária translacional e  $d_t$  o diâmetro do tubo. (b) Graus de liberdade microscópicos, sendo  $\varphi_{AB}$  a distância angular,  $T_{AB}$  a distância axial e  $d_{AB}$  a distância radial entre os átomos de carbono  $A$  e  $B$ . (c) Célula unitária do grafeno. Os vetores ortogonais de translação  $\mathbf{T}$  e quiral  $\mathbf{C}_h$  para um SWNT arbitrário, juntamente com o ângulo quiral  $\theta$  são mostrados. As linhas pontilhadas indicam as componentes axial ( $T_{AB}$ ) e circunferencial ( $l_{AB}$ ) do vetor  $\mathbf{R}_{AB}$ . . . . . p. 56
- 21 Parâmetros estruturais de SWNTs relacionados com a indução de torção. (a) Componentes de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na direção axial ( $T_{a_1}$  e  $T_{a_2}$ ) e circunferencial ( $\varphi_{a_1}$  e  $\varphi_{a_2}$ ). (b) Célula unitária do grafeno. Os vetores ortogonais de translação  $\mathbf{T}$  e quiral  $\mathbf{C}_h$  para um SWNT arbitrário são mostrados e as componentes  $T_{a_1}$  e  $T_{a_2}$  são destacadas. . . . . p. 57
- 22 Efeito da torção nas linhas de corte dos SWNTs (a) Linhas de corte próximas ao ponto  $K$  deslocadas de  $-\Delta\mathbf{k}_f$  para um torção positiva. (b) Deslocamento inverso das linhas de corte quando temos  $\tau < 0$ . Os contornos em vermelho indicam as superfícies equienergéticas a qual uma das linha de corte originalmente interceptava ( $\tau = 0$ ). As linhas pontilhadas em vermelho indicam as superfícies equipotenciais que as linhas de corte deslocadas interceptam. [48] p. 59
- 23 Energia Iônica em função da distância interatômica. A linha tracejada indica a distância interatômica igual a  $a_{CC} = 0,142$  nm. A linha pontilhada indica  $a = \sqrt{3}a_{CC} = 0,246$  nm. Esse gráfico foi obtido a partir de cálculos DFT. [41]. p. 61
- 24 Fluxograma ilustrando o método de otimização implementado computacionalmente. . . . . p. 63

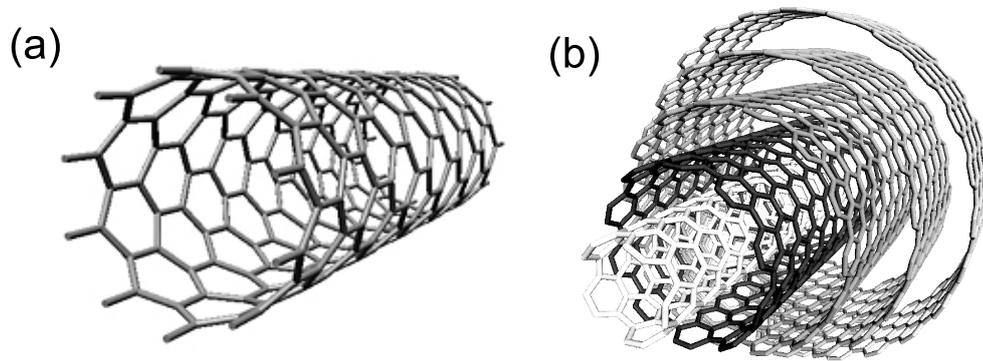
- 25 O método do gradiente simples modificado. (a) Região de varredura em torno dos valores de  $x_i$  e  $y_i$  (círculo no centro do quadrado) para uma certa iteração  $i$ . Os valores testados são ilustrados por círculos coloridos nas bordas do quadrado. A coloração vermelha e verde à esquerda do círculo indica acréscimo e decréscimo de  $\delta$  em  $x_i$  respectivamente. O análogo vale para o lado direito do círculo sendo este referente a variação no valor de  $y_i$ . (b) Ilustração de como o método do gradiente simples leva o sistema de uma configuração inicial (vermelho) à outra próxima do mínimo (verde). As linhas elípticas indicam as superfícies de níveis de uma função arbitrária. As setas indicam como o sistema se desenvolve em cada iteração identificada pelos números na figura. As linhas pontilhadas indicam os valores testados para cada iteração centrada no círculo em preto. Os círculos não preenchidos são valores testados em uma certa iteração e não utilizado na iteração seguinte. . . . . p. 64
- 26 Energia Total  $E_t$  dos SWNTs em relação à torção induzida  $\tau$ . Ressalta-se que  $E_t$  nesta figura é, na realidade,  $\Delta E_t = E_t - E_{t0}$ , onde  $E_{t0}$  é a energia total para  $\tau = 0$ . A linha em preto é a curva polinomial de segundo grau que melhor se ajusta aos pontos. (a) Dependência para os nanotubos aquirais (8,0) e (5,5). (b) Dependência para os tubos quirais (4,2) e (5,3). A linha pontilhada indica o valor da torção natural  $\tau_0$ . . . . . p. 67
- 27 Torção Natural dos SWNTs em função de seus diâmetros. As linhas em preto indicam o melhor ajuste dos pontos à equação  $\tau_0 = Ad_t^B$ , sendo  $A$  e  $B$  os parâmetros ajustáveis. Cada ponto do gráfico representa um nanotubo. (a) Nanotubos semicondutores pertencentes as famílias  $f = 10$  e  $11$ . (b) Nanotubos metálicos pertencentes a família  $f = 12$ . . . . . p. 70
- 28 Dependência de  $\tau_0 d_t^3$  com o ângulo quiral  $\theta$ . Cada ponto no gráfico represente um SWNT. Os nanotubos metálicos são em círculos vermelhos e os semicondutores S1 em triângulos azuis e semicondutores S2 em quadrados verdes. As linhas representam o melhor ajuste aos pontos, seguindo mesma orientação de cores, a equação  $\tau_0 d_t^3 = a \text{sen}(6\theta) + b \text{sen}(3\theta)$ , onde  $a$  e  $b$  são os parâmetros ajustáveis. As linhas pontilhadas indicam as famílias  $f = n - m$  que não se adequam ao comportamento padrão. [48]. . . . . p. 71

- 29 Relação da variação das energias de transição ótica com o inverso do diâmetro dos tubos semicondutores. (a) Relação para os SWNTs do tipo S1. Em azul temos as energias do tipo  $E_{11}$  e em vermelho as do tipo  $E_{22}$ . Observou-se um comportamento universal do tipo  $\Delta E_{ii} \approx \pm \frac{5}{d_t^3} \text{sen}(3\theta)$ , sendo o sinal positivo utilizado para  $i = 1$  e o negativo para  $i = 2$ . (b) Relação para os SWNTs do tipo S2. Nenhum comportamento universal foi observado nesse caso. . . . . p. 73
- 30 Relação do *mini-gap*  $E_g$  dos tubos metálicos e parâmetros estruturais dos SWNTs. (a)  $E_g$  em função do diâmetro para tubos não torcidos (quadrados pretos) e naturalmente torcidos (círculos vermelho). As linhas em preta são usadas para agrupar tubos de mesma família  $f = 2n+m$  (números próximo aos pontos). (b) Variação relativa do *mini-gap* em função do ângulo quiral. A linha em preto representa o melhor ajusta da equação  $A - B\cos(3\theta)$ , sendo  $A$  e  $B$  os parâmetros ajustáveis, para o conjunto de pontos. [48]. . . . . p. 74

# 1 INTRODUÇÃO

Certamente uma das estruturas mais estudadas na história recente das ciências dos materiais, os nanotubos de carbono surgem como uma das peças principais da revolução tecnológica catalizada pela nanociência. Essa estrutura nada mais é que uma outra forma alotrópica do carbono. Entretanto, apesar de ser formado exclusivamente por um elemento químico já bastante estudado, sua estrutura tubular nanoestruturada faz com que esse material apresente propriedades únicas. Entre estas, podemos destacar suas propriedades mecânicas que, segundo experimentos recentes, o colocam como um dos materiais mais resistentes já sintetizados, sendo que em alguns tubos a resistência à tração pode chegar até 64 GPa [1]. Esse valor equivale à habilidade de um fio com seção transversal de 1 mm<sup>2</sup> suportar, aproximadamente, o peso proporcionado por uma massa de 6400kg. Os nanotubos também apresentam, em geral, condução elétrica e térmica excelentes. Calcula-se que esses materiais conduzem corrente com uma densidade de até  $4 \times 10^9$  A/cm<sup>2</sup>, o que seria, por exemplo, 1000 vezes superior ao cobre [2]. Além disso, espera-se que os nanotubos conduzam calor a uma taxa de  $6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  em temperatura ambiente. Já o cobre, material reconhecidamente bom condutor térmico, conduz, em temperatura ambiente, a  $385 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , valor este bem abaixo do observado nos nanotubos [3].

Em vista do exposto acima, seria evidente esperar um interesse prático nesse material, de modo a usá-lo nas mais diversas aplicações tecnológicas. Com destaque, os nanotubos vêm sendo empregados na eletrônica, melhorando o rendimento e possibilitando a maior miniaturização de dispositivos [4, 5]. Devido a sua estrutura tubular, com interior oco, a sua razão entre superfície de contato e volume ocupado é extremamente grande. Isto o torna um excelente material para aplicações em sensores de gás [6]. Recentemente, nanotubos de carbono foram adicionados ao concreto buscando essencialmente um aumento na resistência à tração desse material [11]. Essa nanoestrutura, têm atraído também bastante atenção na área médica. Como exemplo, os nanotubos, juntamente com seus nanocompósitos poliméricos, são ideais para promover a formação e proliferação de células ósseas [7, 8].



**Figura 1:** Nanotubos de Carbono (a) de parede simples (SWNT) e (b) múltiplas paredes (MWNT).

Os nanotubos não são materiais quimicamente muito reativos devido a ausência em sua estrutura de ligações pendentes, que seriam radicais livres presentes em uma estrutura sólida. Entretanto, a reatividade pode ser melhorada funcionalizando os tubos com diversos polímeros e surfactantes, ou ainda, dopando-os com átomos de boro ou nitrogênio. Isso causa defeitos na estrutura do tubo, o que acarreta o surgimento de elétrons desemparelhados. Com isso, aumenta-se as possíveis áreas de aplicações dos nanotubos [9].

Ao mesmo tempo que suas propriedades geram possibilidades comerciais, elas também excitam um imenso interesse científico. O entendimento e descrição precisa de todos os processos físicos que ocorrem na estrutura dos nanotubos de carbono são fundamentais para avanços na área de física da matéria condensada. Além disso, por exemplo, compreender fundamentalmente interações de natureza eletrônicas, óticas ou térmicas, utilizando ferramentas teóricas ou técnicas experimentais, permite ainda mais idealizar novas aplicações, abrindo caminhos ou simplesmente guiando os rumos das inovações tecnológicas que venham a usar esse material emergente.

Diferentemente do que se pode imaginar, os nanotubos de carbono não são um tipo único de material. Trata-se na verdade de uma classe de materiais no qual todos os componentes têm uma estrutura e composição química definida. Nesse aspecto, todos os nanotubos de carbono apresentam-se na forma cilíndrica tubular, formada exclusivamente por átomos de carbono ligados através de ligações de natureza  $sp^2$ . Esse material apresenta razão comprimento-diâmetro muito grande, da ordem de 132,000,000:1 [10], sendo seu diâmetro nanométrico. Com isso, confinamentos surgem em todas as direções com exceção da direção axial. Devido a isso, os nanotubos de carbono são classificados com

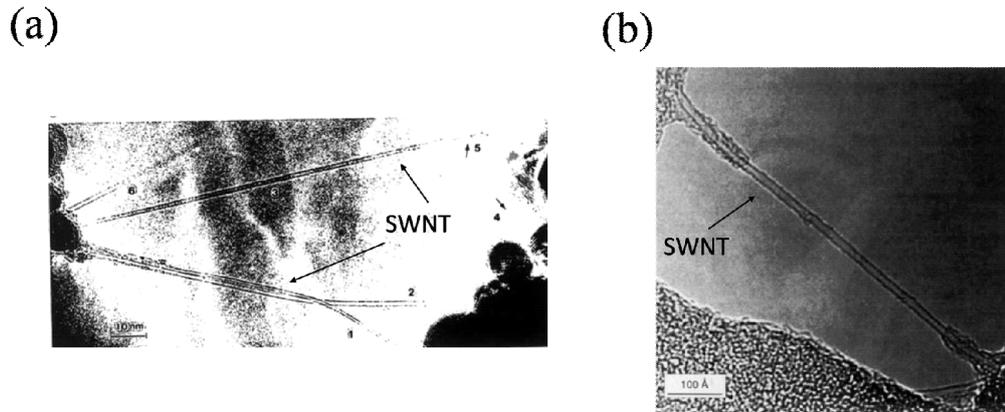
sendo materiais unidimensionais (1D). O que difere os nanotubos entre si é o diâmetro, a quantidade de camadas, ou paredes, em cada um e a forma como os átomos de carbono se dispõem em cada uma dessas camadas, também conhecida como quiralidade. Apesar de aparentemente sutis, essas diferenças alteram completamente as propriedades físicas de cada nanotubo.

Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNT, do inglês: *multi-walled carbon nanotube*) são aqueles formados por várias camadas tubulares concêntricas. Cada camada pode, inclusive, ter quiralidades distintas entre si. A variedade de combinações possíveis fazem com que esses nanotubos tenham as mais diversas propriedades.

Este trabalho, entretanto, é focado na classe de nanotubos formados por uma única camada (SWNT, do inglês: *single-walled carbon nanotube*) de átomos de carbono. Nesse caso, os tubos diferem entre si devido simplesmente ao diâmetro, que pode variar entre 1  $\mu\text{m}$  e 1 nm, e a quiralidade de sua estrutura. A diferença na disposição espacial dos átomos de dois tubos distintos altera as propriedades desses materiais de tal forma que, por exemplo, um deles pode apresentar caráter semicondutor, enquanto outros podem ter caráter metálico. A Fig. 1 apresenta essas duas diferentes classes.

Os nanotubos de carbono de parede simples foram descobertos em 1993, quando dois grupos independentes, pela primeira vez [12], publicaram, simultaneamente em um mesmo número da revista Nature, a observação de tubos formados por uma única camada de carbono. Um desses grupos era liderado pelo pesquisador japonês Sumio Iijima [13], que recebe frequentemente todos os créditos pela descoberta dos nanotubos de carbono. O outro grupo era liderado pelo pesquisador da IBM, D. S. Bethune [14]. Em seus artigos, os pesquisadores apresentaram imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) desses novos tubos de carbono (ver Fig. 2), chamando a atenção da comunidade científica para esses novos materiais. Além disso, os pesquisadores apresentaram métodos de síntese relativamente baratos e simples, o que permitiria produção em larga escala. Em pouco tempo, os SWNTs passaram a ser estudados separadamente de seus análogos estruturais de múltiplas paredes, que haviam sido descobertos anos antes. Suas propriedades diferenciadas e a observação de novos fenômenos aumentou o interesse acadêmico, fazendo com que essa classe de nanotubos fosse exaustivamente estudada.

Estudos e experimentos recentes mostraram que os nanotubos de carbono têm propriedades muito sensíveis a deformações estruturais de natureza axial ou radial [15, 16, 17, 18]. Tendo em vista a possível utilização de nanotubos de carbono como atuadores eletromecânicos, o estudo das propriedades de tubos torcidos têm sido, também, am-



**Figura 2:** Primeiras imagens em TEM já publicadas de SWNTs. Estas imagens foram retiradas dos trabalhos originais de (a) S. Iijima [13] e (b) D. S. Bethune [14].

plamente explorado experimentalmente e teoricamente [19, 20, 21, 22]. Entretanto, para interpretar esses trabalhos, assume-se que, no seu estado natural, os nanotubos se encontram livres de tais deformações. No caso de deformações radial e axial, isso não é problemático, visto que estas não alteram a simetria do tubo e, por isso, podemos renormalizar sua estrutura para esses novos parâmetros, de modo que as propriedades de simetria mantenham-se inalteradas. Entretanto, no caso de uma deformação torcional, uma das simetrias mais importantes é quebrada. Trata-se da simetria translacional que os SWNTs apresentam ao longo do seu comprimento. Essa quebra gera a necessidade de revisitar a descrição usual da estrutura dos nanotubos que utiliza como base a célula unitária translacional.

Neste trabalho, objetivamos a investigação teórica da presença de uma torção intrínseca na estrutura dos nanotubos quirais de parede simples. Essa torção, denominada de Torção Natural ( $\tau_0$ ), é observada ao obtermos a configuração estrutural de menor energia do tubo através de um método denominado por nós de gradiente simples modificado. Tal configuração apresenta um parâmetro de torção diferente de zero apenas para nanotubos quirais de pequeno diâmetro. A ausência de torção natural nos nanotubos aquirais é explicado em termos da simetria de reflexão presente apenas nesses tubos. Com o propósito de melhor entendermos a origem da torção natural, buscamos relacioná-la com os demais parâmetros estruturais do tubo. Em primeira aproximação, utilizamos conceitos da teoria da elasticidade em meios contínuos para explicar o rápido decréscimo de  $\tau_0$  com o diâmetro. Finalmente, buscamos ainda relacionar as propriedades eletrônicas dos SWNTs naturalmente torcidos e não torcidos de modo a mensurar o quanto a presença de

$\tau_0$  afeta as propriedades óticas dos tubos.

Para atingirmos esse objetivo, precisamos, inicialmente, descrever as propriedades estruturais dos SWNTs. Com isso, podemos definir os parâmetros da rede real que melhor se adequem a presença da torção e, conseqüentemente, obtermos a rede recíproca associada. A energia total do tubo é dividida em duas partes: eletrônica e iônica. A primeira delas é obtida diretamente da solução da equação de Schrodinger para a estrutura do SWNT em questão. Para isso, utilizamos o método *Tight-Binding* juntamente com o teorema de Bloch para obtermos o espectro de bandas de energia. Devido a simetria dos nanotubos, é suficiente considerarmos apenas as energias associadas a vetores de onda contidos na primeira zona de Brillouin. Como o efeito da temperatura é desprezado, a energia eletrônica é obtida, portanto, através da soma de todas as energias contidas na banda de valência dentro da zona de Brillouin. A energia iônica, por sua vez, se origina da repulsão quasi-coulombiana entre os átomos. As análises, entretanto, devem ser feitas para a configuração mais estável do nanotubo. Por isso, uma etapa de relaxação geométrica é executada, onde os parâmetros geométricos a serem otimizados são escolhidos de acordo com a simetria dos SWNTs.

Esta dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos, sendo o primeiro deles esta introdução. O segundo capítulo apresenta todas as ferramentas teóricas utilizadas, iniciando-se com o estudo da estrutura dos SWNTs. Posteriormente, descrevemos o método *Tight-Binding* simples (STB) e as modificações necessárias para melhorá-lo, resultado em um modelo ampliado denominado *Tight-Binding* estendido (ETB), sendo este de fato implementado computacionalmente para se obter a relação de dispersão eletrônica. O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada. Nele, apresentamos o método de otimização geométrica utilizada, denominado por gradiente simples modificado, assim como os parâmetros estruturais relevantes, incluindo a torção. O Capítulo 4 é destinado a discussão de todos os resultados relevantes obtidos. A torção natural é, então, apresentada e sua relação com as demais grandezas descritas por equações simples. O efeito da torção natural nas propriedades eletrônicas dos tubos é analisada. Finalmente, concluímos e apresentamos perspectivas futuras deste trabalho no capítulo 5.

## 2 CONCEITOS TEÓRICOS FUNDAMENTAIS

Este capítulo é reservado à descrição e análise dos conceitos teóricos relevantes para a obtenção das propriedades eletrônicas e mecânicas de SWNTs torcidos. Inicialmente, descrevemos a formulação estrutural dos SWNTs. Apresentamos uma definição formal de quiralidade, parâmetro geométrico fundamental dos tubos, da qual as demais grandezas geométricas derivam. Baseado nas suas propriedades de simetria, discutimos as diferentes representações possíveis de um SWNT e as redes recíprocas geradas. Em seguida, apresentamos o método *Tight-Binding* simples (STB), aplicando-o na obtenção da estrutura de bandas do grafeno. Com a utilização da técnica de *Zone-Folding*, obtemos, ainda, a estrutura de bandas dos SWNTs. As equações que definem o método *Tight-Binding* são demonstradas e teoremas fundamentais, como o Teorema de Bloch, são enunciados. As limitações do STB são discutidas e um modelo mais abrangente é apresentado com o nome de *Tight-Binding* estendido (ETB). Por fim, definimos as energias de transição óticas, que, conforme veremos no capítulo 5, são extremamente sensíveis à presença de torção.

### 2.1 Estrutura Geométrica dos SWNTs

Os nanotubos de carbono de parede simples podem ser visualizados como uma porção da folha de grafeno enrolada em forma de tubo. Ressalta-se que isto não se trata de um método de síntese desse material. A semelhança não é também meramente casual, trata-se na verdade de uma concepção teórica que nos permite compreender várias propriedades dos SWNTs. A idéia de utilizarmos o grafeno para entender os nanotubos é tão significativa que o cálculo da estrutura eletrônica dos tubos pode ser, em primeira aproximação, obtida a partir da imposição das condições de contorno na estrutura do grafeno, através de uma técnica conhecida como *Zone-Folding*, que será discutida posteriormente neste

capítulo.

Portanto, antes de apresentarmos a estrutura dos SWNTs, iremos introduzir brevemente a estrutura do grafeno no espaço real e no espaço recíproco. Partindo disso, vamos trabalhar com o nanotubo “desenrolado” e, assim, detalhar sua estrutura, apresentando seus parâmetros relevantes e suas propriedades de simetria.

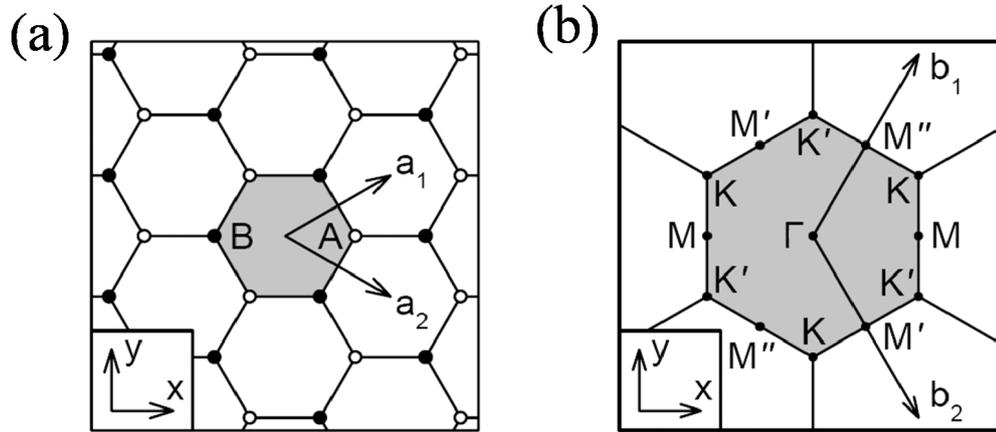
### 2.1.1 Grafeno

O grafeno é uma estrutura teoricamente bidimensional (2D) formada por átomos de carbono interagindo entre si através de ligações  $sp^2$ . Esses átomos se encontram dispostos periodicamente em hexágonos, que por sua vez formam uma rede semelhante a um favo de mel [23]. Isolado pela primeira vez em 2004 pelos pesquisadores russos Andre Geim e Kostantin Novoselov, essa camada única de grafite atrai crescente interesse da comunidade científica. Suas propriedades, assim como as dos nanotubos, colocam-o como um dos materiais mais promissores do século XXI. Neste trabalho, entretanto, vamos analisá-lo com intuito apenas de descrever de forma simples a estrutura geométrica e as propriedades dos SWNTs.

Para definirmos formalmente a estrutura cristalina do grafeno, é preciso escolher uma célula unitária, uma base de átomos e por fim definir os vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da sua rede bidimensional [24]. Observando sua estrutura, podemos definir como célula unitária um dos hexágonos, sendo que o ponto da rede referente a essa célula se encontra no centro geométrico da mesma. Como cada átomo se liga a três outros. O hexágono na verdade contém apenas dois átomos de carbono, visto que cada um deles pertence a três diferentes hexágonos. Portanto, a base da estrutura cristalina será formada por dois átomos de carbono. Na Fig. 3(a), os átomos da base se encontram identificados por A e B. Juntamente com os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , cada um desses átomos define uma sub-rede na estrutura do grafeno. Quando trabalharmos com o método *Tight-Binding*, será útil definir a estrutura do grafeno como sendo formada por duas sub-redes independentes.

Os vetores primitivos da rede do grafeno, por definição, serão os menores vetores linearmente independentes que ligam o centro de dois hexágonos não equivalentes. Dentre as várias opções possíveis, por simplicidade, escolhemos os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  conforme a Fig. 3(a).

Decompondo os vetores primitivos do grafeno no sistema cartesiano definido pelos



**Figura 3:** Redes do grafeno. (a) Rede real do grafeno disposta em um sistema cartesiano. O Hexágono em cinza representa sua célula unitária. Os átomos A e B formam a base. Os átomos em branco e preto formam as sub-redes definidas por A e B respectivamente. Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são também mostrados. (b) Espaço recíproco do grafeno. Em cinza, observa-se a primeira zona de Brillouin juntamente com os vetores primitivos da rede recíproca  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . Os pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K, K', M e M' também são indicados. [25]

vetores unitários  $\hat{\mathbf{x}}$  e  $\hat{\mathbf{y}}$ , temos:

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{a}{2}\hat{\mathbf{y}}, \\ \mathbf{a}_2 = \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{x}} - \frac{a}{2}\hat{\mathbf{y}}, \end{cases} \quad (2.1)$$

onde  $a = a_{CC}\sqrt{3}$ , sendo  $a_{CC} = 0,142$  nm a distância entre dois átomos carbonos consecutivos [26].

É comum expressarmos a energia que os elétrons podem assumir em um material como função do vetor de onda do elétron. Resumimos essa informação em um gráfico conhecido como estrutura de bandas ou relação de dispersão eletrônica. Devido a estrutura periódica, é suficiente restringirmos o intervalo de valores do vetor de onda à uma região conhecida como primeira zona de Brillouin, ou simplesmente zona de Brillouin. Essa região nada mais é do que a célula unitária da estrutura do material no espaço recíproco. A importância de estudarmos a rede recíproca do grafeno se tornará ainda mais evidente posteriormente, quando faremos a correspondência entre a estrutura de bandas dos nanotubos e do grafeno através da técnica de *Zone-Folding*.

Estando a estrutura do grafeno no espaço real devidamente estabelecida, podemos

calcular os vetores primitivos da rede recíproca  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  através da seguinte equação [24]:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.2)$$

onde  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker. De acordo com a definição usual, temos que se  $i = j$ , então  $\delta_{ij} = 1$ . Caso  $i \neq j$ , então  $\delta_{ij} = 0$ . Com isso, utilizando também a Eq. (2.1), podemos escrever  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  na base cartesiana:

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{x}} - \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}. \end{cases} \quad (2.3)$$

A rede recíproca do grafeno juntamente com seus vetores de base podem ser vistos na Fig. 3(b). A diferença principal entre as duas redes, se encontra na rotação relativa de 30 graus. Para definirmos a primeira zona de Brillouin, analisa-se a rede recíproca de modo a observar sua periodicidade. Novamente, percebe-se que hexágonos preenchem todo o espaço, sendo esta figura então definida como a zona de Brillouin do grafeno. Na Fig. 3(b), o hexágono em cinza representando a zona de Brillouin é apresentado juntamente com seus pontos de alta simetria. Os pontos  $K$  e  $K'$  formam duas sub-redes independentes. Sua importância, entretanto, se deve ao comportamento da estrutura de bandas nesses pontos. Como veremos, o grafeno é considerado um semicondutor de *gap* zero, sendo que a banda de condução e de valência se interceptam nesses pontos formando os chamados cones de Dirac nas regiões próximas aos pontos  $K$  e  $K'$ .

É importante ressaltar que não existe qualquer tipo de confinamento quântico na direção do plano do grafeno associado a condições de contorno para os vetores de onda dos elétrons. Dessa forma, os elétrons podem apresentar qualquer valor para o vetor de onda  $\mathbf{k}$ . Logo, o vetor de onda de um elétron no grafeno pode ser escrito como:

$$\mathbf{k} = k_x\hat{\mathbf{x}} + k_y\hat{\mathbf{y}}, \quad (2.4)$$

onde  $k_x$  e  $k_y$  são as componentes de  $k$  nas direções cartesianas e podem assumir qualquer valor real. Por definição, a primeira zona de Brillouin é aquela que contém o ponto  $\mathbf{k} = 0$ . Por sua vez, o ponto  $\Gamma$  é o ponto de mais alta simetria da rede recíproca do material. Convencionou-se colocar a origem do espaço recíproco justamente no ponto  $\Gamma$ , de modo que tomamos  $\mathbf{k}(\Gamma) = 0$ .

## 2.1.2 Quiralidade

Ao concebermos teoricamente um SWNT como uma folha de grafeno enrolada, devemos ter em mente que existem diversas formas diferentes de se enrolar essa folha na forma tubular, sendo que cada uma delas gera um tubo diferente em vários aspectos. Os modos de enrolar o grafeno para formar os SWNTs não se restringe apenas à magnitude do diâmetro. Observando a rede do grafeno, podemos notar a existência de duas direções limítrofes conhecidas como *Zigzag* e *Armchair*. Essa nomenclatura se deve a forma como os átomos de carbono estão dispostos nas proximidades das retas que definem essas direções. Portanto, além do diâmetro, existe também a escolha do ângulo relativo a essas direções.

Fazendo o caminho inverso, isto é, desenrolando-se o tubo em uma folha plana de grafeno, podemos definir um vetor na estrutura do grafeno que representa a circunferência do SWNT. Esse vetor é identificado por  $\mathbf{C}_h$  e conhecido como vetor quiral. O ângulo entre  $\mathbf{C}_h$  e a direção *Zigzag* é definido como ângulo quiral  $\theta$  (ver Fig. 4). Da forma como definimos os vetores primitivos do grafeno, temos que  $\mathbf{a}_1$  se encontra na direção *Zigzag*. Logo, é mais conveniente definirmos  $\theta$  como sendo o ângulo entre  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{a}_1$ . Por si só, o ângulo quiral indica a disposição dos átomos de carbono ao longo da superfície do tubo, podendo, portanto, ser um medidor da sua quiralidade.

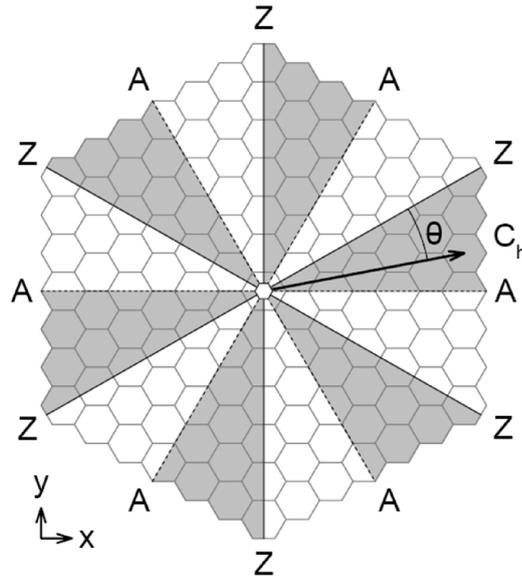
Como pode ser observado na Fig. 4, a estrutura do grafeno exibe várias direções *Zigzag* e *Armchair*, o que gera a princípio uma relatividade na escolha de  $\theta$ . Entretanto, devido a simetria hexagonal da rede do grafeno, as regiões entre esses limites são idênticas, sendo portanto irrelevante em qual delas definimos o ângulo quiral [26].

Uma das características mais interessantes acerca dos SWNTs é a sua sensibilidade a modificações estruturais. Devido a isso, nanotubos com quiralidade sutilmente distintas podem apresentar propriedades físicas completamente diferentes. Um exemplo disso é o fato de alguns tubos apresentarem caráter semicondutor enquanto outros apresentam caráter metálico.

Como os vetores primitivos da rede do grafeno formam uma base, podemos escrever  $\mathbf{C}_h$  como combinação linear deles. De forma geral, temos:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.5)$$

onde  $n$  e  $m$  são necessariamente números naturais. Devido a forma como escolhemos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  e definimos  $\theta$ , devemos ter sempre:  $n \geq m$  e  $n > 0$  [26].



**Figura 4:** Folha de grafeno dividida em regiões geometricamente idênticas. O ângulo quiral  $\theta$  e o vetor quiral  $\mathbf{C}_h$  encontram-se definidos em uma das regiões. As letras *A* e *Z* indicam as direções limítrofes *Armchair* e *Zigzag* respectivamente. [25]

Os nanotubos de carbono são univocamente definidos pelo vetor quiral. Portanto, cada tubo pode ser identificado simplesmente pelo par de índices  $(n,m)$ . A importância desse vetor vai mais além, visto que todos os demais parâmetros estruturais relevantes podem ser expressos em termos de  $n$  e  $m$ . Como será visto posteriormente, o simples conhecimento desses índices permite obter informações ainda mais fundamentais, como a metalicidade do tubo.

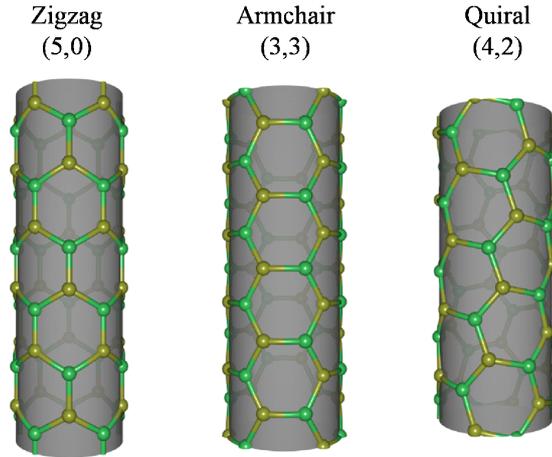
Sendo  $d_t$  o diâmetro do tubo, pela própria definição do vetor quiral, podemos escrever:

$$|\mathbf{C}_h| = \pi d_t, \quad (2.6)$$

visto que o módulo de  $\mathbf{C}_h$  é o comprimento da circunferência do tubo. Em termos de  $n$  e  $m$ , a expressão anterior fica:

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}. \quad (2.7)$$

Para expressarmos o ângulo quiral em termos de  $n$  e  $m$ , utilizamos sua definição em



**Figura 5:** Nanotubos de carbono classificados de acordo com sua quiralidade.

termos da direção  $\mathbf{a}_1$ . Com isso, temos que as seguintes relações são válidas:

$$\begin{cases} \mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1 = |\mathbf{C}_h||\mathbf{a}_1|\cos \theta, \\ \mathbf{C}_h \times \mathbf{a}_1 = |\mathbf{C}_h||\mathbf{a}_1|\sin \theta. \end{cases} \quad (2.8)$$

Com auxílio das Eqs. (2.1) e (2.5):

$$\arctg \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m}. \quad (2.9)$$

Os nanotubos de carbono podem ser classificados de acordo com a direção do vetor quiral, isto é, de acordo com o ângulo quiral. Se  $\mathbf{C}_h$  estiver na direção *Zigzag*, o tubo é classificado como *Zigzag*. Nesse caso, teríamos  $\theta = 0$ , o que só ocorre quando  $m = 0$ . Caso o vetor quiral se encontre na direção *Armchair*, o tubo é classificado como *Armchair*. Nesse outro caso limite, temos  $\theta = 30^\circ$ , o que só corre nos casos em que  $n = m$ . Os tubos pertencentes as classes *Armchair* e *Zigzag* são também usualmente chamados de aquirais. Por fim, se  $\mathbf{C}_h$  estiver em qualquer outra direção, isto é, se  $0 < \theta < 30^\circ$ , o tubo é classificado como quiral. Isso ocorre para qualquer valores de  $n$  e  $m$  tal que  $n \neq m$  e  $m \neq 0$ . A Fig. 5 mostra exemplos de tubos pertencentes a cada uma das classes mencionadas acima.

### 2.1.3 Simetria Translacional e a Rede Cristalina

Uma das propriedades fundamentais dos SWNTs é a simetria translacional que sua estrutura infinitamente longa apresenta na direção do eixo do tubo. Essa simetria é importante pois com ela podemos definir uma rede unidimensional para os nanotubos. Trabalhando novamente com o tubo desenrolado na folha de grafeno, podemos definir um vetor de translação  $\mathbf{T}$  que represente essa simetria. Para isso, vamos primeiramente escrever  $\mathbf{T}$  como combinação linear dos vetores primitivos da rede do grafeno:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2, \quad (2.10)$$

onde  $t_1$  e  $t_2$  devem novamente ser números inteiros. Para que  $\mathbf{T}$  represente um vetor na direção do eixo, necessariamente, o mesmo deve ser perpendicular ao vetor quiral. Sendo  $\hat{\mathbf{z}}$  o vetor unitário na direção perpendicular à folha de grafeno, segundo a regra usual  $\hat{\mathbf{z}} = \hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{y}}$ , então  $\mathbf{T}$  será proporcional a  $\hat{\mathbf{z}} \times \mathbf{C}_h$ . Obviamente o sentido escolhido para o vetor de translação é irrelevante, visto que o SWNT é considerado infinito ao longo do seu eixo. Utilizando a Eq. (2.5), temos:

$$\begin{cases} t_1 \propto \frac{2m+n}{\sqrt{3}}, \\ t_2 \propto -\frac{2n+m}{\sqrt{3}}. \end{cases} \quad (2.11)$$

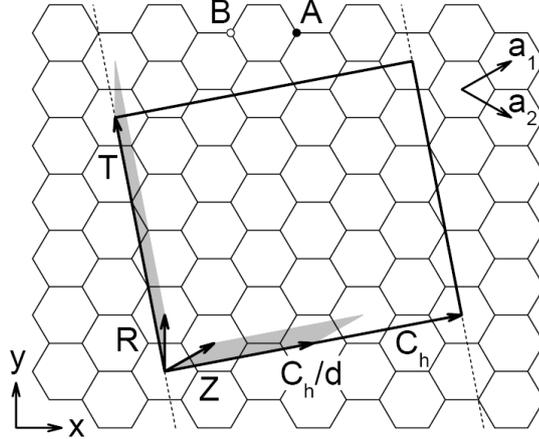
Para que  $\mathbf{T}$  represente um vetor de simetria, é necessário que suas componentes  $t_1$  e  $t_2$  sejam as menores possíveis [26]. Para isso, vamos definir a grandeza  $d_R$  como sendo o maior divisor comum de  $2m+n$  e  $2n+m$ , ou  $d_R = \text{mdc}(2m+n, 2n+m)$ . Com isso, podemos multiplicar ambos os termos da Eq. (2.5) por  $\sqrt{3}/d_R$ , o que não afeta a direção de  $\mathbf{T}$  e, ao mesmo tempo, faz com que  $t_1$  e  $t_2$  sejam os menores números naturais possíveis. Logo:

$$\mathbf{T} = \frac{2m+n}{d_R} \mathbf{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R} \mathbf{a}_2. \quad (2.12)$$

Por definição,  $T = |\mathbf{T}|$  é a periodicidade da rede dos SWNTs na direção axial. Temos:

$$T = \frac{a\sqrt{3}}{d_R} (n^2 + nm + m^2). \quad (2.13)$$

Os vetores  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$  definem a célula unitária translacional dos nanotubos de carbono [26]. Na Fig. 6, pode-se ver o retângulo que representa essa célula unitária para o SWNT (4,2), juntamente com os vetores  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$  que limitam essa região. Nessa formulação, o



**Figura 6:** Células unitárias do SWNT (4,2). Os vetores  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$  formam a célula unitária translacional (retângulo maior) do tubo. Os vetores helicoidais  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{Z}$ , juntamente com  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h/d$ , respectivamente, formam as representações helicoidal-linear e angular-helicoidal. As células unitárias reduzidas encontram-se em cinza. [25]

SWNT é visto como uma rede unidimensional cujo único vetor primitivo é o próprio vetor de translação.

Para obtermos a base da rede translacional dos SWNTs, precisamos calcular quantos átomos de carbono existem dentro da célula unitária. Para isso, vamos primeiramente obter o número  $N$  de hexágonos que existem nessa área, sendo o número de átomos igual à  $2N$  visto que cada hexágono comporta dois átomos. A área  $S_h$  de um hexágono é igual a  $\sqrt{3}a^2/2$ . A área  $S_c$  da célula unitária é dada por:

$$S_c = |\mathbf{T} \times \mathbf{C}_h| = \frac{\sqrt{3}a^2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}. \quad (2.14)$$

Logo,  $N$  é obtido através da divisão de  $S_c$  por  $S_h$ :

$$N = \frac{S_c}{S_h} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}. \quad (2.15)$$

Observando ainda a Fig. 6, percebe-se que o vetor de translação  $\mathbf{T}$  conecta os dois hexágonos equivalentes de duas células unitárias translacionais adjacentes sem cruzar nenhum dos  $N$  hexágonos não-equivalentes presentes na célula unitária original, o que caracteriza a simetria translacional propriamente dita. Da mesma forma, o vetor quiral também conecta dois hexágonos equivalentes. Entretanto, em geral,  $\mathbf{C}_h$  cruza hexágonos não-equivalentes na direção circunferencial. Isso ocorre pois  $d = mdc(n, m)$ , em geral, é diferente de 1, fazendo com que o vetor quiral, diferentemente de  $\mathbf{T}$ , não seja o menor possível na sua direção. Portanto, o vetor que realmente define a simetria pura de rotação é  $\mathbf{C}_h/d$ . A utilidade do vetor de simetria pura de rotação será mais evidente na próxima

seção, quando introduziremos diferentes modos de descrever a estrutura dos SWNTs.

### 2.1.4 Simetria Helicoidal

Existem outras formas de definir a estrutura dos SWNTs fazendo uso de outras simetrias que esse material apresenta. Além das simetrias puras de rotação e translação representadas, respectivamente, pelos vetores  $\mathbf{C}_h/d$  e  $\mathbf{T}$ , os nanotubos apresentam simetrias helicoidais representadas por vetores helicoidais.

Existem  $N$  hexágonos não-equivalentes na célula unitária translacional dos SWNTs. Portanto, existem  $N - 1$  vetores possíveis ligando o hexágono localizado na origem e os demais. Dentre essas ligações,  $d - 1$  ocorrem ao longo da direção circunferencial do tubo, e podem ser caracterizadas pelos vetores  $i\mathbf{C}_h/d$ , onde  $i = 1, 2, \dots, d - 1$ . Essas ligações são chamadas de puramente rotacionais. Todas as  $N - d$  ligações restantes definem possíveis vetores helicoidais. Eles recebem esse nome pois ao tomarmos o SWNT enrolado, o vetor originalmente definido no plano do grafeno passa a representar um caminho em hélice ao longo da superfície do tubo.

A princípio, para definirmos a rede de um SWNT, podemos tomar qualquer par dos vetores mencionados como os vetores primitivos da rede, com a única restrição de que os mesmos não sejam colineares. Isto é, utilizando pares do conjunto de  $N$  possíveis vetores ( $N - d$  helicoidais,  $d - 1$  puramente rotacionais e 1 translacional), podemos definir diferentes células unitárias com número de átomos de carbono variando entre 2 e  $2N$ .

Para que se use ao máximo a simetria dos SWNTs, torna-se útil escolher vetores primitivos de modo a formar células unitárias com o menor número de átomos possível. Essas células unitárias são chamadas de células reduzidas. Nesse caso, a menor célula reduzida possível seria composta por apenas 2 átomos. Para montar essa célula, dispomos de diversas possibilidades quanto a escolha dos vetores primitivos. Mais comumente, utiliza-se um vetor helicoidal e um dos vetores de simetria translacional ou rotacional. No caso em que se utiliza o vetor de translação, o vetor helicoidal  $\mathbf{R}$  escolhido é aquele com menor componente ao longo da direção circunferencial do tubo. A célula unitária formada pelos vetores primitivos  $(\mathbf{R}, \mathbf{T})$  recebe o nome de helical-linear [27]. Por outro lado, se escolhermos o vetor correspondente a uma rotação pura como um dos vetores primitivos, devemos tomar como vetor helicoidal  $\mathbf{Z}$  aquele com menor componente na direção axial. Nesse caso, a célula unitária formada por  $(\mathbf{C}_h/d, \mathbf{Z})$  é chamada de angular-helical. Os vetores  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{Z}$ , conforme definidos acima, podem ser vistos na Fig. 6 para o SWNT (4,2), juntamente com as células unitárias reduzidas helical-linear e angular-helical que os

mesmos geram respectivamente.

Uma das vantagens óbvias de se utilizar uma das representações acima em relação aquela formada por  $(\mathbf{C}_h, \mathbf{T})$  é o fato da célula unitária passar a ter apenas 2 átomos em vez de  $2N$ , o que facilita a resolução de equações e melhora consideravelmente o desempenho computacional na otimização geométrica da estrutura. Além disso, existem casos em que se necessita avaliar qual das representações reduzidas deve ser utilizada. Quando desejamos induzir uma torção em um tubo, por exemplo, a simetria translacional do mesmo é perdida. Portanto, a base  $(\mathbf{R}, \mathbf{T})$  não pode ser usada.

Novamente podemos escrever  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{Z}$  em termos dos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da rede do grafeno:

$$\begin{cases} \mathbf{R} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2, \\ \mathbf{Z} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2. \end{cases} \quad (2.16)$$

Utilizando a definição para esses vetores helicoidais apresentada anteriormente, podemos deduzir suas componentes através das seguintes equações:

$$\begin{cases} mu - nv = d, \\ 0 < t_1v - t_2u < \frac{N}{d}. \end{cases} \quad (2.17)$$

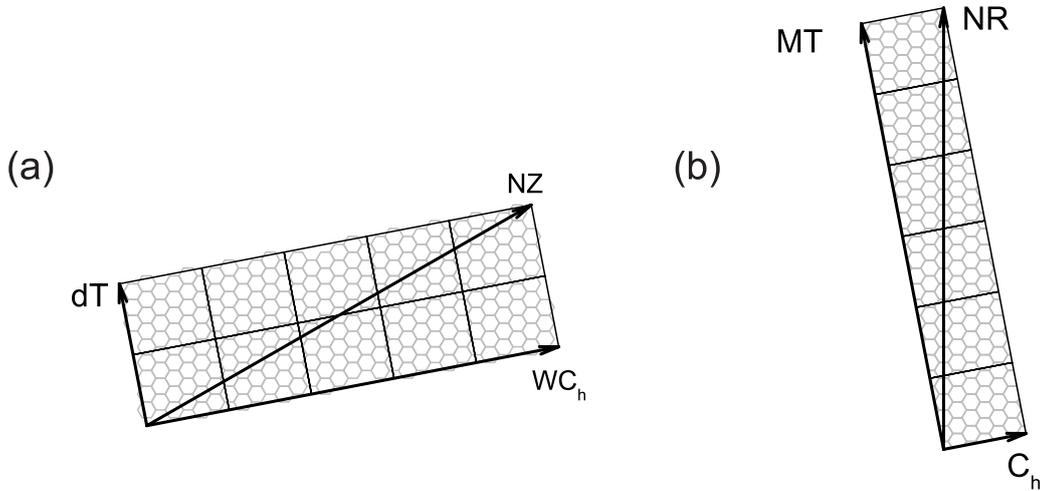
$$\begin{cases} t_1q - t_2p = 1, \\ 0 < mp - nq < N. \end{cases} \quad (2.18)$$

Para que se possa entender melhor a simetria helicoidal representada por  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{Z}$ , torna-se instrutivo reescrevê-los em termos dos vetores  $\mathbf{C}_h/d$  e  $\mathbf{T}$ . Para isso, revertemos primeiramente as Eqs. (2.5) e (2.10) e, utilizando ainda a Eq. (2.15), temos:

$$\begin{cases} N\mathbf{a}_1 = m\mathbf{T} - t_2\mathbf{C}_h, \\ N\mathbf{a}_2 = t_1\mathbf{C}_h - n\mathbf{T}. \end{cases} \quad (2.19)$$

Substituindo as expressões acima na Eq. (2.16), e utilizando as Eqs. (2.17) e (2.18), temos:

$$\begin{cases} N\mathbf{Z} = W\mathbf{C}_h + d\mathbf{T}, \\ N\mathbf{R} = \mathbf{C}_h + M\mathbf{T}, \end{cases} \quad (2.20)$$



**Figura 7:** Simetria helicoidal do SWNT (4,2). (a) Para cobrir os  $N$  átomos não-equivalentes da célula unitária translacional, o vetor helicoidal  $\mathbf{Z}$  executa  $W = 5$  revoluções ao longo da circunferência e percorre  $d = 2$  células unitárias translacionais ao longo do eixo. (b) o vetor helicoidal  $\mathbf{R}$ , por sua vez, envolve a circunferência do tubo apenas uma vez e percorre  $M = 6$  células unitárias translacionais. [25]

onde  $W = t_1v - t_2u$  e  $M = mp - nq$ .

Como a célula reduzida é composta por apenas um hexágono, espera-se que seja preciso aplicar o vetor helicoidal  $N$  vezes de modo a cruzar os  $N$  hexágonos (ou seus equivalentes) da célula unitária translacional. As equações acima mostram como o vetor  $N\mathbf{Z}$  e  $N\mathbf{R}$  se comportam na estrutura do tubo. O vetor  $\mathbf{Z}$ , por exemplo, deve executar  $W$  revoluções em torno do tubo e ainda transladar o equivalente a  $d$  células unitárias translacionais na direção do eixo, em um movimento de rototranslação, para ligar os  $N$  hexágonos da célula unitária translacional. Por sua vez, o vetor  $\mathbf{R}$  deve transladar  $M$  células unitárias translacionais e circunferir apenas uma vez o tubo. Portanto, de certa forma, as quantidades  $W$ ,  $d$  e  $M$  podem ser interpretadas como componentes de  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{Z}$  ao longo do eixo e da direção circunferencial do tubo. Na Fig. 7, podemos observar esses vetores expandidos de acordo com a Eq. (2.20) para o SWNT (4,2).

### 2.1.5 Linhas de Corte e a técnica de *Zone-Folding*

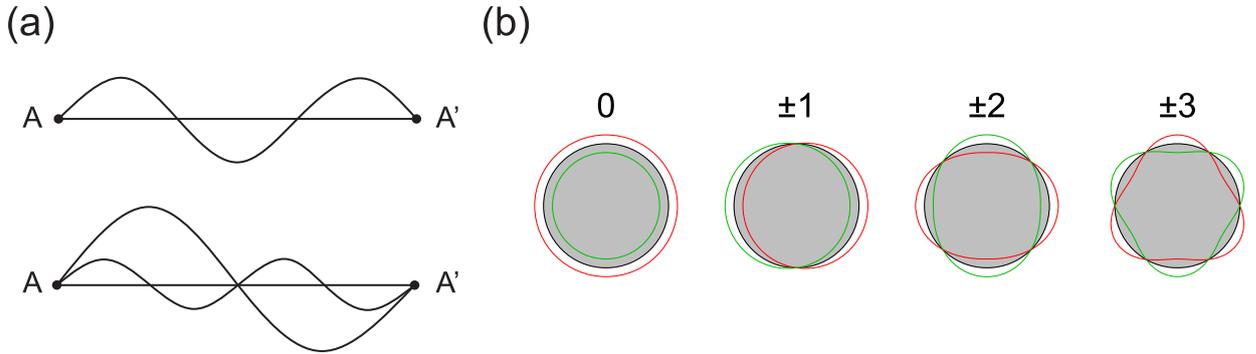
Com a estrutura dos SWNTs definida, partiremos para o estudo da rede recíproca dos nanotubos, de modo a obtermos a zona de Brillouin para as representações mencionadas anteriormente.

Da mesma forma como a estrutura dos nanotubos no espaço real é definido como sendo uma folha de grafeno enrolada na direção do vetor quiral, a rede recíproca dos SWNTs pode ser teoricamente concebida a partir do dobramento da rede recíproca do grafeno usando uma técnica conhecida como *Zone-Folding*. Essa técnica permite que se obtenha a partir do grafeno, em primeira aproximação, a relação de dispersão dos SWNTs para todas as excitações de partículas e quasi-partículas, entre elas os elétrons e fônons [26].

Para definirmos matematicamente a rede recíproca dos nanotubos, vamos proceder conforme fizemos no grafeno. Naquele caso, após escolhido os vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  do espaço real, utilizamos a Eq. (2.2) para obtermos os vetores primitivos  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  da rede recíproca. No caso dos SWNTs, conforme visto na seção anterior, ao utilizarmos diferentes simetrias do tubo, temos diversas formas de escolher os vetores primitivos da rede real, sendo que cada escolha resulta em uma representação diferente. A diversidade de opções na formulação da rede real gera, conseqüentemente, uma igual diversidade de representações da rede recíproca.

Vamos, primeiramente, definir o espaço recíproco dos SWNTs. Para isso, devemos considerar os possíveis valores a serem assumidos pelo vetor de onda  $k$  dos elétrons. Diferentemente do grafeno, os nanotubos apresentam confinamento na direção circunferencial. De forma simples, para que um transportador de carga, como o elétron por exemplo, sofra um confinamento quântico em uma direção qualquer em certo material, a condição  $L < \varphi_L$  deve ser satisfeita, onde  $L$  é o comprimento característico do material na direção em questão e  $l_\phi$  é o comprimento de coerência de fase quântica [25]. No caso dos SWNTs, a única direção capaz de proporcionar confinamento é a direção circunferencial, visto que os nanotubos são relativamente grandes na direção axial. Para que possamos confirmar que há de fato confinamento nessa direção, tomamos  $L = C_h$ , onde  $C_h = |\mathbf{C}_h| = \pi d_t$  é o comprimento da circunferência do tubo. O diâmetro de um SWNT típico é da ordem de 1 nm, logo  $C_h = \pi$ , enquanto que  $l_\phi$  é da ordem de 20 nm à temperatura ambiente [29]. Assim, a condição de confinamento é satisfeita e os elétrons podem se apresentar apenas na forma de ondas estacionárias na direção circunferencial [25].

Para mensurarmos os efeitos desse confinamento, vamos decompor o vetor de onda  $\mathbf{k}$ , definido para o espaço recíproco bidimensional, em duas direções específicas: axial e circunferencial. Mais uma vez, vamos trabalhar com o nanotubo representado de forma desenrolado como uma folha de grafeno e, nesse caso, vamos expressar  $\mathbf{k}$  como combinação



**Figura 8:** Confinamento quântico na direção circunferencial dos SWNTs. (a) Comprimentos de onda impossíveis (superior) e possíveis (inferior) de ondas estacionárias. (b) Ondas estacionárias em torno do tubo (em cinza) com momento angular angular  $\mu = 0, \pm 1, \pm 2$  e  $\pm 3$ , indicados pelos números acima dos tubos. As linhas em verde e vermelho representam ondas com diferença de fase equivalente a meio período.

linear dos vetores unitários  $\mathbf{C}_h/C_h$  e  $\mathbf{T}/T$ :

$$\mathbf{k} = k_c \frac{\mathbf{C}_h}{C_h} + k_t \frac{\mathbf{T}}{T}, \quad (2.21)$$

onde  $C_h$  e  $T$  são os módulos de  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$  respectivamente. Já  $k_c$  e  $k_t$  são simplesmente as componentes de  $\mathbf{k}$  nas direções circunferencial e axial respectivamente.

Na direção axial, a componente  $k_t$ , que está relacionada com o momento linear axial, é uma variável contínua, visto que não há qualquer tipo de confinamento nessa direção. Entretanto, na outra direção, a condição exposta acima faz com que  $k_c$  exiba natureza quantizada. Para melhor entendermos isso, é importante perceber que o comprimento de onda  $\lambda_c$  de um elétron na direção circunferencial deve ser tal que ondas estacionárias possam existir nessa direção. Na Fig. 8(a), mostramos a circunferência do tubo disposta em uma reta. Os pontos  $A$  e  $A'$  são na realidade os mesmos quando dobramos o segmento de reta  $\overline{AA'}$  de modo a remontar a circunferência. Nela, podemos observar casos em que é possível, ou não, a perpetuação de ondas estacionárias através da análise do comprimento de onda  $\lambda_c$ . Matematicamente, podemos resumir os casos possíveis através da seguinte condição de contorno:

$$\mu \lambda_c = C_h = \pi d_t \quad (\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2.22)$$

O índice  $\mu$  indica a quantidade de nodos que a onda pode apresentar. Esse índice só pode assumir valores inteiros, visto que nem todas as situações geram ondas estacionárias. Sendo  $k_c = 2\pi/\lambda_c$ , temos a expressão final para os possíveis vetores de onda na estrutura

dos SWNTs:

$$\mathbf{k} = \frac{2\mu}{d_t} \frac{\mathbf{C}_h}{C_h} + k_t \frac{\mathbf{T}}{T} \quad (\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots). \quad (2.23)$$

Para valores contínuos de  $k_t$  e discretos de  $\mu$ , a Eq. (2.23) define um conjunto de retas equidistantes. Essas linhas são chamadas de linhas de corte e através delas relacionamos a rede recíproca dos SWNTs com a do grafeno. A distância que as separa é justamente o fator de confinamento  $2/d_t$  na direção circunferencial. Portanto, cada nanotubo apresenta diferentes linhas de corte com tamanhos e ângulos definidos de acordo com a estrutura do tubo. Essa diferença é fundamental para explicar a metalicidade de cada SWNT.

Vamos agora definir a rede recíproca dos SWNTs para suas diversas representações. Inicialmente, consideremos sua construção a partir da representação tradicional que utiliza  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$  dando origem à célula unitária translacional. Esses vetores são análogos a  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da rede do grafeno. Os vetores primitivos da rede recíproca dos nanotubos serão identificados por  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$ , sendo estes análogos a  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$ . Utilizando a Eq. (2.2) e observando o fato de que  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$  são ortogonais,  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  podem ser escritos como:

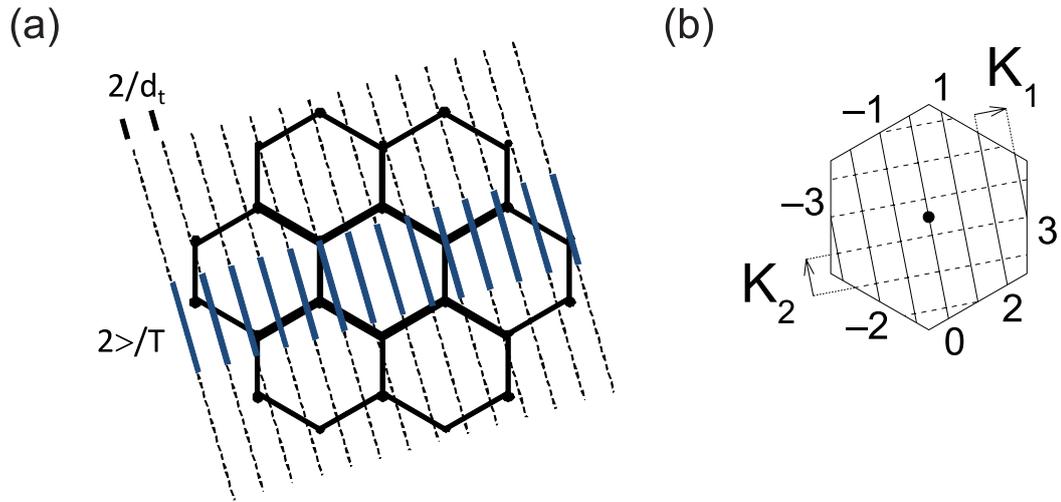
$$\begin{cases} \mathbf{K}_1 = \frac{2\pi}{C_h^2} \mathbf{C}_h, \\ \mathbf{K}_2 = \frac{2\pi}{T^2} \mathbf{T}. \end{cases} \quad (2.24)$$

Da equação acima, observa-se que o vetor  $\mathbf{K}_1$  tem módulo igual a  $2/d_t$ . Esse vetor define o espaçamento entre as linhas de corte do espaço recíproco dos SWNTs, localizando-se perpendicular as mesmas. Por sua vez, o vetor  $\mathbf{K}_2$ , de módulo  $2\pi/T$  define a periodicidade dessas linhas, localizando-se paralela às mesmas. Juntos portanto, eles definem a rede recíproca dos SWNTs. Na Fig. 9(a) podemos ver as linhas de corte para um tubo arbitrário dispostas sobre a rede recíproca do grafeno. O índice discreto  $\mu$  associado ao momento angular do elétron, é comumente utilizado para identificar as linhas de corte. Na Fig. 9(b), podemos ver essa identificação, sendo  $\mu = 0$  a linha de corte a passar pela origem do espaço recíproco (ponto  $\Gamma$  da rede recíproca do grafeno).

Finalmente, podemos reescrever o vetor de onda  $\mathbf{k}$  em termos dos vetores  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  da seguinte forma:

$$\mathbf{k} = \mu \mathbf{K}_1 + k_t \frac{\mathbf{K}_2}{K_2}. \quad (2.25)$$

Como a célula unitária translacional é composta por  $N$  hexágonos, pode-se concluir que a zona de Brillouin equivalente será formado por  $N$  linhas de corte [25]. Para uti-



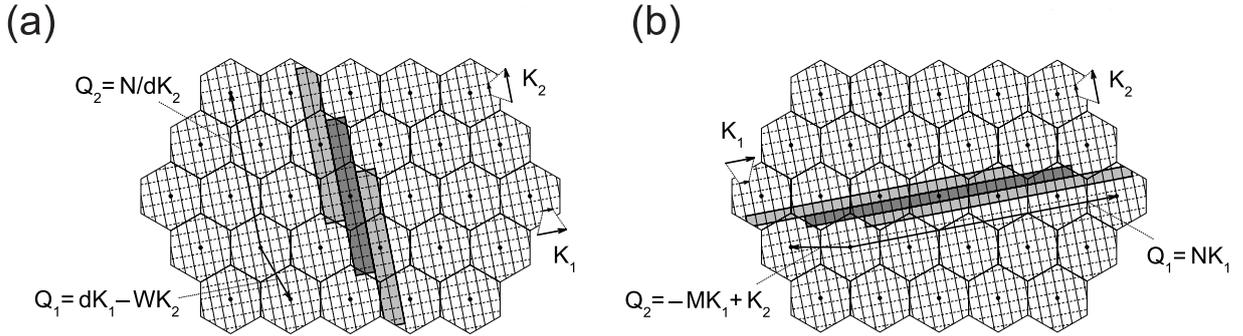
**Figura 9:** Linhas de Corte dos SWNTs. (a) Rede recíproca dos SWNTs composta por diversas linhas de corte (pontilhadas). O período das linhas encontra-se em azul. (b) Direção dos vetores  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$ . Nessa figura, as linhas de corte são representadas por linhas contínuas, enquanto que as linhas pontilhadas definem seus períodos. Os números indicam o valor de  $\mu$  para cada linha de corte.

lizarmos a técnica de *Zone-Folding*, que de certa forma dobra a zona de Brillouin do grafeno para gerar a zona de Brillouin unidimensional dos nanotubos, devemos arranjar essas  $N$  linhas de corte em uma região retangular com lados paralelos a  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$ . O tamanho dos lados do retângulo vai depender da representação reduzida escolhida.

Para definirmos a zona de Brillouin para as representações reduzidas angular-helical e helical-linear, vamos primeiramente obter os vetores primitivos da rede recíproca em cada um dos casos. Estes serão identificados por  $\mathbf{Q}_1$  e  $\mathbf{Q}_2$ . Para a representação angular-helical, os vetores primitivos da rede real são  $\mathbf{C}_h/d$  e  $\mathbf{Z}$ , sendo este definido de acordo com a Eq. (2.20). Utilizando a Eq. (2.2) e com auxílio de Eq. (2.24) podemos escrever  $\mathbf{Q}_1$  e  $\mathbf{Q}_2$  em termos de  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  da seguinte forma:

$$\begin{cases} \mathbf{Q}_1 = N\mathbf{K}_1, \\ \mathbf{Q}_2 = -M\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2. \end{cases} \quad (2.26)$$

Apesar de  $\mathbf{Q}_2$  não se encontrar na direção de  $\mathbf{K}_1$  ou  $\mathbf{K}_2$ , é possível tomar um retângulo com um lado paralelo a  $\mathbf{Q}_1$  de modo a termos  $N$  linhas de corte nele, como pode ser visto na Fig. 10(a). Nessa figura, temos a primeira zona de Brillouin de um SWNT arbitrário em cinza escuro e as demais em cinza claro, sendo a disposição destas definidas



**Figura 10:** Zona de Brillouin dos SWNTs. Os retângulos em cinza escuro mostram as zonas de Brillouin para SWNTs descritos através da representação (a) helical-linear e (b) angular-helical. As linhas de corte estão representados por linhas contínuas, sendo seu período representado por linhas pontilhadas. Em cinza, observa-se células unitárias do espaço recíproco adjacentes a zona de Brillouin. Pode-se ver, ainda, os vetores  $\mathbf{Q}_1$  e  $\mathbf{Q}_2$  para cada representação. [25]

por  $\mathbf{Q}_2$ . Utilizando o *Zone-Folding*, portanto, podemos projetar essas linhas de corte na zona de Brillouin unidimensional dos SWNTs. Conforme veremos, isso é fundamental para obtermos a estrutura de bandas dos SWNTs, em primeira aproximação, a partir do grafeno.

No caso da representação angular-helical, os vetores primitivos da rede real são  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{R}$ . De forma similar, temos:

$$\begin{cases} \mathbf{Q}_1 = d\mathbf{K}_1 - W\mathbf{K}_2, \\ \mathbf{Q}_2 = \frac{N}{d}\mathbf{K}_2. \end{cases} \quad (2.27)$$

Nessa representação, o retângulo que define a primeira zona de Brillouin terá um dos lados paralelo a  $\mathbf{Q}_2$  e as zonas de Brillouin adjacentes serão definidas por  $\mathbf{Q}_1$ . A Fig. 10(b) apresenta essas zonas para a representação angular-helical.

Na obtenção da relação de dispersão dos nanotubos torcidos, foi utilizado essa última representação pois a mesma não faz uso do vetor de translação  $\mathbf{T}$ . Conforme mencionado anteriormente, a torção quebra a simetria translacional do tubo, tornando a representação helical-linear inapropriada.

## 2.2 Método *Tight-Binding*

Após a definição dos parâmetros estruturais relevantes para os nanotubos, iremos apresentar o método *Tight-Binding* no contexto das propriedades eletrônicas dos SWNTs e calcular a sua estrutura de bandas.

Para atingirmos o objetivo, primeiramente, vamos aplicar a aproximação física que define o método *Tight-Binding* e, a partir disso, elaborar uma formulação geral sem entrar em detalhes específicos acerca do material a ser estudado. Após isso, vamos ajustar essa formulação geral à estrutura do grafeno, utilizando características específicas dos átomos que o compõe. Em seguida, vamos enunciar uma segunda aproximação que permite resolver analiticamente o método e, com isso, obter a relação de dispersão do grafeno e, conseqüentemente, a dos SWNTs. A esse modelo aproximado damos o nome de método *Tight-Binding* simples (STB). Finalmente, vamos introduzir o método *Tight-Binding* estendido (ETB) utilizado na obtenção dos resultados exibidos no próximo capítulo. Esse último permite uma resolução numérica do problema implementando efeitos relevantes que são ignorados pelo STB, como a re-hibridização dos orbitais moleculares e efeitos de curvatura para SWNTs de pequeno diâmetro.

### 2.2.1 Formulação Geral do Método

De maneira geral, a relação de dispersão de um material qualquer é calculada através da resolução da equação que rege a física dos elétrons sujeitos a um potencial periódico definido de acordo com a estrutura do material. Ao considerarmos efeitos quânticos, a equação em questão deve ser a equação de Schrodinger:

$$H\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t), \quad (2.28)$$

onde  $H = V(\mathbf{r}) + T$  é o operador Hamiltoniano,  $\mathbf{r}$  o vetor posição e  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$  a função de onda dos elétrons.  $V(\mathbf{r})$  é o potencial periódico efetivo e  $T = \mathbf{p}^2/2m$  é o operador energia cinética, sendo  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  o operador momento linear. Para casos em que o potencial é independente do tempo, usualmente separa-se a função de onda em duas partes, sendo uma delas dependente do tempo e a outra independente, ou seja, escreve-se  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})T(t)$ . Aplicando essa forma de  $\Psi$  na Eq. (2.28) e utilizando o método usual de separação de variáveis, obtém-se:

$$T(t) = \exp(-iE(\mathbf{k})t/\hbar), \quad (2.29)$$

sendo  $E(\mathbf{k})$  a energia dos elétrons. Escrevemos essa grandeza já como função do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , sendo sua obtenção o objetivo primordial desta seção.

Para calcularmos a parte independente do tempo, vamos escrever  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  dos elétrons como combinação linear das funções de onda dos átomos que formam a rede do material em estudo [30]. Matematicamente:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{n,o} A_{n,o}(\mathbf{k}) \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (2.30)$$

O somatório acima percorre todas os átomos da estrutura e todos os orbitais de cada átomo. As letras  $n$  e  $o$  identificam os átomos e orbitais respectivamente. O vetor  $\mathbf{R}_n$  localiza o átomo  $n$ , portanto  $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  é a função de onda dos átomos centralizada nos mesmos.

Ao definirmos a função de onda independente do tempo de acordo com a equação acima, fisicamente estamos considerando os elétrons como estando fortemente presos aos átomos. Dessa forma  $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  pode ser escrito como uma combinação dos estados existentes nos átomos isolados. O método *Tight-Binding* é capaz de descrever várias propriedades importantes do grafeno, como a dispersão linear das bandas de energia próximas ao ponto  $K$  que veremos em seguida.

Utilizando as Eqs. (2.29) e (2.30), a função de onda  $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t)$  pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \exp(-iE(\mathbf{k})t/\hbar) \sum_{n,o} A_{n,o}(\mathbf{k}) \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n). \quad (2.31)$$

O potencial efetivo  $V(\mathbf{r})$  que define a estrutura do material tem a mesma simetria do cristal. Portanto,  $V(\mathbf{r})$  é também periódico, com periodicidade idêntica a da rede real do material. Essa condição permite utilizarmos um dos mais famosos teoremas em física do estado sólido: o teorema de Bloch. Esse teorema diz que se o elétron se propaga sujeito a ação de um potencial periódico, então sua função de onda independente do tempo pode ser escrita como [30]:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

onde  $u(\mathbf{r})$  é uma função com a mesma periodicidade de  $V(\mathbf{r})$ , ou seja, com a mesma periodicidade que a rede real do material. Comparando as Eqs. (2.30) e (2.32), percebe-se que o parâmetro  $A_{n,o}$  deve ser da seguinte forma:

$$A_{n,o} = C_{n,o} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n}, \quad (2.33)$$

onde  $C_{n,o}$  é conhecido como amplitude de Bloch. Finalmente, podemos escrever a função de onda dos elétrons como [31]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \exp(-iE(\mathbf{k})t/\hbar) \sum_{s,o} C_{so} \Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \\ \Phi_{so}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{U}} \sum_u^U e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{us}} \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{us}). \end{array} \right. \quad (2.34)$$

Nas equações anterior, modificamos o índice atômico  $n$  pelos índices  $u$  e  $s$  que especificam melhor o átomo em questão. Ao se elaborar a rede real de um material, definimos a base de átomos que formará a célula unitária. Cada um desses átomos formam independentemente uma sub-rede, que nas equações acima é identificada por  $s$ . A estrutura completa do material é formada por um total de  $U$  células unitárias, sendo  $u$  o índice relativo a cada uma. Idealmente, o material é considerado infinito, logo deveríamos ter  $U \rightarrow \infty$ . Ao tratar o problema computacionalmente, obviamente devemos considerar a estrutura como um sistema finito. Logo, utiliza-se o máximo de células unitárias possíveis de modo que a solução do problema não seja inviabilizado do ponto de vista prático. Ressalta-se ainda que o fator  $1/\sqrt{U}$  surge na equação acima apenas para renormalizar a função de onda.

Continuando a resolução da equação de Schrodinger, multiplicamos, agora, ambos os lados da mesma por  $\Phi_{s'o'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , onde o símbolo “ \* ” denota complexo conjugado, enquanto que  $o'$  denota um orbital do átomo  $s'$ . Finalmente, integramos em ambos os lados em todo o espaço e obtemos:

$$\sum_{s,o} H_{s'o'so}(\mathbf{k}) C_{so}(\mathbf{k}) = \sum_{s,o} E(\mathbf{k}) S_{s'o'so}(\mathbf{k}) C_{so}(\mathbf{k}). \quad (2.35)$$

A equação acima é conhecida como equação matricial de Schrodinger. As matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  são chamadas de matriz hamiltoniana e matriz de sobreposição respectivamente. Elas são escritas da seguinte forma [25]:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{s'o'so} = \sum_u^U \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{us} - \mathbf{R}_{u's'})) \int \phi_{o'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u's'}) H \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{us}) d\mathbf{r}, \\ S_{s'o'so} = \sum_u^U \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{us} - \mathbf{R}_{u's'})) \int \phi_{o'}^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{u's'}) \phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{us}) d\mathbf{r}. \end{array} \right. \quad (2.36)$$

As integrais acima são frequentemente de difícil resolução. Entretanto, cada uma delas

pode ser parametrizada se observarmos que a distância interatômica  $\mathbf{R} = \mathbf{R}_{us} - \mathbf{R}_{u's'}$  aparece em ambas as expressões. Utilizando esse vetor juntamente com a simetria e orientação dos orbitais atômicos  $\phi_o(\mathbf{r})$  e  $\phi_{o'}^*(\mathbf{r})$ , podemos escrever  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  sempre como combinação linear dos parâmetros [25]:

$$\begin{cases} \varepsilon_o = \int \phi_{o'}^*(\mathbf{r})H\phi_o(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \\ t_{o'o}(\mathbf{R}) = \int \phi_{o'}^*(\mathbf{r})H\phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R})d\mathbf{r}, \\ s_{o'o}(\mathbf{R}) = \int \phi_{o'}^*(\mathbf{r})\phi_o(\mathbf{r} - \mathbf{R})d\mathbf{r}. \end{cases} \quad (2.37)$$

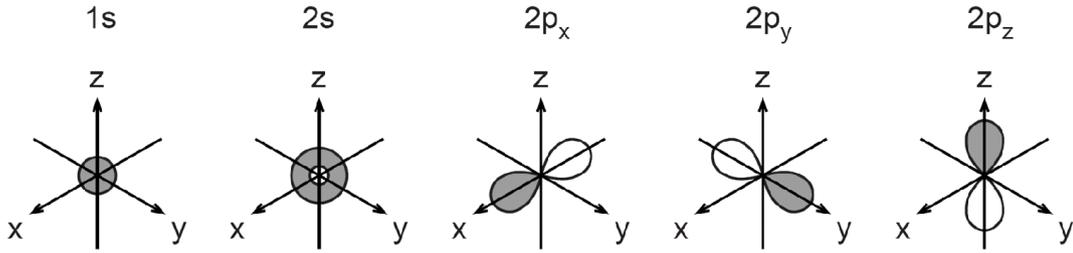
Esses parâmetros são conhecidos como parâmetros de *Tight-Binding* e o cálculo numérico destes define o modelo *Tight-Binding* não-ortogonal. Quando discutirmos o ETB, detalharemos a forma funcional desses parâmetros em relação a distância interatômica.

Prontamente, observa-se que o primeiro parâmetro  $\varepsilon_o$  é justamente o valor de auto-energia associado a esse orbital. Os dois parâmetros restantes dependem de  $\mathbf{R}$ , sendo que no último deles não existe a presença de nenhum operador. o parâmetro  $s_{o'o}$  analisa apenas a sobreposição das nuvens eletrônicas de dois orbitais  $o$  e  $o'$  em átomos distintos. Por isso,  $s_{o'o}$  recebe o nome de integral de sobreposição. Já o parâmetro  $t_{o'o}$  analisa, em geral, a interação entre nuvens eletrônicas distintas centradas em átomos distintos, recebendo o nome de integral de transferência. A obtenção desses parâmetros depende da simetria e disposição espacial dos orbitais  $o$  e  $o'$  em questão. Na próxima seção, vamos analisar o caso dos orbitais atômicos dos carbonos que constituem a estrutura do grafeno de modo a simplificar ainda mais o cálculo dos parâmetros de *Tight-Binding*.

## 2.2.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno

Tudo que foi obtido até então pelo método *Tight-Binding* foi feito de forma geral sem que qualquer especificação detalhada acerca do material fosse fornecida. Nesta seção, vamos a particularizar o estudo à estrutura do grafeno.

Sabemos que o grafeno é formado inteiramente por átomos de carbono que se dispõem em hexágonos. O carbono, simbolicamente representado por  ${}^6C$ , é um átomo com seis elétrons localizado na coluna 14 da tabela periódica e, de acordo com a mesma, classificado como não metal. Quando isolado, o carbono apresenta a seguinte configuração eletrônica:  ${}^6C = 1s^22s^22p^2$ , tendo portanto quatro elétrons na camada de valência. Entretanto,



**Figura 11:** Orbitais atômicos do carbono no grafeno. A diferença de tonalidade nas duas regiões dos orbitais  $p$  indicam a natureza anti-simétrica do mesmo. A função de onda nessas regiões diferem pela a mudança de sinal de sua amplitude, sendo positiva em uma e negativa na outra. [25].

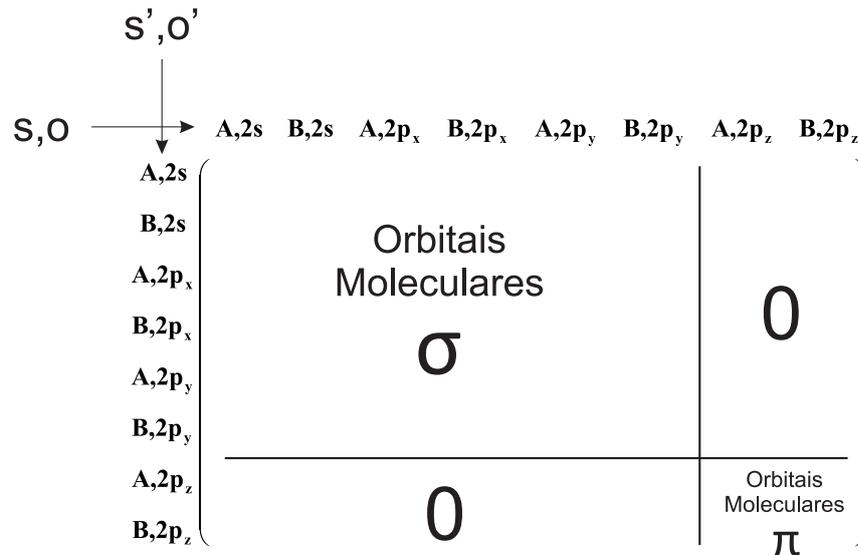
quando colocado para interagir com os demais átomos de carbono para formar a estrutura hexagonal do grafeno, a sua estrutura eletrônica sofre uma modificação. O orbital  $2s$  passa a ter energia muito próxima aos orbitais  $2p$ , de modo que se torna energeticamente favorável que um dos elétrons pertencentes ao orbital  $2s$  passe a ocupar um orbital  $2p$  que anteriormente se encontrava vazio. Portanto, na estrutura do grafeno, os átomos de carbono se apresentam com configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

Os orbitais  $s$  apresentam simetria esférica, sendo portanto altamente simétricos. Os orbitais  $p$ , por sua vez, são descritos pela função harmônica esférica  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  com  $l = 1$ , onde  $\theta$  e  $\varphi$  são as coordenadas angulares esféricas. De forma geral, temos:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) \propto e^{im\varphi} P_l^m(\cos \theta), \quad (2.38)$$

onde  $P_m^l(\cos \theta)$  são os polinômios associados de Legendre. Para  $l = 1$ , essa função tem formato de um halteres sendo anti-simétrica em relação as duas regiões que o compõe. Essa propriedade será importante posteriormente na simplificação do cálculo dos parâmetros de *Tight-Binding* para o grafeno. No caso dos átomos de carbono na estrutura do hexágono, conforme discutido anteriormente, existem três orbitais  $p$  ocupados. Energeticamente, a distribuição espacial mais favorável desses três orbitais é aquela no qual os eixos dos halteres se encontram em direções mutuamente ortogonais. Por simplicidade, escolhemos os eixos cartesianos de modo que diferenciamos por  $p_x$ ,  $p_y$  ou  $p_z$  cada orbital  $p$ , onde o eixo  $z$  se encontra perpendicular ao plano do grafeno. Na Fig. 11, podemos observar os orbitais atômicos do carbono localizado na estrutura do grafeno.

Quando átomos de carbono são colocados próximos, é possível ainda ocorrer uma mistura do orbital  $2s$  de um deles com um dos orbitais  $2p$  do outro, de modo a formar



**Figura 12:** Forma geral das matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$ .

os orbitais moleculares híbridos  $\sigma$ , que por sua vez dão origem às ligações covalentes  $\sigma$ . Sendo  $\mathbf{R}$  o vetor que liga esses dois átomos, a ligação  $\sigma$  apresenta simetria em relação ao eixo paralelo à  $\mathbf{R}$ . Dessa forma, o orbital  $p$  em questão deve ter seu eixo disposto na direção da ligação. Por sua vez, orbitais  $p$  paralelos de átomos de carbono distintos podem formar o que chamamos de orbitais moleculares  $\pi$ , que formam as ligações covalentes de mesmo nome.

Conforme veremos em seguida, é vantajoso decompor os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  em relação à direção dos átomos adjacentes. As componentes de  $p_x$  e  $p_y$  na direção da ligação, por simplicidade, são chamadas de  $\sigma$ , em concordância com a ligação que participam. Por analogia, nos referimos às componentes de  $p$  perpendiculares a ligação como  $\pi$ . No caso do grafeno, a única ligação  $\pi$  é formado pelos orbitais  $p_z$  perpendiculares ao plano do grafeno. Em resumo, tratamos simplesmente por  $\sigma$  e  $\pi$  os orbitais  $2p$ . Ainda por simplicidade, nos referimos ao orbital  $2s$  por  $s$ . O orbital  $1s$  tem energia muito abaixo do nível de Fermi do grafeno e portanto não participa das ligações químicas, tendo contribuição desprezível e sendo, portanto, desconsiderado neste trabalho.

Ao decompor os orbitais  $2p$  em  $\sigma$  e  $\pi$ , os parâmetros de *Tight-Binding* passam a ser função apenas de  $R = |\mathbf{R}|$ , sendo suficiente calcularmos as integrais  $t_{o'o}(R)$  e  $s_{o'o}(R)$  para  $o = s, \sigma, \pi$  e  $o' = s, \sigma, \pi$  devido a simetria dos orbitais. Dentre os nove pares possíveis, quatro deles ( $o'o = s\pi, \pi s, \sigma\pi, \pi\sigma$ ) resultam em  $t_{o'o}(R)$  e  $s_{o'o}(R)$  iguais a zero. Isso ocorre pois os orbitais  $\pi$  são anti-simétricos e se encontram perpendiculares ao plano do grafeno. Por sua vez, os pares  $o'o = s\sigma$  e  $o'o = \sigma s$  resultam em parâmetros de igual magnitude

porém de sinais contrários. Logo, na verdade, temos apenas quatro ( $o'o = ss, \pi\pi, \sigma\sigma, s\sigma$ ) pares independentes não-nulos. Sendo assim, existem 10 parâmetros de *Tight-Binding* a serem calculados, sendo 2 parâmetros de auto-energia ( $\varepsilon_{2s}, \varepsilon_{2p}$ ), 4 integrais de transferência ( $t_{ss}, t_{\pi\pi}, t_{\sigma\sigma}, t_{s\sigma}$ ) e 4 integrais de sobreposição ( $s_{ss}, s_{\pi\pi}, s_{\sigma\sigma}, s_{s\sigma}$ ).

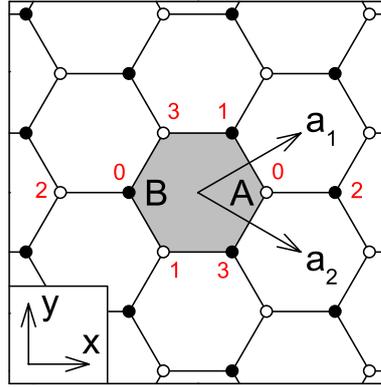
Finalmente, as matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  podem ser obtidas para a rede do grafeno. Lembrando que o átomo de carbono no grafeno têm 4 orbitais ( $o = 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ) e que a célula unitária é composta por dois átomos ( $s = A, B$ ), ambas as matrizes são de ordem  $8 \times 8$ . Entretanto, essas matrizes são seccionadas em dois sub-blocos de ordem  $2 \times 2$  e  $6 \times 6$ , referentes aos orbitais  $\pi$  e  $\sigma$  respectivamente. A Fig. 12 apresenta a forma geral das matrizes hamiltoniana e de sobreposição devidamente dividida em seus sub-blocos.

### 2.2.3 Método *Tight-Binding* Simples (STB)

Duas aproximações adicionais caracterizam o método *Tight-Binding* simples (STB) [26]. Sabe-se que os orbitais  $\sigma$  estão relativamente afastados do nível de Fermi quando comparados aos orbitais  $\pi$ . Devido a isso, vamos ignorar o sub-bloco  $6 \times 6$  das matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  e trabalhar apenas com o sub-bloco  $2 \times 2$  referente aos orbitais  $\pi$ . Por outro lado, as interações atômicas têm, em geral, dependência que decresce exponencialmente com a distância interatômica. Isso nos motiva a nos restringirmos à região de primeiros vizinhos, isto é, à região em que  $R \approx a_{CC}$ . Essas aproximações simplificam bastante o problema e, como veremos nesta seção, nos permitem resolver analiticamente a equação matricial de Schrodinger e obter  $E(\mathbf{k})$ .

Conforme visto anteriormente, as matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  podem ser escritas em função dos parâmetros de *Tight-Binding*, que por sua vez dependem das distâncias interatômicas. Devido a aproximação de primeiros vizinhos, a única distância relevante será  $R = a_{CC}$ . Por outro lado, apenas os orbitais  $\pi$  serão considerados, portanto nos restringiremos apenas aos parâmetros  $\varepsilon_{2p}$ ,  $t_{\pi\pi}(a_{CC})$ , e  $s_{\pi\pi}(a_{CC})$ . Por motivo de simplificação de notação, esses parâmetros serão identificados por  $\varepsilon$ ,  $t$  e  $s$  respectivamente.

Em seguida, construiremos as matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  para a célula unitária do grafeno. A aproximação de primeiros vizinhos garante que não há interação entre átomos da mesma sub-rede. Portanto, os elementos da diagonal principal das matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  devem ser independentes de  $t$  e  $s$ . Utilizando as Eqs. (2.37) e (2.38), obtemos que esses elementos são:  $H_{A\pi A\pi} = H_{B\pi B\pi} = \varepsilon$  e  $S_{A\pi A\pi} = S_{B\pi B\pi} = 1$ , sendo este último devido a normalização dos orbitais atômicos. Para calcularmos os elementos da diagonal secundária, devemos usar os vetores interatômicos  $\mathbf{R}_1 = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$ ,  $\mathbf{R}_2 = (\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2)/3$



**Figura 13:** Primeiros vizinhos dos átomos que constituem a célula unitária do grafeno. Os números em vermelho ajudam a identificar os átomos vizinhos a  $A$  e  $B$  [25].

e  $\mathbf{R}_3 = (\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1)/3$ , onde os índices 1, 2 e 3 denotam os primeiros vizinhos respectivos ao átomo  $A$  da célula unitária do grafeno. Esses primeiros vizinhos podem ser vistos na Fig. 13. Substituindo esses vetores na Eq. (2.37), utilizando também a Eq. (2.1) e expressando o vetor de onda  $\mathbf{k}$  em coordenadas cartesianas, isto é, fazendo  $\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} + k_z \hat{\mathbf{z}}$ , obtemos os seguintes valores para os elementos da diagonal secundária:  $H_{A\pi B\pi} = tf(\mathbf{k})$ ,  $H_{B\pi A\pi} = tf^*(\mathbf{k})$ ,  $S_{A\pi B\pi} = sf(\mathbf{k})$  e  $H_{B\pi A\pi} = sf^*(\mathbf{k})$ , onde a função  $f(\mathbf{k})$  é escrita da seguinte forma:

$$f(\mathbf{k}) = \exp\left(i\frac{k_x a}{\sqrt{3}}\right) + \exp\left(-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}} + i\frac{k_y a}{2}\right) + \exp\left(-i\frac{k_x a}{2\sqrt{3}} - i\frac{k_y a}{2}\right). \quad (2.39)$$

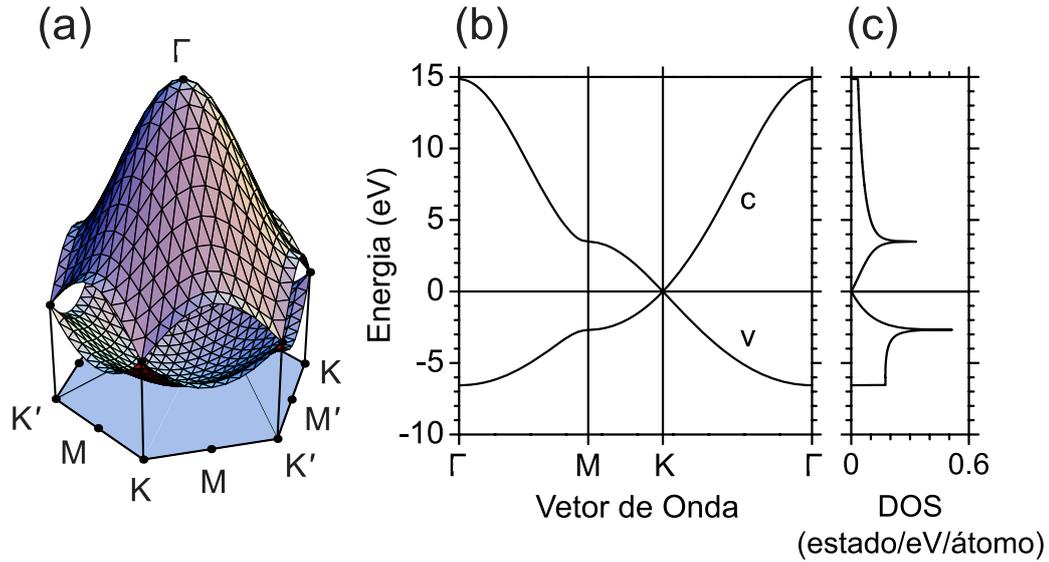
Ressalta-se que a origem se encontra no ponto  $\Gamma$ , localizado no centro do hexágono que caracteriza a primeira zona de Brillouin do grafeno.

Com isso, podemos finalmente montar a equação matricial de Schrodinger, Eq. (2.36), para a rede do grafeno. Essa equação fica:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon & tf(\mathbf{k}) \\ tf^*(\mathbf{k}) & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A\pi}(\mathbf{k}) \\ C_{B\pi}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = E(\mathbf{k}) \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf^*(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{A\pi}(\mathbf{k}) \\ C_{B\pi}(\mathbf{k}) \end{pmatrix}. \quad (2.40)$$

Observe que a equação acima é uma típica equação de autovetores (matriz cujos elementos são  $C_{A\pi}(\mathbf{k})$  e  $C_{B\pi}(\mathbf{k})$ ) e autovalores ( $E(\mathbf{k})$ ). Resolvendo a equação característica para obtermos os autovalores em questão, temos finalmente as expressões para a energia:

$$\begin{cases} E^c(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon + tw(\mathbf{k})}{1 + sw(\mathbf{k})}, \\ E^v(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon - tw(\mathbf{k})}{1 - sw(\mathbf{k})}, \end{cases} \quad (2.41)$$



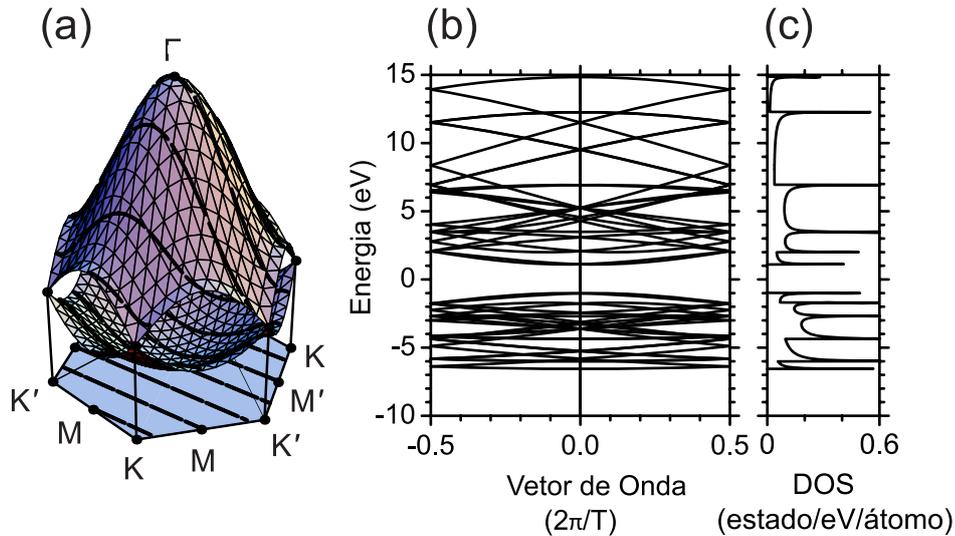
**Figura 14:** Estrutura de bandas do grafeno. (a) Estrutura de bandas do grafeno disposta no hexágono que define sua zona de Brillouin. (b) A mesma estrutura de bandas analisada agora através do caminho de alta simetria  $\Gamma MK\Gamma$ . As bandas de condução e valência estão respectivamente identificadas por  $c$  e  $v$ . (c) Densidade de estados do grafeno (DOS). [25].

onde os índices  $c$  e  $v$  se referem, respectivamente, as bandas de condução e valência. Por sua vez,  $w(\mathbf{k}) = \sqrt{f^*(\mathbf{k})f(\mathbf{k})}$ . Logo:

$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y}{2}}. \quad (2.42)$$

Esse modelo permite, com certa liberdade, que se escolha a escala de energia. Fazemos isso tomando  $\varepsilon = 0$ . Utilizando ainda um modelo variacional *ab-initio*, os parâmetros de *Tight-Binding* restante podem ser tomados por  $t = -3,033$  eV e  $s = 0,129$  [33]. Finalmente podemos expressar as energias acima na zona de Brillouin do grafeno. A figura 14 mostra a estrutura de bandas do grafeno disposta no hexágono que define sua zona de Brillouin. Nela, também pode-se observar a energia ao longo do caminho de alta simetria  $\Gamma MK\Gamma$ , juntamente com o gráfico de sua densidade de estados (DOS).

Observe que as bandas de condução e valência se interceptam nos pontos  $K$  e  $K'$  do hexágono. Logo não haveria *gap* entre essas bandas o que nos levaria, em uma primeira análise, a considerar o grafeno um material metálico. Entretanto, as curvas têm dependência linear quando próximas aos pontos  $K$  e  $K'$ , fazendo com que nenhum estado seja ocupável em  $E = 0$ . Isso pode ser observado através do DOS na Fig. 14(c). O nível de Fermi, portanto, está rigorosamente localizado imediatamente abaixo de  $E = 0$ . Por



**Figura 15:** Estrutura de bandas do SWNT (4,2). (a) Estrutura de bandas do grafeno disposta no hexágono que define sua zona de Brillouin do grafeno juntamente com as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do SWNT (4,2). (b) Estrutura de bandas unidimensional do SWNT (4,2). O nível de Fermi se encontra abaixo de  $E = 0$ . (c) Densidade de estados do SWNT (4,2). [25].

essa razão, o grafeno é classificado como semicondutor de *gap* zero.

#### 2.2.4 Relação de Dispersão em SWNTs: Metalicidade.

Conforme visto, ao dobrarmos o grafeno para formar os nanotubos, confinamentos quânticos surgem ao longo da direção circunferencial fazendo com que o vetor de onda  $\mathbf{k}$  apresente quantização ao longo da circunferência. A Eq. (2.25) mostra quais são os possíveis valores de  $\mathbf{k}$ . Logo, em vez de termos uma área contínua, como o hexágono do grafeno, como zona de Brillouin, os SWNTs apresentam linhas paralelas discretamente espaçadas. De acordo com a técnica de *Zone-Folding*, a estrutura de bandas dos SWNTs é composta pelas energias calculadas para o grafeno que se encontram sobre as linhas de corte. A Fig. 15 mostra a estrutura de bandas do SWNT (4,2), juntamente com o DOS, de modo a tornar claro o enunciado acima.

A Fig. 15(b) nos mostra que o SWNT (4,2) deve ser classificado como semi-condutor, já que existe um *gap* de aproximadamente 2,5 eV entre as bandas de condução e valência, localizado próxima a  $E = 0$ . Analisando a Fig. 15(a), percebemos que se uma linha de corte de um SWNT (n,m) qualquer interceptar os ponto  $K$  ou  $K'$ , a estrutura de banda apresentará *gap* nulo. Diferentemente do grafeno, onde a densidade de estados é também nula para  $E = 0$ , nos SWNTs em que isso ocorre existem estados ocupáveis na região de

intersecção das bandas de condução e valência. O fato do DOS ser diferente de zero em  $E = 0$  em SWNTs, provém da sua natureza unidimensional [25]. Portanto, nanotubos no qual uma de suas linhas de corte cruzam os pontos  $K$  ou  $K'$  são classificados como metálicos. Como veremos, dois terços deles são semicondutores e o restante metálicos.

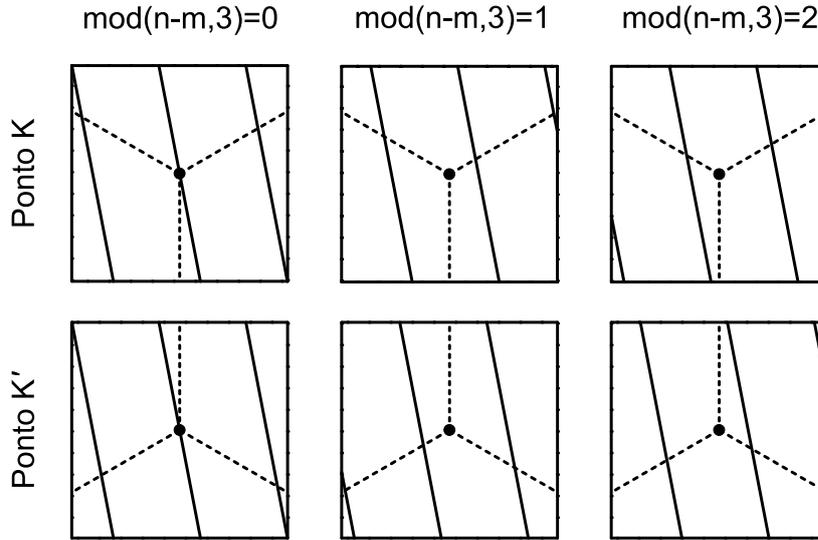
Podemos, agora, entender por que sutis diferenças estruturais são capazes de produzir efeitos consideráveis nas propriedades físicas dos SWNTs. Um tubo com quiralidade ou diâmetros diferentes geram linhas de corte com diferentes espaçamentos e orientações, o que altera completamente a relação de dispersão deles.

Sabe-se que todas as propriedades dos nanotubos derivam intrinsecamente do modo como enrolamos a folha de grafeno, o que define o par de índices  $(n,m)$ . A propriedade mencionada acima não é diferente e podemos facilmente agrupar os tubos em famílias de modo a determinar, através da simples observação de  $n$  e  $m$ , sua natureza eletrônica. Existem diversas formas de definir famílias de SWNTs. Uma delas identifica os tubos através da quantidade  $f = n - m$ . Dessa forma, tubos com mesmo  $f$  pertencem à mesma família. Como exemplo temos os tubos  $(6,5)$ ,  $(5,4)$  e  $(4,3)$  pertencendo à família  $f = 1$ . Pode-se mostrar que os tubos pertencentes as famílias no qual  $\text{mod}(f, 3) = 0$  são metálicos, sendo que  $\text{mod}(a, b) = r$  indica que o resto da divisão do número  $a$  por  $b$  é igual a  $r$ , enquanto os tubos em que  $\text{mod}(f, 3) = 1$  ou  $\text{mod}(f, 3) = 2$  são semicondutores [25]. É comum reagruparmos os tubos em famílias ainda maiores de acordo com o valor de  $\text{mod}(n - m, 3)$ . Dessa forma, denominamos por  $M0$  a família de tubos metálicos no qual  $\text{mod}(n - m, 3) = 0$  e de  $S1$  e  $S2$  as famílias de tubos semicondutores no qual  $\text{mod}(n - m, 3) = 1$  e  $\text{mod}(n - m, 3) = 2$  respectivamente. Diversas propriedades físicas dos SWNTs são comuns ou seguem mesmo comportamento para membros de uma mesma família. Como veremos no Capítulo 4, a relação entre a torção natural e ângulo quiral é um exemplo disso.

Na Fig. 16, podemos ver a disposição das linhas de corte na proximidade dos pontos  $K$  e  $K'$  para SWNTs arbitrários pertencentes à mesma família  $f$ .

## 2.2.5 Gráfico de Kataura

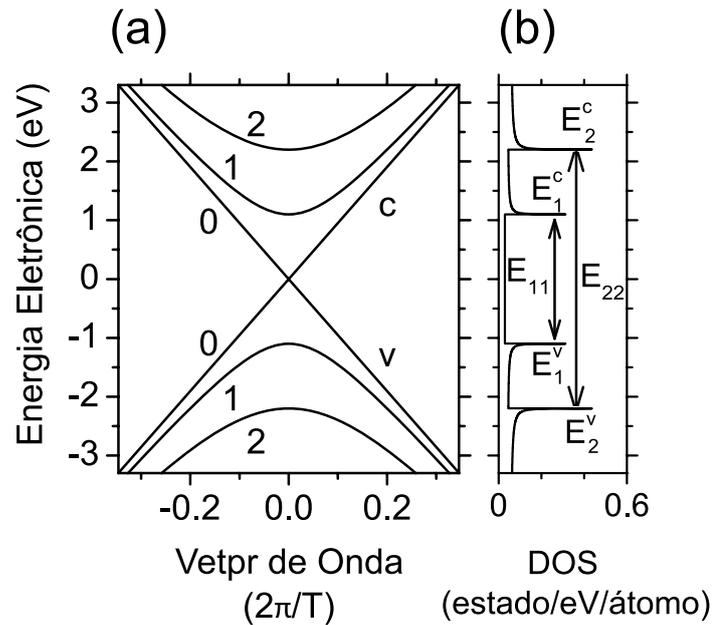
Antes de tratarmos das limitações do método STB e de como ele pode ser alterado de forma a elaborarmos um modelo mais preciso, vamos entender um pouco do gráfico de Kataura. A importância de discutimos esse gráfico nesse momento se deve a sua contribuição histórica na observação das limitações e discrepâncias do método STB com resultados experimentais à época.



**Figura 16:** Análise da metalicidade dos SWNTs através da observação das linhas de corte. O ponto no centro de cada imagem identifica o ponto  $K$  (imagens superiores) e  $K'$  (imagens inferior). As linhas contínuas indicam as linhas de cortes para SWNTs pertencentes as famílias M0 (à esquerda), S1 (centro) e S2 (à direita). As linhas pontilhadas indicam os limites do hexágono na primeira zona de Brillouin do grafeno. [25].

O gráfico de Kataura é formado pelas energias de transição óticas dos SWNTs dispostas em função do diâmetro dos tubos. É igualmente comum, expressarmos a dependência dessas energias com o inverso do diâmetro devido à relação dessa grandeza com a frequência radial de respiração (RBM), parâmetro extremamente relevante no estudo dos nanotubos através de técnicas de espectroscopia Raman ressonante.

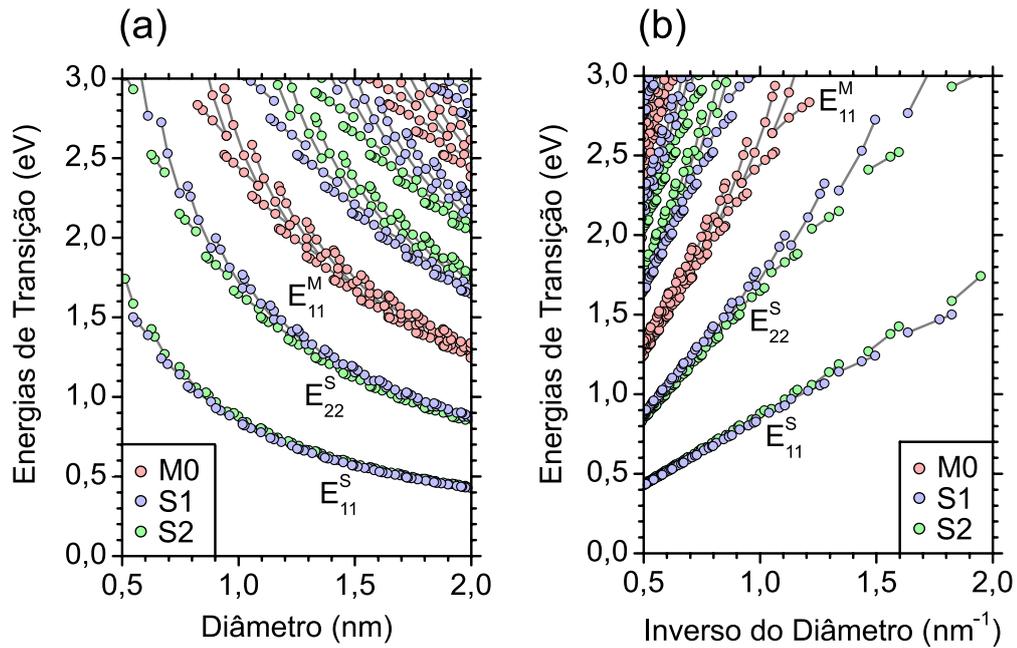
As energias de transição óticas de um material são definidas como sendo a menor energia entre uma banda de condução e uma banda de valência. Elas são denotadas por  $E_{ij}$ , onde o índice  $i$  identifica as bandas de valência e  $j$  a banda de condução. Para tubos metálicos, as bandas que se interceptam e, conseqüentemente apresentam *gap* nulo, têm índices  $i, j = 0$ , logo,  $E_{00} = 0$ . As demais recebem, sucessivamente, os valores  $i = 1, 2, 3, \dots$ . Dessa forma, temos que  $E_{11} < E_{22} < E_{33}$  e assim sucessivamente. Essas energias são calculadas a partir dos extremos das bandas de valência e condução. Na estrutura de bandas dos SWNTs, esses máximos e mínimos se localizam em uma mesma direção vertical, logo eles têm o mesmo valor  $k$  para o vetor de onda. Essas energias recebem o nome de transição óticas, pois um elétron localizado no topo da banda de valência  $i$ , com energia  $E_i^v$ , pode saltar para o vale desocupado imediatamente superior a ele na banda de condução  $j$ , cuja energia é  $E_j^c$ , devido apenas à absorção de um fóton com energia  $E_{ij} = E_j^c - E_i^v$ .



**Figura 17:** Energias de transição ótica dos SWNTs. (a) Estrutura de bandas de um SWNT metálico arbitrário. As bandas de condução e valência estão identificadas por  $c$  e  $v$  respectivamente. Os números 0, 1 e 2 identificam a ordem das bandas. (b) DOS dos SWNT. As singularidades de van Hove (vHS) com energias  $E_1^c$ ,  $E_2^c$ ,  $E_1^v$  e  $E_2^v$  podem ser observadas como sendo regiões com máxima densidade de estados. As setas representam as energias de transições óticas  $E_{11}$  e  $E_{22}$  para polarização paralela ao eixo do tubo. [25].

De modo mais formal, os máximos e mínimos nas bandas eletrônicas definem o que chamamos de singularidades de van Hove (vHS). Essas singularidades podem ser facilmente vistas no DOS dos materiais como sendo regiões de máxima densidade de estados. Portanto, as energias de transição podem ser calculadas a partir do DOS através da distância vertical entre as vHS equivalentes. A Fig. 17 ilustra as bandas de condução devidamente enumeradas, mostrando também as vHS e energias de transição óticas.

O método STB, juntamente com a técnica de *Zone-Folding*, nos permite calcular a estrutura de bandas dos SWNTs e, conseqüentemente, as energias de transições óticas de forma teórica. Com isso, podemos montar o gráfico de Kataura que pode ser visto na Fig. 18. Nessa figura, percebemos que o comportamento das energias de transição dependem fortemente da família. Como exemplo, observa-se que todos os tubos da família  $S1$  apresentam mesma dependência de  $E_{11}$  com o diâmetro dos tubos. Isso ilustra a importância de agruparmos os tubos de acordo com sua metalicidade.

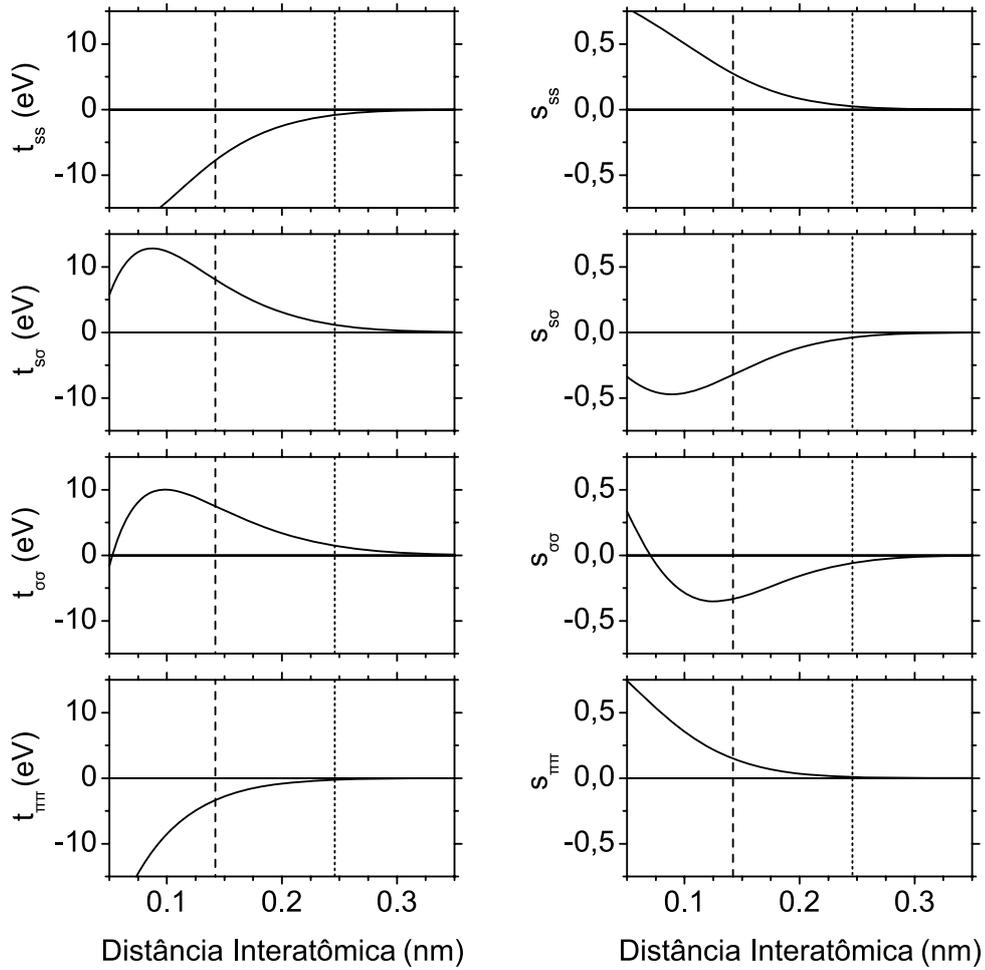


**Figura 18:** Gráfico de Kataura obtido a partir do método STB. (a) Energias de transição óticas em função do diâmetro dos tubos. (b) Mesmas energias mostradas em função do inverso do diâmetro. Cada ponto dos gráficos representa uma transição ótica específica de um determinado tubo. As cores vermelho, azul e verde diferenciam, respectivamente, as famílias  $M0$ ,  $S1$  e  $S2$ . As diferentes ramificações nos gráficos são identificadas por  $E_{ii}^s$  ou  $E_{ii}^m$ , onde  $i = 1, 2$ , enquanto que  $s$  e  $m$  denotam tubos semicondutores e metálicos respectivamente. [25].

## 2.2.6 Método *Tight-Binding* Estendido (ETB)

Houve uma época em que resultados experimentais para aglomerados de SWNTs obtidos através de espectroscopia Raman eram analisados tendo como base o gráfico de Kataura obtido a partir do STB [34]. Posteriormente, foi possível analisar os nanotubos de forma individual de modo que os parâmetros de *Tight-Binding* pudessem ser reeditados de modo a corrigir pequenas discrepâncias entre a teoria e os experimentos. Nenhuma dessas modificações, entretanto, alterava o padrão das famílias e nem o valor relativo das energias de transição óticas. Um detalhe importante acerca das amostras estudadas à época era que as mesmas eram compostas, em geral, por nanotubos de diâmetro relativamente grande, com  $d_t > 1,2$  nm. Sabe-se que as propriedades dos SWNTs se aproximam cada vez mais das propriedades do grafeno quando estudamos tubos de diâmetro cada vez maior [26]. É baseando-se nesse fato que se desenvolve a técnica de *Zone-Folding*, portanto é razoável que a mesma produza estrutura de bandas precisas para tubos de grande diâmetro, sendo que o mesmo não deve ocorrer para tubos menores.

De fato, com avanços nas técnicas de crescimentos de SWNTs, foi possível crescer e estudar tubos de diâmetros menores que 1,2 nm e obter gráficos de Kataura experimentais



**Figura 19:** Forma funcional dos parâmetros de *Tight-Binding* em função da distância interatômica  $R$ . A linha tracejada indica a distância interatômica igual a  $a_{CC} = 0,142$  nm. A linha pontilhada indica  $a = \sqrt{3}a_{CC} = 0,246$  nm. Esses gráficos foram obtidos a partir de cálculos de DFT [41].

através de técnicas de fotoluminescência [35, 36] e espectroscopia Raman [38, 39]. A comparação entre os resultados obtidos por essas duas técnicas experimentais fornecem valores de  $E_{ii}$  muito próximos entre si. Entretanto, eles diferem do Kataura teórico obtido a partir do STB principalmente na região de pequenos diâmetros, o que gerou a necessidade de se revisar o método e reconsiderar efeitos antes desprezados.

Como foi visto, o STB despreza os orbitais  $\sigma$  e as interações de longo alcance. Sabe-se que as interações de longo alcance são também capazes de alterar a estrutura de bandas do SWNTs, sendo necessária sua consideração em cálculos mais precisos [40]. Por outro lado, em nanotubos de pequeno diâmetro, a curvatura do tubo é grande o suficiente para modificar as distâncias interatômicas. Isso faz com que as ligações  $\sigma$  e  $\pi$  sofram uma rehibridização, fazendo com que as bandas eletrônicas próximas ao nível de Fermi se alterem, tornando os orbitais  $\sigma$  não mais desprezíveis. Além disso, a obtenção da estrutura

de bandas dos SWNTs através da técnica de *Zone-Folding* não deve mais ser utilizada, pois esta passa a não ser válida para tubos de pequeno diâmetro, visto que a mesma não considera efeitos de curvatura. Por conseguinte, o método STB foi estendido através da utilização de interações de longo alcance, da consideração dos orbitais  $\sigma$  e também da considerações de efeitos de curvatura. Esse modelo ampliado é chamado de *Tight-Binding* estendido (ETB), sendo este de fato implementado computacionalmente e utilizado nesta dissertação.

Por outro lado, a constatação de que ocorre modificação das ligações devido a curvatura implica em uma variação nas distâncias interatômicas em relação ao valor de referência  $a_{CC}$  do grafeno. Tudo isso nos alerta para a necessidade de se realizar uma otimização geométrica nos tubos. A próxima seção descreve detalhes sobre o processo de otimização computacional utilizado.

Como o ETB leva em consideração os orbitais  $\sigma$ , devemos trabalhar com os 10 parâmetros de *Tight-Binding* mencionados anteriormente. Devido a complexidade do novo modelo e o fato de não nos restringirmos apenas ao caso  $R = a_{CC}$ , é preciso quantificar a relação dos parâmetros de sobreposição e transferência com a distância interatômica. Para isso, utilizamos a forma funcional calculada através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), empregando a aproximação de densidade local (LDA) [41]. Essa dependência pode ser vista na Fig. 19. Como veremos, as relações apresentados nessa figura são essenciais também para o processo de otimização geométrica. Por fim, os parâmetros de auto-energia, também de acordo com a DFT, são  $\varepsilon_{2s} = -0.4988$  e  $\varepsilon_{2p} = -0,1974$ , em unidades de energia de Hartree, no qual uma unidade equivale a 27,21138 eV.

No modelo STB, nos restringíamos à região de primeiros vizinhos, isto é, tomávamos apenas  $R \leq a_{CC}$ . Na Fig. 19, indicamos por uma linha tracejada os valores de  $a_{CC} = 0,142$  nm e por uma linha pontilhada o valor de  $a = \sqrt{3}a_{CC} = 0,246$  nm. Entretanto, observe que todos os parâmetros são praticamente iguais a zero apenas para  $R \geq 0,3$  nm. Logo, para que o modelo seja de fato melhorado, devemos considerar interações interatômicas que vão além do limite de primeiros vizinhos. Na realidade, o método ETB considera todas as interações até os 7 primeiros vizinhos, sendo nula as demais com distância superior a esses vizinhos.

Entre as representações mostradas, a helical-linear e a angular-linear são mais viáveis, pois as mesmas utilizam da melhor forma possível as propriedades de simetria do tubo fazendo com que sua estrutura possa ser construída a partir de apenas um hexágono. Caso escolhêssemos a representação translacional, teríamos que trabalhar com  $N$  hexágonos e as

matrizes  $H_{s'o'so}$  e  $S_{s'o'so}$  seriam de ordem  $8N \times 8N$ , o que tornaria o problema praticamente insolúvel.

Mesmo utilizando uma das representações reduzidas, a equação matricial de Schrodinger não pode ser resolvida analiticamente. Isso ocorre, em parte, devido a consideração de todos os orbitais moleculares, dificultando consideravelmente o problema. Portanto, para calcularmos a estrutura de banda dos tubos, implementamos o modelo ETB computacionalmente e resolvemos o problema numericamente, através da diagonalização das matrizes hamiltoniana e de sobreposição.

## 3 METODOLOGIA

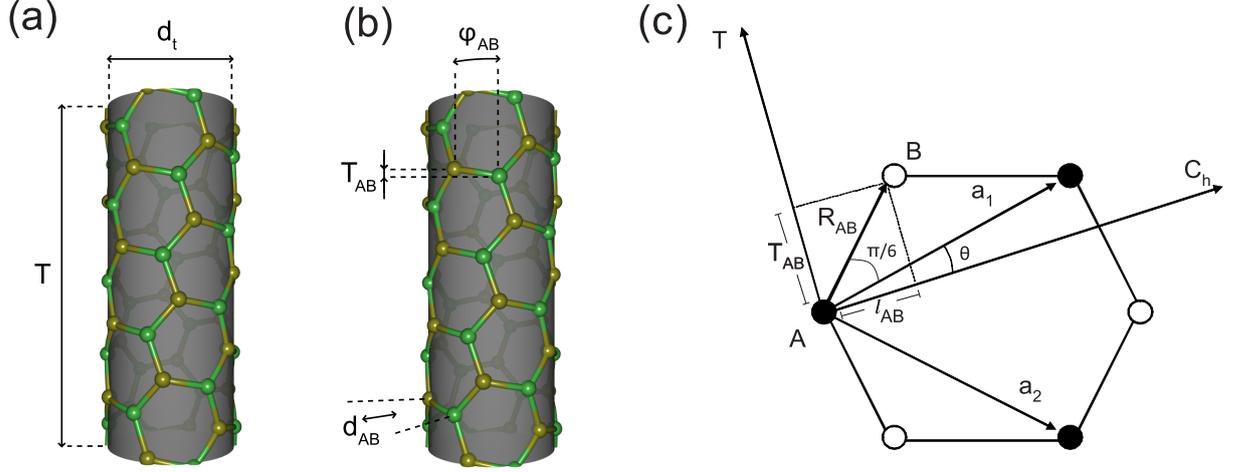
Neste capítulo, apresentamos os detalhes sobre a metodologia usada neste trabalho. Além de definir como a torção é implementada nos nanotubos, enunciamos os graus de liberdade estruturais relevantes na obtenção da configuração de menor energia do sistema. Discutimos como a simetria dos tubos limita esse conjunto de parâmetros de modo que apenas cinco deles são otimizados. Estudamos quais interações são importantes e a metodologia usada para calcular as energias provenientes das mesmas. Por fim, enunciamos o método de otimização computacional denominado gradiente simples modificado.

### 3.1 Graus de Liberdade na Estrutura dos SWNTs

Como foi mencionado, o efeito primordial da curvatura é reibridizar os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  de modo a alterar a estrutura de bandas dos SWNTs principalmente em regiões próximas ao nível de Fermi. Esse efeito também faz com que ao enrolarmos a folha de grafeno para formarmos os nanotubos, as distâncias interatômicas sofram modificações. Isso gera a necessidade de otimizarmos a estrutura do tubo de modo a encontrar as novas distâncias de equilíbrio.

A otimização geométrica, ou relaxamento estrutural, é um processo computacional que consiste em obter o conjunto de valores para os parâmetros estruturais que formam a estrutura mais estável do material. Sabe-se que os materiais se apresentam na natureza sempre em sua forma mais estável, o que significa fisicamente que os mesmos sempre se apresentam na configuração de menor energia. Portanto, primeiramente, é preciso determinar quais são os parâmetros estruturais relevantes, também chamados de graus de liberdade estruturais. Com isso, o processo de otimização modifica seus valores sucessivamente de modo a minimizar a energia total do sistema.

Os SWNTs têm 6 graus de liberdades, sendo 3 deles parâmetros macroscópicos e 3 de natureza macroscópica. Os parâmetros macroscópicos, podem ser vistos na Fig. 20(a). As grandezas  $T$  e  $d_t$  são simplesmente o comprimento da célula unitária translacional e

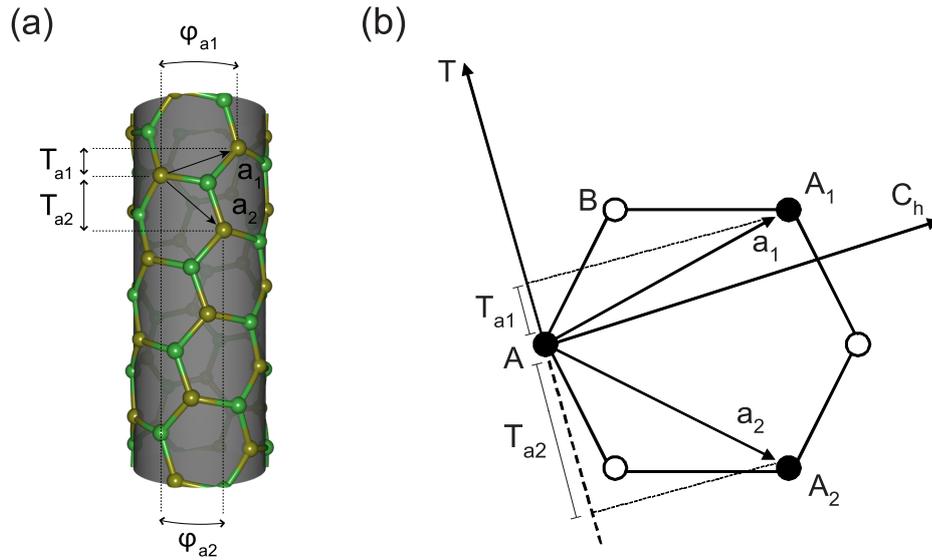


**Figura 20:** Parâmetros estruturais macroscópicos do SWNT (4,2). (a) Graus de liberdade macroscópicos, sendo  $T$  a célula unitária translacional e  $d_t$  o diâmetro do tubo. (b) Graus de liberdade microscópicos, sendo  $\varphi_{AB}$  a distância angular,  $T_{AB}$  a distância axial e  $d_{AB}$  a distância radial entre os átomos de carbono  $A$  e  $B$ . (c) Célula unitária do grafeno. Os vetores ortogonais de translação  $\mathbf{T}$  e quiral  $\mathbf{C}_h$  para um SWNT arbitrário, juntamente com o ângulo quiral  $\theta$  são mostrados. As linhas pontilhadas indicam as componentes axial ( $T_{AB}$ ) e circunferencial ( $l_{AB}$ ) do vetor  $\mathbf{R}_{AB}$ .

$d_t$  o diâmetro do tubo respectivamente, conforme definidas anteriormente. Temos ainda que considerar uma possível torção ( $\tau$ ) na estrutura do tubo. Esta última será estudada em detalhes na próxima seção. Por sua vez, os três parâmetros microscópicos derivam da posição relativa dos átomos  $A$  e  $B$  da célula unitária reduzida dos nanotubos. Devido à sua forma cilíndrica, é comum expressarmos as distâncias em coordenadas cilíndricas. Dessa forma, identificamos por  $\varphi_{AB}$  a distância angular, por  $T_{AB}$  a distância axial e por  $d_{AB}$  a distância radial entre os átomos  $A$  e  $B$ . Esses parâmetros estão ilustrados na Fig. 20(b) para o SWNT (4,2).

Geometricamente, as grandezas microscópicas  $T_{AB}$  e  $\varphi_{AB}$  podem ser observadas com auxílio da Fig. 20(c). Nela, mostramos a célula unitária do grafeno juntamente com os seus vetores primitivos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  e átomos  $A$  e  $B$  da base. Os vetores ortogonais  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$  para um SWNT arbitrário podem também ser observados, assim como  $\mathbf{R}_{AB}$  que liga os átomos  $A$  e  $B$ , onde  $|\mathbf{R}_{AB}| = a_{cc}$ . De acordo com a definição do ângulo quiral e sabendo que o ângulo entre  $\mathbf{R}_{AB}$  e  $\mathbf{a}_1$  é  $30^\circ$ , ou  $\pi/6$ , temos:

$$\begin{cases} T_{AB} = a_{cc} \sin\left(\theta + \frac{\pi}{6}\right), \\ l_{AB} = a_{cc} \cos\left(\theta + \frac{\pi}{6}\right), \end{cases} \quad (3.1)$$



**Figura 21:** Parâmetros estruturais de SWNTs relacionados com a indução de torção. (a) Componentes de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na direção axial ( $T_{a1}$  e  $T_{a2}$ ) e circunferencial ( $\varphi_{a1}$  e  $\varphi_{a2}$ ). (b) Célula unitária do grafeno. Os vetores ortogonais de translação  $\mathbf{T}$  e quiral  $\mathbf{C}_h$  para um SWNT arbitrário são mostrados e as componentes  $T_{a1}$  e  $T_{a2}$  são destacadas.

onde  $l_{AB}$  é a componente de  $R_{AB}$  na direção circunferencial. Logo, sabendo o diâmetro  $d_t$  do nanotubo, temos:

$$\varphi_{AB} = \frac{2l_{AB}}{d_t} = \frac{2a_{cc}}{d_t} \cos\left(\theta + \frac{\pi}{6}\right). \quad (3.2)$$

Para analisarmos a relevância da grandeza microscópica  $d_{AB}$ , recorremos a simetria dos SWNTs. Primeiramente, observa-se que todos os SWNTs apresentam simetria de rotação em torno de eixos perpendiculares ao seu eixo translacional identificados por  $C'_2$  e  $C''_2$  [27], onde  $C_n$  indica um eixo de simetria de rotação de  $360/n$  graus. Em geral, qualquer mudança na estrutura de um material que resulte na quebra de simetria eleva a energia do tubo. No caso específico da simetria mencionada, uma quebra ocorreria, por exemplo, se  $d_{AB}$  fosse diferente de zero. Portanto, tomamos  $d_{AB} = 0$  em todas as simulações para todos os tubos.

## 3.2 Torção

Antes de definirmos formalmente como a torção altera a estrutura dos nanotubos, vamos novamente considerar as simetrias dos SWNTs. Sabe-se que apenas os nanotubos aquirais são simétricos em relação à reflexões em planos paralelos ao seu eixo identificados normalmente por  $\sigma'_v$  e  $\sigma''_v$  [27]. Isso, de certa forma, motiva a maioria dos trabalhos a considerarem os nanotubos como estruturas livres de qualquer torção. Como mencionado anteriormente, a quebra de uma simetria não é vantajoso do ponto de vista energético,

portanto a consideração de  $\tau = 0$  para nanotubos aquirais é razoável. Entretanto, os nanotubos quirais não apresentam essa simetrias de reflexões, o que não impede de haver uma diminuição de sua energia total através de torção. Com isso, consideramos fundamental incluir a torção como um dos parâmetros relaxáveis de modo a verificar se a mesma é capaz de produzir uma configuração ainda mais estável. Como veremos, isso de fato ocorreu para tubos quirais de pequeno diâmetro.

A torção  $\tau$  em nanotubos de carbono é implementada da seguinte forma:

$$\begin{cases} \Delta\varphi_{a_1} = \tau T_{a_1}, \\ \Delta\varphi_{a_2} = \tau T_{a_2}, \end{cases} \quad (3.3)$$

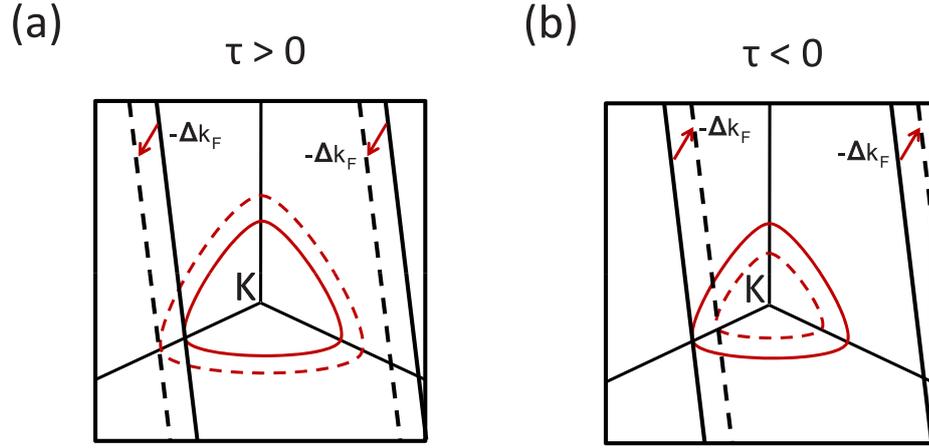
onde  $T_{a_1}$  e  $T_{a_2}$  são, respectivamente, as componentes axiais de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  e  $\varphi_{a_1}$  e  $\varphi_{a_2}$  suas componentes circunferenciais (ou angulares). Esses parâmetros podem ser vistos na Fig. 21(a). Ao definirmos a torção conforme a equação acima, temos que  $\tau$  pode assumir valores positivos ou negativos. Por sua vez, o ângulo torcional  $\phi_\tau$  é dado por [46]:

$$\phi_\tau = \frac{2\tau L}{d_t}, \quad (3.4)$$

onde  $L$  é o tamanho do nanotubo e  $d_t$  o seu diâmetro.

Para melhor entendermos o efeito da Eq. (3.3) na estrutura do tubo, vamos nos concentrar nos sinais das componentes axial de  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Fig. 21(b) mostra novamente a célula unitária do grafeno, onde destacamos a componente axial dos vetores primitivos da rede. Ao considerarmos o átomo  $A$  como a origem do sistema cartesiano e tomando  $\mathbf{T}$  conforme a Fig. 21(b), temos que  $T_{a_1}$  será positivo, enquanto que  $T_{a_2}$  é negativo. Essa variação no sinal das componentes axial fazem com que uma mesma torção tenha efeitos contrários nas componentes angulares  $\varphi_{a_1}$  e  $\varphi_{a_2}$ . Mais precisamente, de acordo com a Eq. (3.3), a indução de uma torção positiva, faz com que  $\varphi_{a_1}$  varie positivamente e  $\varphi_{a_2}$ , por sua vez, varie negativamente. Por outro lado, se tivermos  $\tau < 0$ , teríamos  $\Delta\varphi_{a_1} < 0$  e  $\Delta\varphi_{a_2} > 0$ . Obviamente que se invertêssemos o sentido de  $\mathbf{T}$  apenas inverteríamos a ordem do enunciado acima.

Ao sofrer ação de uma torção qualquer, o átomo  $A$  na origem não tem sua posição alterada. Entretanto, os átomos  $A_1$  e  $A_2$ , ligados ao átomo central pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  respectivamente, sofrem deslocamentos na direção circunferencial sempre em direções contrárias, causando uma deformação no hexágono. Se, por exemplo, o tubo for submetido a uma torção positiva, o átomo superior se deslocará para a direita, enquanto que o inferior



**Figura 22:** Efeito da torção nas linhas de corte dos SWNTs (a) Linhas de corte próximas ao ponto  $K$  deslocadas de  $-\Delta\mathbf{k}_f$  para um torção positiva. (b) Deslocamento inverso das linhas de corte quando temos  $\tau < 0$ . Os contornos em vermelho indicam as superfícies equienergéticas a qual uma das linha de corte originalmente interceptava ( $\tau = 0$ ). As linhas pontilhadas em vermelho indicam as superfícies equipotenciais que as linhas de corte deslocadas interceptam. [48]

se deslocará para a esquerda, pois nesse caso  $\Delta\varphi_{a_1} > 0$  e  $\Delta\varphi_{a_2} < 0$ . Tudo isso faz com que o nanotubo se deforme no sentido da quiralidade, obtendo um aspecto que se assemelha a um acréscimo no ângulo quiral. Inversamente, ao induzirmos  $\tau < 0$ , o tubo exibirá deformação no sentido contrário a sua quiralidade.

Finalmente, vamos considerar o efeito da torção na estrutura eletrônica dos SWNTs. Em primeira aproximação, pode-se modelar o efeito da torção através de um deslocamento do ponto  $K$  da rede recíproca do grafeno em relação as linhas de corte dos nanotubos. Esse deslocamento é dado por [15]:

$$\Delta\mathbf{k}_f = \frac{\sqrt{3}d_t}{2a}\tau\text{sen}(3\theta)\hat{\mathbf{e}}_c + \frac{\sqrt{3}d_t}{2a}\tau\text{cos}(3\theta)\hat{\mathbf{e}}_t, \quad (3.5)$$

onde  $\hat{\mathbf{e}}_c$  e  $\hat{\mathbf{e}}_t$  são vetores unitários na direção paralela e perpendicular à linha de corte.

Como esse deslocamento é relativo, podemos considerar o ponto  $K$  imóvel, enquanto as linhas de corte se deslocam de  $-\Delta\mathbf{k}_f$ . Observando a equação anterior, percebe-se que uma inversão no sinal de  $\tau$  simplesmente inverte o sentido do deslocamento. Tudo isso será relevante ao discutimos, em primeira aproximação, a razão pela qual a indução de uma torção pode diminuir a energia total de alguns tubos. A Fig. 22 ilustra o movimento das linhas de corte próxima ao ponto fixo  $K$  para um SWNT arbitrário.

### 3.3 Energia Total dos SWNTs

A otimização geométrica visa obter a configuração de mínima energia para a base de parâmetros relevante ( $\varphi_{AB}$ ,  $T_{AB}$ ,  $T$ ,  $d_t$  e  $\tau$ ). Antes, é necessário esclarecer a natureza dessa energia e de que interações físicas ela provém. Vamos nos referir a energia a ser minimizada por energia total e identificá-la por  $E_t$ . Essa energia pode ser decomposta em duas outras de acordo com as interações de que resultam.

No modelo utilizado neste trabalho, as interações físicas relevantes são de natureza eletrônica  $E_{el}$  e iônica  $E_{ion}$ . Ao considerarmos os nanotubos de carbono como uma molécula infinita, não nos interessa a energia total do nanotubo, e sim a densidade de energia por átomo da estrutura. Portanto, ao nos referirmos a  $E_t$ ,  $E_{el}$  e  $E_{ion}$ , na verdade estamos trabalhando com energia por átomo. Sendo assim, temos:

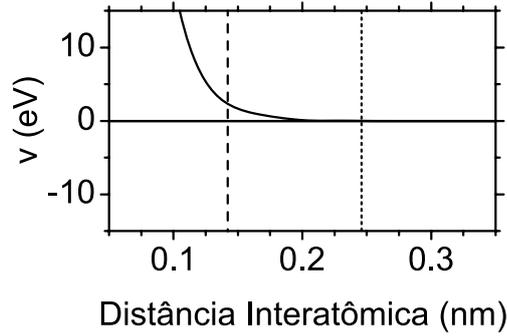
$$E_t = E_{el} + E_{ion}. \quad (3.6)$$

É importante ressaltar que todos os cálculos são realizados a temperatura  $T = 0$  K, o que explica a ausência, entre outras, de energias térmicas na equação anterior.

Ao resolvermos a equação de Schrodinger através do método ETB, estamos, na realidade, considerando as interações eletrônicas, possibilitando a obtenção da relação de dispersão dos elétrons no material em questão. No caso em que  $T = 0$  K, todos os estados das bandas de valência estão ocupados, enquanto que os das bandas de condução se encontram vazias. Portanto, para obtermos a energia eletrônica, devemos somar todas as energias da banda de valência. A princípio isso seria feito através de uma integração no intervalo de  $k$  referente a primeira zona de Brillouin. Computacionalmente, entretanto, é mais interessante discretizar essas bandas de modo que as mesmas sejam formadas por pontos, ao invés de uma linha contínua. Com isso, devemos trabalhar com um somatório em vez de uma integração. Para dividirmos a zona de Brillouin em porções discretas, foi utilizado a malha 1D de Monkhorst-Pack [37]. Para o SWNT (4,2) por exemplo, a grade consiste em 884 pontos.

Sabe-se ainda que cada estado pode ser ocupado por no máximo dois elétrons devido ao princípio de exclusão de Pauli. No caso em que  $T = 0$  K, exatamente dois elétrons ocupam o mesmo estado eletrônico nas bandas de valência. De maneira geral, para um material qualquer, a energia eletrônica por átomo pode ser expressa por:

$$E_{el} = \frac{1}{n} \frac{1}{W} \sum_w^W \sum_b^B n^b(k_w) E^b(k_w), \quad (3.7)$$



**Figura 23:** Energia Iônica em função da distância interatômica. A linha tracejada indica a distância interatômica igual a  $a_{CC} = 0,142$  nm. A linha pontilhada indica  $a = \sqrt{3}a_{CC} = 0,246$  nm. Esse gráfico foi obtido a partir de cálculos DFT. [41].

onde  $W$  é a quantidade total de pontos  $k_w$  definido pela rede,  $B$  o número total de bandas e  $n^b(k_w)$  é a quantidade de elétrons que ocupam o estado  $E^b(k_w)$ . Os índices  $w$  e  $b$  referem-se aos pontos da malha e as bandas em questão. A grandeza  $n$  refere-se ainda ao número de átomos na célula unitária do material. No caso dos SWNTs, dependendo da representação escolhida,  $n$  pode variar entre 2 e  $2N$ . A divisão por  $n$  surge pois desejamos calcular a energia eletrônica por átomo.

Para  $T = 0$  K, como foi dito, apenas as bandas de valência estão ocupadas com exatamente dois elétrons. Com isso, o somatório em  $b$  engloba apenas as bandas de valência, sendo  $n^b(k_w) = 2$  para qualquer estado em qualquer dessas bandas. Como a torção é um dos parâmetros relaxados e a mesma quebra a simetria translacional, a representação utilizada foi a angular-helical, portanto  $n = 2$ . Logo:

$$E_{el} = \frac{1}{W} \sum_w^W \sum_b^B E^b(k_w). \quad (3.8)$$

Conforme visto, o orbital atômico  $1s$  não é considerado no cálculo da energia eletrônica visto que sua energia, em qualquer dos modelos STB ou ETB, é muito inferior ao nível de Fermi. Esse orbital permanece praticamente fixo na região atômica ao qual está associado. Por sua vez, os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  compõem as nuvens eletrônicas deslocalizadas na estrutura dos SWNTs, sendo inclusive responsáveis pelas ligações químicas. Com isso, o núcleo do átomo juntamente com o orbital fixo  $1s$  podem ser interpretados como íons fixos de forma a interagirem entre si através de potenciais quasi-coulombianos que dependem das posições interatômicas.

A dependência da energia iônica entre dois átomos com a distância interatômica é cal-

culada a partir de DFT [41]. A sua forma funcional  $v(R)$  pode ser vista na Fig. 23. Nela, as linhas pontilhadas e tracejada indicam, respectivamente, as distâncias  $a_{CC} = 0,142$  nm e  $a = \sqrt{3}a_{CC} = 0,246$  nm. Como se sabe,  $R = a_{CC}$  define uma circunferência contendo os primeiros vizinhos. Por sua vez,  $R = a$  define os segundos vizinhos. Observando o gráfico na Fig. 23, observamos que  $v(a) \approx 0$ . Isso nos motiva a considerar as energias iônicas referentes apenas a interações entre primeiros vizinhos. Portanto, a energia iônica por átomo  $E_{ion}$  é um somatório de  $v(R)$  considerando apenas primeiros vizinhos. Para um material qualquer teríamos:

$$E_{ion} = \frac{1}{n} \frac{1}{2} \sum_{u'}^U \sum_{s'}^n \sum_{us}^P v(|\mathbf{R}_{us} - \mathbf{R}_{u's'}|), \quad (3.9)$$

onde  $U$  e  $n$  são, respectivamente, o número total de células unitárias e átomos na base. Por sua vez, os índices  $u'$  e  $s'$  se referem a célula unitária e sub-rede de um átomo da base específico. Igualmente, os índices  $u$  e  $s$  se identificam um vizinho do átomo indicado por  $u'$  e  $s'$ . A grandeza  $P$  se refere ao número de primeiros vizinhos que cada átomo do material possui. O fator  $1/n$  surge pois desejamos calcular a energia iônica por átomo. Devemos ainda dividir o resultado final por 2 pois cada interação iônica é contada duas vezes pelos somatórios.

No caso dos SWNTs descritos pela representação angular-helical, temos  $n = 2$ . Sabe-se ainda que da mesma forma que o grafeno, os SWNTs apresentam 3 primeiros vizinhos, portanto  $P = 3$ . A quantidade de células unitárias consideradas depende do nível de precisão desejado e pode ser ajustado arbitrariamente de acordo com o problema. Com isso, temos:

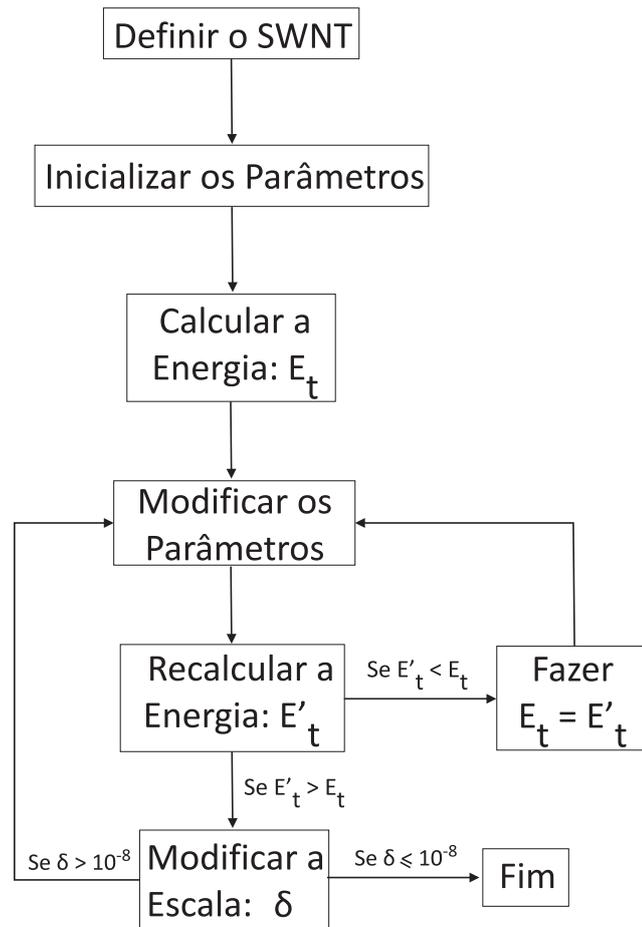
$$E_{ion} = \frac{1}{4} \sum_{u'}^U \sum_{s'}^2 \sum_{us}^3 v(|\mathbf{R}_{us} - \mathbf{R}_{u's'}|). \quad (3.10)$$

Finalmente, podemos expressar a energia total por átomo como:

$$E_t = \frac{1}{W} \sum_w^W \sum_b^B E^b(k_w) + \frac{1}{4} \sum_{u'}^U \sum_{s'}^2 \sum_{us}^3 v(|\mathbf{R}_{u's'} - \mathbf{R}_{u's'}|). \quad (3.11)$$

### 3.4 O Método do Gradiente Simples Modificado

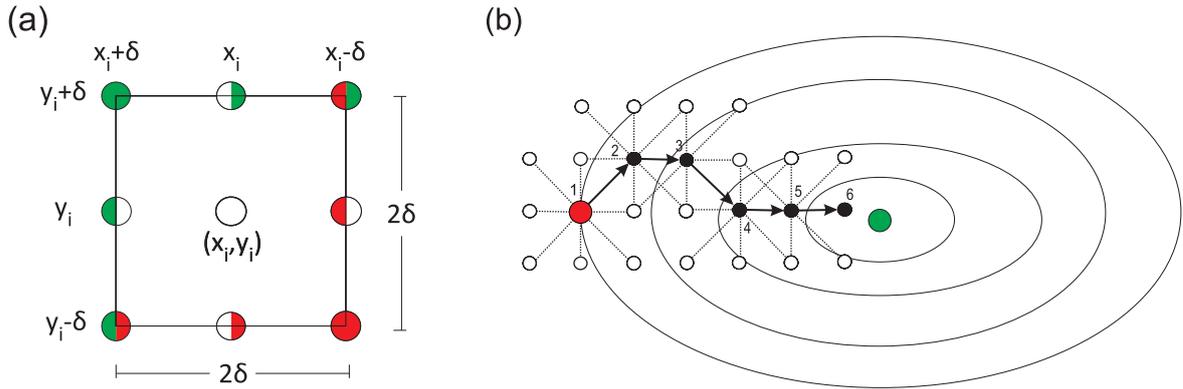
Para obtermos a configuração mais estável dos SWNTs, devemos minimizar a energia total descrita de acordo com a Eq. (3.11). Conforme mencionado, essa energia depende fortemente das posições interatômicas e, conseqüentemente, da conformação estrutural do material. Com isso, temos que a energia total é função dos parâmetros estruturais



**Figura 24:** Fluxograma ilustrando o método de otimização implementado computacionalmente.

$\varphi_{AB}$ ,  $T_{AB}$ ,  $T$  e  $d_t$  e  $\tau$ . A minimização é feita computacionalmente através de um método denominado gradiente simples modificado. Como a maioria dos processos dessa natureza, ele parte da definição dos valores iniciais para o conjunto de parâmetros acima. Em seguida, uma série de etapas cíclicas são executadas visando obter em cada uma delas uma energia menor que a etapa anterior até que um valor limite dos parâmetros ou da energia seja atingido. O método utilizado neste trabalho se assemelha ao método do gradiente simples. Entretanto, o modo como escolhemos o conjunto de valores ao fim de uma iteração para que sejam utilizados como valores iniciais na iteração seguinte é modificado. A Fig. 24 apresenta um fluxograma que ilustra como se dá esse processo.

Primeiramente, deve-se ressaltar que o procedimento utilizado para minimizar a energia permite apenas a localização de um mínimo local. Entretanto, estamos interessados no mínimo global da energia dos SWNTs, de modo a extrairmos as propriedades dos tubos na forma como eles se apresentariam na natureza, desprezando, obviamente, as interações externas com o meio ambiente e o efeito da temperatura. Devido a isso, torna-se fundamental escolher adequadamente os valores iniciais para os parâmetros relaxados, de



**Figura 25:** O método do gradiente simples modificado. (a) Região de varredura em torno dos valores de  $x_i$  e  $y_i$  (círculo no centro do quadrado) para uma certa iteração  $i$ . Os valores testados são ilustrados por círculos coloridos nas bordas do quadrado. A coloração vermelha e verde à esquerda do círculo indica acréscimo e decréscimo de  $\delta$  em  $x_i$  respectivamente. O análogo vale para o lado direito do círculo sendo este referente a variação no valor de  $y_i$ . (b) Ilustração de como o método do gradiente simples leva o sistema de uma configuração inicial (vermelho) à outra próxima do mínimo (verde). As linhas elípticas indicam as superfícies de níveis de uma função arbitrária. As setas indicam como o sistema se desenvolve em cada iteração identificada pelos números na figura. As linhas pontilhadas indicam os valores testados para cada iteração centrada no círculo em preto. Os círculos não preenchidos são valores testados em uma certa iteração e não utilizados na iteração seguinte.

modo que eles estejam o mais próximo possível da posição global de equilíbrio. Para isso, definimos inicialmente os parâmetros  $\varphi_{AB}$ ,  $T_{AB}$ ,  $T$  e  $d_t$  de acordo com as Eqs. (3.3), (3.2), (2.13) e (2.7) respectivamente. Espera-se que a configuração otimizada do tubo não se diferencie muito da concepção original de uma folha de grafeno enrolada, o que justifica a escolha acima para os parâmetros iniciais. Da mesma forma, tomamos  $\tau = 0$  inicialmente para todos os tubos, pois um tubo excessivamente torçionado, certamente elevaria a parcela iônica da energia.

Após definirmos os valores iniciais, devemos levar o sistema ao mínimo de  $E_t$ . Isso é feito em uma série de etapas (iterações) que se aproximam sucessivamente do mínimo. Para melhor exemplificarmos como isso é feito computacionalmente, tomemos o exemplo simplificado de uma função  $F(x, y)$  arbitrária de duas variáveis  $x$  e  $y$ .

Sendo  $x_i$  e  $y_i$  os valores iniciais de  $x$  e  $y$  em uma certa iteração  $i$ , nós percorremos o espaço em volta de  $x_i$  e  $y_i$  em busca de novos valores  $x'_i$  e  $y'_i$  no qual  $F(x'_i, y'_i) < F(x_i, y_i)$ . Para isso, definimos uma escala  $\delta$  que nos dá a que distância de  $x_i$  e  $y_i$  essa varredura será feita na iteração. Geometricamente, o que fazemos é definir um quadrado de lado  $2\delta$  centrado em  $x_i$  e  $y_i$  e verificamos o valor da função  $F(x'_i, y'_i)$  para combinações de  $x'_i$  e  $y'_i$  em pontos específicos desse quadrado. A Fig. 25(a) apresenta esses pontos para uma certa iteração  $i$ . No caso de um sistema com  $N$  parâmetros, teríamos um paralelogramo

N dimensional de lado  $2\delta$ . Matematicamente, calculamos  $F(x'_i, y'_i)$  para o qual  $(x'_i, y'_i) = (x_i - \delta, y_i), (x_i + \delta, y_i), (x_i - \delta, y_i - \delta), (x_i + \delta, y_i - \delta), (x_i, y_i - \delta), (x_i - \delta, y_i + \delta), (x_i + \delta, y_i + \delta), (x_i, y_i + \delta)$ .

É comum que para mais de uma combinação de  $x'_i$  e  $y'_i$  ocorra  $F(x'_i, y'_i) < F(x_i, y_i)$ . Entretanto, para inicializar a etapa posterior, escolhemos a combinação que gera o maior decréscimo da função, ou seja, fazemos  $(x_{i+1}, y_{i+1}) = (x'_i, y'_i)$  no qual  $F(x'_i, y'_i) - F(x_i, y_i)$  é o menor possível. Logo, na iteração  $i + 1$  a varredura é feita em torno dos novos parâmetros  $x_{i+1}$  e  $y_{i+1}$ .

Todo esse processo se repete até que  $F(x'_i, y'_i) > F(x_i, y_i)$  para todos os valores testados de  $x'_i$  e  $y'_i$  no quadrado de lado  $2\delta$ . Quando isso ocorre, diminuimos o tamanho do quadrado reduzindo em uma ordem de grandeza a escala  $\delta$ . O processo finaliza-se quando  $\delta = 10^{-7}$ . Neste trabalho, utilizou-se 0,1 como valor inicial de  $\delta$ . A Fig. 25(b) ilustra esse processo.

O processo do gradiente simples utiliza o gradiente da função calculado em  $(x_i, y_i)$  para obter os valores de  $x_{i+1}$  e  $y_{i+1}$ . Como se sabe, o gradiente indica a direção de maior decréscimo, e nesse sentido, nosso método se assemelha ao gradiente simples pois também busca essa direção. Entretanto, em momento algum calculamos diretamente o gradiente, o que diferencia os dois. O método utilizado nesse trabalho é menos eficiente que o do gradiente simples, no entanto ele é mais robusto quando os parâmetros otimizados não são linearmente independentes.

No caso dos SWNTs, trabalhamos com cinco parâmetros independentes, e, com isso, cada iteração deve calcular 238 vezes a energia total de um tubo. Isso torna o processo relativamente demorado quando comparado a outros métodos de otimização. Entretanto, como visto, a relação de dispersão eletrônica dos nanotubos é extremamente sensível à presença de torção. Por isso, escolhemos o método que nos permitiu ter o maior controle (estabilidade) e a maior precisão na obtenção da estrutura relaxada.

## 4 RESULTADOS

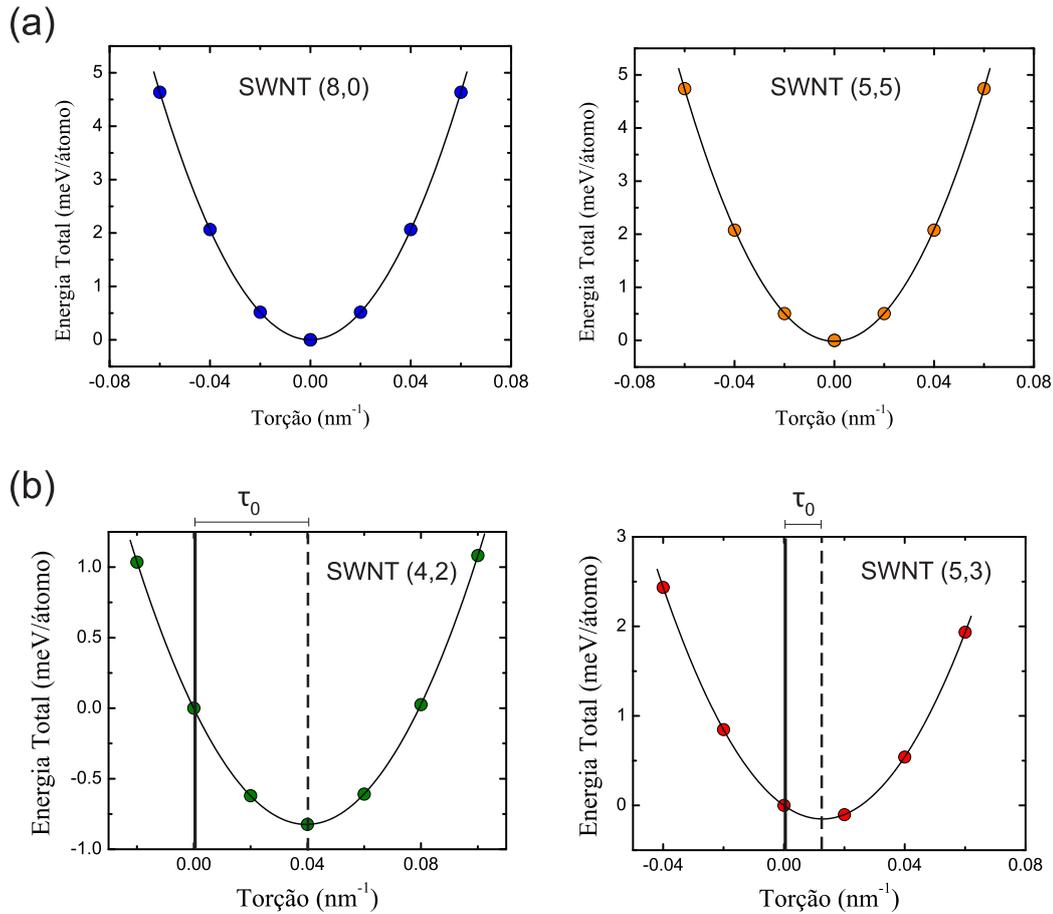
Após a descrição dos conceitos teóricos fundamentais e metodologia utilizadas na execução deste trabalho, discutimos neste capítulo os resultados relevantes extraídos a partir dos modelos considerados.

Iniciamos pela definição de torção natural. Este parâmetro é apresentado tendo como base a configuração estrutural de menor energia dos SWNTs. Posteriormente, relacionamos essa grandeza com outras fundamentais na estrutura de um nanotubo, como o diâmetro e ângulo quiral. Por fim, comparamos as energias de transição óticas para um tubo não torcido com a de um tubo naturalmente torcido.

É importante ressaltar que a energia eletrônica para um SWNT qualquer deriva da estrutura de bandas obtida a partir da solução numérica da equação matricial de Schrodinger através do modelo *Tight-Binding* estendido (ETB). A energia iônica, por sua vez, é obtida através da interação quasi-coulombiana entre os orbitais localizados  $1s$  dos átomos. A energia total é, portanto, a soma dessas duas energias. A otimização geométrica é feita pelo método do gradiente simples modificado, utilizando como parâmetros relaxados  $T$ ,  $d_t$ ,  $T_{AB}$ ,  $\varphi_{AB}$ ,  $\tau$ . Os SWNTs foram construídos a partir da representação angular-helical. Todas as simulações foram feitas à temperatura  $T = 0$  K.

### 4.1 A Torção Natural

De modo a adquirirmos um melhor entendimento sobre as mudanças provocadas pela torção na estrutura eletrônica dos nanotubos, inicialmente retiramos  $\tau$  como um dos parâmetros relaxados. A torção, portanto, foi induzida como um fator externo. Para isso, fixamos um valor de torção, o que equivale a deformar  $\varphi_{a1}$  e  $\varphi_{a2}$  de acordo com a Eq. (3.5), e relaxamos a estrutura tomando a Eq. (3.5) como um vínculo. Com isso, foi possível analisar como a energia total  $E_t$  varia com  $\tau$ . A Fig. 26 apresenta essa relação para nanotubos *Armchair*, *Zigzag* e quirais.



**Figura 26:** Energia Total  $E_t$  dos SWNTs em relação à torção induzida  $\tau$ . Ressalta-se que  $E_t$  nesta figura é, na realidade,  $\Delta E_t = E_t - E_{t0}$ , onde  $E_{t0}$  é a energia total para  $\tau = 0$ . A linha em preto é a curva polinomial de segundo grau que melhor se ajusta aos pontos. (a) Dependência para os nanotubos aquirais (8,0) e (5,5). (b) Dependência para os tubos quirais (4,2) e (5,3). A linha pontilhada indica o valor da torção natural  $\tau_0$ .

Podemos observar uma dependência parabólica de  $E_t$  com a torção para os SWNTs (5,5), (8,0), (4,2) e (5,3). Vale ressaltar que essa dependência é universal e se mostrou invariante para todos os nanotubos simulados. Observa-se ainda na Fig. 26(a) que os nanotubos aquirais (8,0) e (5,5) têm o mínimo de energia localizado em  $\tau = 0$ . Entretanto, os nanotubos quirais (4,2) e (5,3) apresentam torção diferente de zero nas suas configurações de menor energia. Com isso, definimos a torção natural ( $\tau_0$ ) de um SWNT como sendo a torção presente na configuração mais estável. Novamente, o fato de termos  $\tau_0 = 0$  para tubos aquirais e  $\tau_0 \neq 0$  para os quirais se repetiu em todos os nanotubos analisados.

Para o SWNT (5,3) foi observado que  $\tau_0 = 0,0127 \text{ nm}^{-1}$ . Utilizando a Eq. (3.4), temos que esse valor equivale a torcer o nanotubo de  $2\pi$  a cada 137 nm de seu comprimento, ou ainda 7,3 vezes ao longo de  $1\mu\text{m}$ .

Recentemente, estudos utilizando códigos de DFT no espaço real que permitem a inclusão da torção na relaxação estrutural dos SWNTs também indicam a presença de uma deformação torcional intrínseca. Foi observado que o nanotubo de menor diâmetro apresenta a maior torção residual, o que está de acordo com nossos resultados como veremos na próxima seção [49].

A razão pela qual apenas os nanotubos aquirais apresentam torção natural reside na discussão apresentada anteriormente sobre as simetrias de reflexão dos SWNTs. Como mencionado, os nanotubos aquirais são simétricos em relação a dois planos paralelos ao seu eixo principal, denominados de  $\sigma'_v$  e  $\sigma''_v$  [27]. A presença de uma torção natural quebraria essa simetria de reflexão. Do ponto de vista energético isso não é favorável, logo os SWNTs aquirais tendem a preservar suas simetrias de reflexão e não apresentam torção natural.

Por sua vez, os nanotubos quirais não têm planos de simetria dispostos paralelamente ao seu eixo principal. Sendo assim, o surgimento de uma torção residual na configuração mais estável não acarretaria a quebra de simetrias de reflexão, fazendo com que sua energia possa eventualmente ser decrescida com a presença de uma torção. Como vimos, isso é o que de fato ocorre e os SWNTs quirais tendem a se torcionar naturalmente.

Para melhor entendermos como um torção pode diminuir a energia total de um nanotubo, nos voltemos para a Fig. 22. Nela, observamos como as linhas de corte se deslocam, em primeira aproximação, relativamente ao ponto  $K$  da rede recíproca do grafeno devido à torção. Para certos valores de  $\tau$ , é possível que a linha de corte mais próxima do ponto  $K$  se afaste do mesmo, o que acarretaria uma diminuição nos valores das energias na banda de valência relativa a essa linha. Esse efeito pode não ser balanceado pela linha de corte adjacente que tende a se aproximar do ponto  $K$ , de modo que a resultante de tudo seja a diminuição da energia eletrônica. É importante ressaltar que a energia iônica sofre um aumento com a presença da torção. Entretanto, esse aumento é menor que o decréscimo sofrido pela energia eletrônica para nanotubos quirais. O mesmo não ocorre nos nanotubos aquirais, quando a quebra das simetrias de reflexão acarretam grande aumento na energia iônica.

Formalmente, o que temos é que para nanotubos quirais, a derivada parcial da energia total em relação a torção ( $\partial E_T/\partial\tau$ ) não é nula em  $\tau = 0$ . Apesar desse fato poder ser inferido diretamente de trabalhos anteriores [15], isso nunca fora relacionado com a presença de um torque residual que faria os nanotubos se auto deformarem de modo a atingirem uma configuração de menor energia, dando origem ao que chamamos de torção

natural.

A torção natural resulta de um processo que em muito se assemelha ao da instabilidade de Peierls. Neste, sistemas metálicos unidimensionais quebram sua simetria translacional através do acoplamento com fônons óticos, tornando-se semicondutor. No caso dos nanotubos quirais, o acoplamento se dá com o modo acústico de vibração torcional.

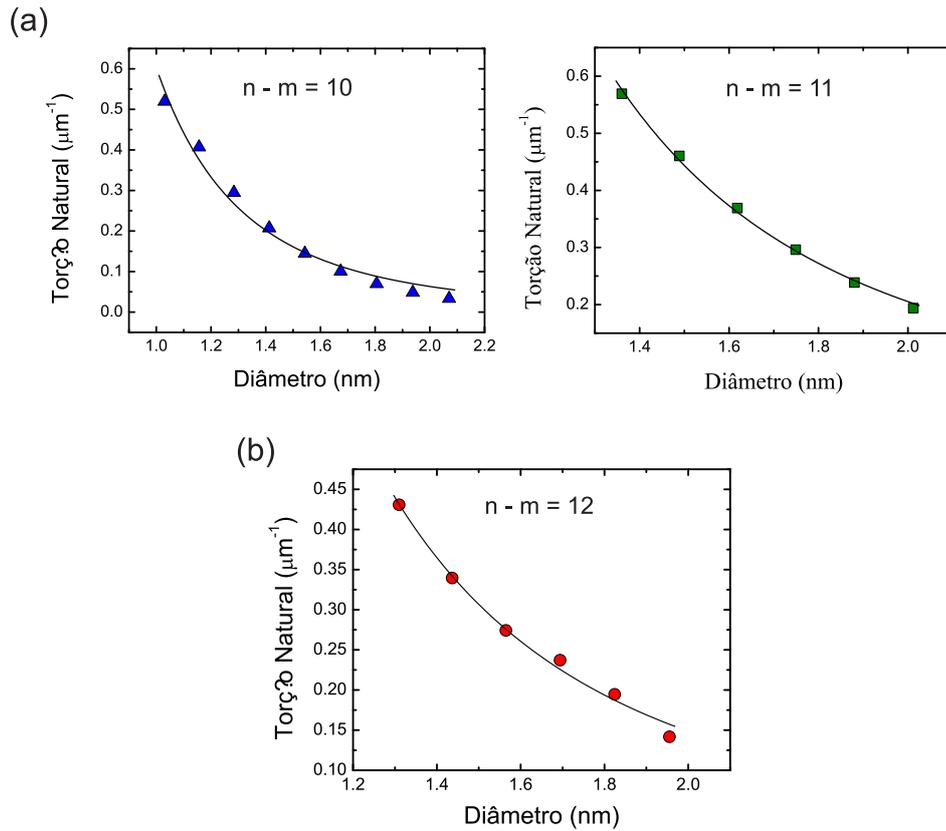
Não apenas nanotubos de carbono parecem apresentar torção natural. Observou-se que nanoestruturas tubulares inorgânicas, como os nanotubos de Nitreto de Boro hexagonal (hBN) e óxido de zinco (ZnO) de camada simples, também se encontram torcionados na sua configuração mais estável [50]. Diferentemente do que é proposto para explicar a origem da torção natural em SWNTs, esse efeito é atribuído simplesmente a efeitos de curvatura, visto que a estrutura eletrônica desses nanotubos é relativamente insensível à presença de torção [50].

## 4.2 Torção Natural e os Parâmetros Estruturais dos SWNTs

Seguimos a análise da torção natural presente nos nanotubos quirais buscando relações entre a mesma e as demais propriedades estruturais relevantes dos SWNTs. Primeiramente, tentamos relacionar  $\tau_0$  com o diâmetro  $d_t$  do tubo. A Fig. 27 apresenta essa dependência, sendo que os tubos estão agrupados de acordo com a família  $f = n - m$ . Cada ponto do gráfico representa um nanotubo diferente.

De modo a analisarmos essa relação, modelamos os pontos à curva do tipo  $\tau_0 = Ad_t^B$ , sendo que  $A$  e  $B$  são os parâmetros ajustáveis de acordo com o conjunto de pontos em questão. Esse ajuste pode ser visto na Fig. 27 como uma linha preta. Para os nanotubos da família  $f = 10$ , temos que  $B \approx -3,2$ . Para  $f = 11$  e  $f = 12$ , temos  $B \approx -2,7$  e  $-2,5$  respectivamente. Para todas as demais famílias analisadas, o comportamento foi semelhante, com  $B$  em torno de  $-3$ . Esse padrão apresenta maiores desvios para família que contém tubos de diâmetros pequenos.

Para entendermos melhor a dependência da torção natural com o diâmetro do SWNT, podemos usar resultados básicos derivados da teoria da elasticidade em meios contínuos. De acordo com a mesma, para uma estrutura cilíndrica, temos que uma torção  $\tau$ , causada por um certo torque  $\Upsilon$ , pode ser calculada como  $\tau = \Upsilon/GJ$ , onde  $G$  é o módulo de cisalhamento do material e  $J$  o momento polar de inércia [46]. Para o caso de um tubo



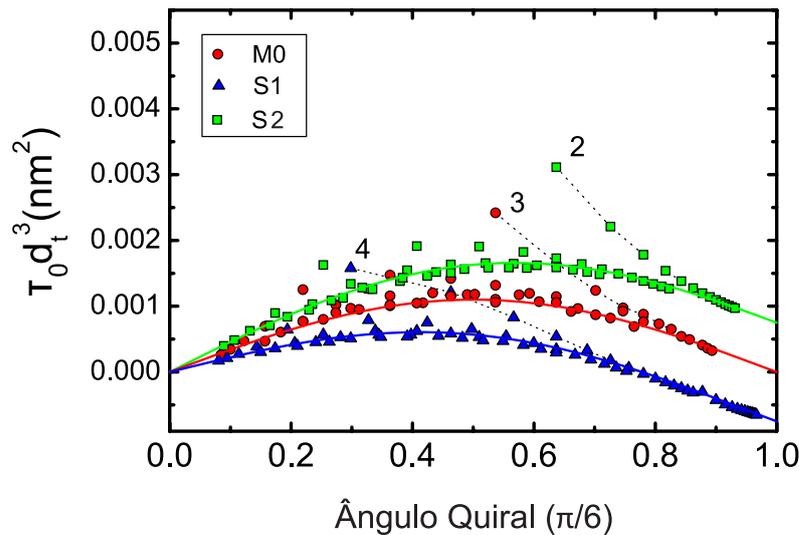
**Figura 27:** Torção Natural dos SWNTs em função de seus diâmetros. As linhas em preto indicam o melhor ajuste dos pontos à equação  $\tau_0 = Ad_t^B$ , sendo  $A$  e  $B$  os parâmetros ajustáveis. Cada ponto do gráfico representa um nanotubo. (a) Nanotubos semicondutores pertencentes as famílias  $f = 10$  e  $11$ . (b) Nanotubos metálicos pertencentes a família  $f = 12$ .

oco, o valor de  $J$  é dado por:

$$J = \frac{\pi}{2}(R_{ext}^4 - R_{int}^4) \approx 2\pi R^3 \Delta R, \quad (4.1)$$

onde  $R_{int}$  e  $R_{ext}$  são os raios internos e externos do tubo. Por sua vez,  $R$  é o raio médio e  $\Delta R$  a espessura da parede do nanotubo. Essa última aproximação é válida apenas quando a espessura da parede do tubo é muito menor que o raio. Portanto, isso deve ser válido apenas para SWNTs de diâmetro grande, sendo que termos de segunda ordem devem ser importantes para nanotubos menores. Com isso, podemos concluir que se o torque for independente do diâmetro do tubo, um comportamento do tipo  $1/d_t^3$  deve ser esperado para a torção natural em nanotubos de grande diâmetro.

Para nanotubos de pequeno diâmetro, a equação acima não é mais válida. Isso ocorre pois, nesse caso, existem poucos átomos formando a circunferência do tubo e, com isso, a aproximação de um SWNT como sendo um cilindro contínuo se torna inadequada. De fato, nossos resultados mostram desvios para tubos de pequeno diâmetro, enquanto que



**Figura 28:** Dependência de  $\tau_0 d_t^3$  com o ângulo quiral  $\theta$ . Cada ponto no gráfico representa um SWNT. Os nanotubos metálicos são em círculos vermelhos e os semicondutores S1 em triângulos azuis e semicondutores S2 em quadrados verdes. As linhas representam o melhor ajuste aos pontos, seguindo mesma orientação de cores, a equação  $\tau_0 d_t^3 = a \text{sen}(6\theta) + b \text{sen}(3\theta)$ , onde  $a$  e  $b$  são os parâmetros ajustáveis. As linhas pontilhadas indicam as famílias  $f = n - m$  que não se adequam ao comportamento padrão. [48].

o comportamento de  $\tau_0$  para os tubos maiores foi bem modelada pela equação  $\tau_0 = A d_t^B$  com  $B \approx -3$ .

Voltamos-nos, agora, a analisar a dependência da torção natural com o ângulo quiral  $\theta$ . Essa análise é melhor empregada quando removemos a dependência de  $\tau_0$  com  $d_t$ . Isso é feito a partir da elaboração do gráfico de  $\tau_0 d_t^3$  em função de  $\theta$ . Na Fig. 28, onde cada ponto é um nanotubo diferente, observamos que os SWNTs seguem três comportamentos específicos. Verificou-se que esse comportamento depende da metalicidade do tubo, classificados em semicondutor (S1 e S2) ou metálico (M0) conforme definido no capítulo anterior. As cores nessa figura indicam a que grupo o SWNT pertence e, conseqüentemente que comportamento apresentam. É importante ressaltar que nanotubos de pequeno diâmetro, em geral, não seguem as linhas características de seus grupos. Isso pode ser visto através das linhas pontilhadas na Fig. 28. Ao multiplicarmos  $\tau_0$  por  $d_t^3$  não eliminamos completamente a dependência da torção natural com o diâmetro, em acordo com o que foi discutido anteriormente, logo, é esperado que nanotubos de pequeno diâmetro não apresentem o mesmo comportamento que os demais.

Para nanotubos metálicos (M0), representados por círculos vermelhos na Fig. 28, temos que  $\tau_0 d_t^3$  segue um comportamento do tipo  $\text{sen}(6\theta)$ , fazendo com que a torção natural seja nula para os valores limites de  $\theta = 0$  (SWNTs *zig-zag*) e  $\theta = \pi/6$  (SWNTs *Arm-*

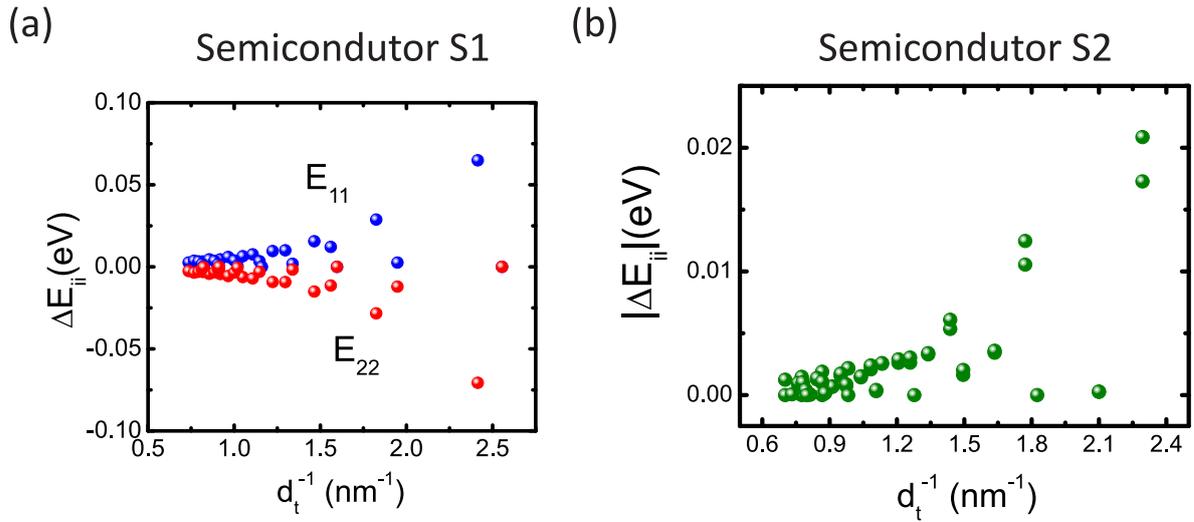
*chair*), conforme observamos na seção anterior. Por sua vez, para o nanotubos semicondutores existe discrepância do comportamento  $sen(6\theta)$  principalmente na região  $\theta \approx \pi/6$ . Observa-se, também, que eles diferenciam-se entre si, dependendo se os tubos pertencem ao grupo S1 ou S2. Tudo isso pode ser modelado ao acrescentarmos o termo  $qsen(3\theta)$ , de modo que  $q$  depende do grupo em questão. Por definição temos que  $q = -1$  para os tubos S1 e  $q = 1$  para os tubos S2. Portanto, de forma universal, todos os SWNTs seguem:

$$\tau_0 d_t^3 = a sen(6\theta) + qb sen(3\theta), \quad (4.2)$$

sendo  $q = -1, 0$  ou  $1$  para tubos pertencente aos grupos S1, M0 e S2 respectivamente. O melhor ajuste obtido ocorreu para  $a \approx 1,1 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$  e  $b \approx 0,75 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ , sendo este representado pelas linhas coloridas na Fig. 28. Ressaltamos, ainda, que quanto maior o diâmetro dos tubos, melhor a equação acima descreve a relação entre  $\tau_0$ ,  $d_t$  e  $\theta$ .

Observando a Fig. 28, temos que  $\tau_0 < 0$  para os tubos S1 ( $q = -1$ ) próximos ao limite *Armchair* ( $\theta = \pi/6$ ). Logo, para esses tubos, a estrutura se auto-deforma no sentido contrário a quiralidade, enquanto que para a maioria dos SWNT o efeito ocorre no sentido da quiralidade. Esse fenômeno será tema de trabalhos subsequentes.

É importante observamos que o fato dos SWNTs simulados terem obviamente tamanho finito pode afetar o valor da torção natural principalmente em nanotubos curtos. Efeitos de tamanho finito não foram considerados neste trabalho, no qual apenas os efeitos intrínsecos da torção natural foram investigados. Podemos estimar para que valores de comprimento dos tubos os cálculos são válidos considerando os experimentos de espalhamento Raman em sistemas no qual o DNA se encontra enrolado no tubo. Nele, observou-se que as propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos com comprimento maior que 100 nm não eram afetadas pelo seu tamanho finito [45]. De fato, visto que a torção natural provém diretamente da estrutura eletrônica enquanto que bordas livres permitem uma relaxação extra do torque proveniente da estrutura eletrônica, devemos esperar que a torção natural decresça com o aumento do comprimento do tubo. Sendo assim, a torção natural calculada neste trabalho deve ser considerada um limite inferior. Um estudo mais detalhado sobre o efeito do tamanho finito dos SWNT deve ser tratado em trabalhos futuros.



**Figura 29:** Relação da variação das energias de transição ótica com o inverso do diâmetro dos tubos semicondutores. (a) Relação para os SWNTs do tipo S1. Em azul temos as energias do tipo  $E_{11}$  e em vermelho as do tipo  $E_{22}$ . Observou-se um comportamento universal do tipo  $\Delta E_{ii} \approx \pm \frac{5}{d_t^3} \text{sen}(3\theta)$ , sendo o sinal positivo utilizado para  $i = 1$  e o negativo para  $i = 2$ . (b) Relação para os SWNTs do tipo S2. Nenhum comportamento universal foi observado nesse caso.

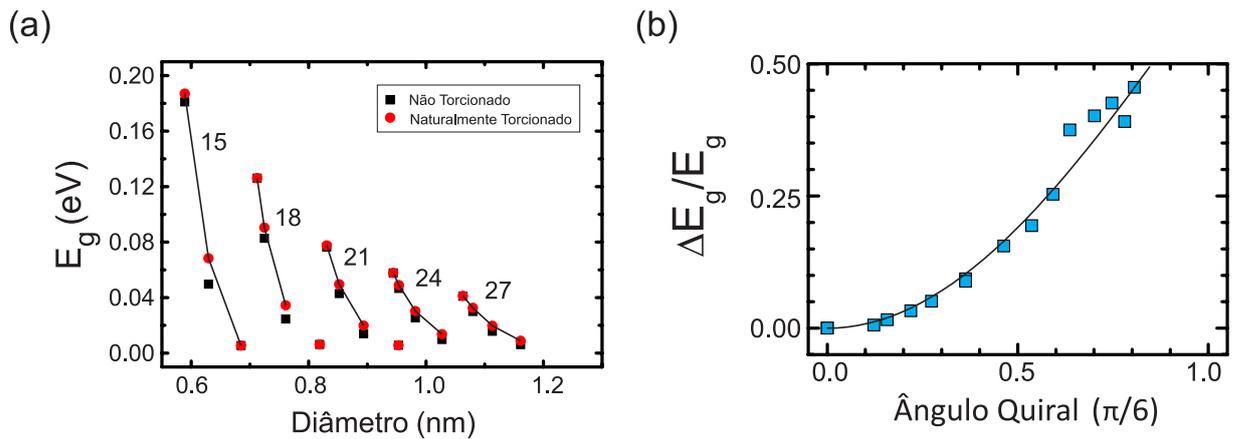
### 4.3 Efeito da Torção Natural nas Propriedades Eletrônicas dos SWNTs

Vamos analisar a implicação de uma torção natural em algumas propriedades físicas dos SWNTs, assim como consequências de natureza fundamentais na ciência por trás dessas nanoestruturas.

Um dos efeitos mais relevantes da torção natural ocorre nas energias de transições óticas dos nanotubos. As alterações que ocorrem em nanotubos naturalmente torcidos pode, inclusive, explicar possíveis discrepâncias entre resultados experimentais e valores teóricos. Como exemplo, tomemos o caso de um SWNT (4,2) naturalmente torcido. Nele, observamos um aumento na primeira energia de transição ( $E_{11}$ ) de aproximadamente 64 meV em relação a esse mesmo tubo sem torção. Para outros SWNTs semicondutores, buscamos relacionar a variação de  $E_{ii}$ , onde  $i = 1, 2$ , com o inverso do diâmetro dos tubos. A Fig. 29 mostra essa relação para tubos semicondutores do tipo S1 e S2. Para os tubos S1, pode-se observar um comportamento universal de  $\Delta E_{ii}$  que segue a seguinte equação:

$$\Delta E_{ii} \approx \pm \frac{5}{d_t^3} \text{sen}(3\theta). \quad (4.3)$$

O sinal positivo é usado para  $i = 1$ , e o negativo para  $i = 2$ . Com isso, calculamos um aumento de até 70 meV para alguns SWNTs semicondutores do tipo S1 naturalmente tor-



**Figura 30:** Relação do *mini-gap*  $E_g$  dos tubos metálicos e parâmetros estruturais dos SWNTs. (a)  $E_g$  em função do diâmetro para tubos não torçionados (quadrados pretos) e naturalmente torçionados (círculos vermelho). As linhas em preta são usadas para agrupar tubos de mesma família  $f = 2n + m$  (números próximo aos pontos). (b) Variação relativa do *mini-gap* em função do ângulo quiral. A linha em preto representa o melhor ajusta da equação  $A - B \cos(3\theta)$ , sendo  $A$  e  $B$  os parâmetros ajustáveis, para o conjunto de pontos. [48].

cionados. Por sua vez, nenhum comportamento universal foi observado para os nanotubos do grupo  $S2$ .

A magnitude do *mini-gap* ( $E_g$ ) dos SWNTs metálicos também sofrem variações consideráveis na presença de  $\tau_0$ . A Fig. 30(a) mostra os valores de  $E_g$  em relação ao diâmetro dos tubos metálicos. Comparando esses valores para tubos torçionados e não torçionados, verificamos que o *mini-gap*, em alguns casos, pode sofrer acréscimo de até 50%. Nossos resultados não apresentaram nenhuma dependência de  $\Delta E_g$  com o diâmetro.

Por outro lado, buscamos ainda relacionar a variação de  $E_g$  com as demais grandezas estruturais dos tubos. A Fig. 30(b) mostra a relação de  $\Delta E_g$  e o ângulo quiral  $\theta$  dos SWNTs. Nesse caso, a dependência pode ser modelada por um equação proporcional a  $1 - \cos(3\theta)$ .

Um ponto importante é a questão referente a temperatura. Um questionamento razoável é se os efeitos provenientes da torção natural, como o aumento do *mini-gap*, podem ser medidos à temperatura ambiente, ou se essas propriedades serão acessadas apenas à baixas temperaturas. Apesar da diferença na energia total dos SWNTs torçionados e não torçionados para a maioria dos tubos ser menor que 0,1 meV/átomo, a torção natural deve afetar as propriedades deles em temperaturas mais altas. Isso ocorre pois essas propriedades serão determinadas por uma média na torção, que por sua vez é diferente de zero em qualquer temperatura.

A presença da torção natural apresenta várias implicações importantes para a ciência dessas nanoestruturas de carbono. Como exemplo, consideremos os cálculos de efeitos excitônicos, onde apenas os estados eletrônicos em uma única linha de corte são considerados para a obtenção de cada estado excitônico. Essa aproximação se apoia no fato de que a função de onda excitônica ao redor do eixo do tubo é delocalizada e, portanto, um único estado de momento angular pode ser usado para descrevê-la [38]. Isso continua sendo verdade para SWNTs naturalmente torcidos. Entretanto, apenas números quânticos relacionados com o momento angular puro são válidos na presença de torção natural. Esses momentos angulares puros definem um certo número de linhas de corte de acordo com a representação angular-helical da estrutura do nanotubo [27]. Como nanotubos torcidos não apresentam simetria translacional, em princípio, toda análise de teoria de grupo baseada no grupo do vetor de onda não será estritamente válida para esses tubos e a análise do grupo de linha [47] deve ser empregada para que se possa entender quais são os efeitos dessa quebra de simetria para as propriedades do tubo que estão relacionadas justamente com suas propriedades de simetria.

Por outro lado, de forma mais conceitual, a presença de uma torção natural na estrutura dos SWNTs implicam em uma revisão da definição de ângulo quiral. Isso ocorre pois esse parâmetro estrutural não poderia mais ser calculado a partir de propriedades estruturais intrínsecas dos tubos, como o par de parâmetros  $(n,m)$ . Na verdade, o ângulo quiral depende da estrutura eletrônica do nanotubo, que por sua vez sofre efeito da torção natural.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, estudamos uma nova instabilidade presente na estrutura dos nanotubos de carbono quirais que provoca a presença de uma torção natural. Para isso, utilizamos o método *Tight-Binding* estendido de modo a obtermos a dispersão eletrônica dos SWNTs da qual calculamos sua energia eletrônica. Considerando ainda o efeito dos orbitais localizados  $1s$ , modelado a partir de um potencial quasi-coulombiano, a energia total do tubo foi obtida e minimizada utilizando o método do gradiente simples modificado relaxando o parâmetros estruturais:  $T$ ,  $d_t$ ,  $T_{AB}$ ,  $\varphi_{AB}$  e  $\tau$ . Todos as simulações foram realizados a temperatura  $T = 0$  K.

Observamos que na sua configuração mais estável, os SWNTs quirais apresentavam torção diferente de zero, o que nos motivou a nomeá-la de torção natural  $\tau_0$ . O mesmo não ocorreu em nanotubos aquirais, sendo esse fato atribuído à quebra de simetrias de reflexões provocado pela torção, o que seria energeticamente desfavorável. O mesmo não ocorre em tubos quirais pois os mesmos não apresentam tal simetria. A diminuição na energia provocada por essa torção foi analisada, em primeira aproximação, em termos do movimento relativo das linhas de corte devido à torção. Sendo, portanto, considerado que a estrutura eletrônica dos tubos é a responsável pelo surgimento de uma torção natural. Simulações recentes usando DFT confirmam a presença de uma deformação torcional intrínseca na estrutura dos SWNTs. De forma semelhante, torções naturais foram observadas em nanotubos inorgânicos como hBN e ZnO.

Comparou-se ainda a torção natural aos demais parâmetros estruturais dos tubos. Encontramos uma dependência do tipo  $\tau_0 \propto d_t^{-3}$  ao agruparmos os tubos de acordo com famílias do tipo  $f = n - m$ . Encontramos, ainda, um comportamento universal para a torção natural que segue a equação  $\tau_0 d_t^3 = a \text{sen}(6\theta) + q \text{bsen}(3\theta)$ , sendo  $\theta$  o ângulo quiral e  $q = -1, 0$  ou  $1$  para tubos pertencentes aos grupos S1, M0 e S2 respectivamente. O melhor ajuste obtido ocorreu para  $a \approx 1,1 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$  e  $b \approx 0,75 \times 10^{-3} \text{ nm}^2$ .

Tubos de diâmetro relativamente grande tiveram comportamento bem modelados por essa equação, enquanto tubos menores apresentaram desvios. Isso foi atribuído ao fato de que  $\tau_0$  depende de  $d_t$  de forma diferente para os tubos menores, de modo que não se eliminou completamente essa dependência no gráfico analisado.

Comparamos a energia de transição ótica de nanotubos naturalmente torçionados e não torçionados. Observou-se um acréscimo de até 50% nos valores dos *mini-gap* de tubos metálicos. Esse acréscimo foi relacionado com o ângulo quiral  $\theta$  e uma dependência do tipo  $\Delta E_g/E_g \propto 1 - \cos(3\theta)$ . As implicações da presença de um torção natural na estrutura dos SWNTs para a ciência dessa nanoestrutura do ponto de vista mais fundamental e conceitual foram discutidas.

Como perspectivas futuras, o trabalho pode evoluir na simulação de torção com a presença da temperatura. É importante analisar como a torção natural varia ao tomarmos  $T \neq 0$ . Devemos ainda observar se ela seria capaz de produzir efeitos mensuráveis à temperatura ambiente e como, por exemplo, seriam as energias de transição óticas nesse caso. Entre outros ajustes, isso pode ser efeito ao considerarmos a probabilidade de um estado na banda de condução estar ocupado. Essa probabilidade estaria associado à distribuição de Fermi-Dirac que, por sua vez, depende da temperatura.

Seria interessante analisarmos como as deformações axiais e radiais influenciam a torção natural. Devido ao nosso formalismo, isso pode ser feito para inúmeros SWNTs de modo a buscarmos padrões de comportamento desses efeitos. Devido a sua simplicidade, o método *Tight-Binding* nos permite, ainda, entender e controlar os processos físicos por trás das deformações. Isso nos permitiria descrever o que ocorre na estrutura dos tubos de forma mais simples.

## Referências

- [1] Y. Min-Feng, *et al.*, “Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load”. *Science* 287 (5453), 637-640 (2000).
- [2] S. Hong, *et al.*, “Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility”. *Nature Nanotechnology* 2 (4), 207-208 (2007).
- [3] E. Pop, *et al.*, “Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature”. *Nano Letters* 6 (1), 96-100 (2006).
- [4] H. Postma, *et al.*, “Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room temperature”. *Science* 293 (5527), 76 (2001).
- [5] A. Javey Guo, *et al.*, “Ballistic Carbon Nanotube Transistors”. *Nature* 424 (6949), 654-657 (2003.)
- [6] Y. Wang, *et al.*, “A Review of Carbon Nanotubes-Based Gas Sensors”. *Journal of Sensors* 2009 (2009), Article ID 493904
- [7] R. Haddon. *et al.*, “Bone Cell Proliferation on Carbon Nanotubes”. *Nano Letters* 6 (3), 562-567 (2006).
- [8] B. Sitharaman, *et al.*, “In vivo biocompatibility of ultra-short single-walled carbon nanotube/biodegradable polymer nanocomposites for bone tissue engineering”. *Bone* 43 (2), 362-370 (2008).
- [9] A. Souza Filho, *et al.*, “Functionalization of carbon nanotubes”. *Quím. Nova* vol.30 no.7 (2007).
- [10] X. Wang, *et al.*, “Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Carbon Nanotubes on Clean Substrates”. *Nano Letters* 9 (9), 3137-3141 (2009).
- [11] L. Ladeira, *et al.*, “Processo de síntese contínua e em larga escala de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento e produtos nanoestruturados”, Patente Brasileiro, INPI 014080002727.
- [12] M. Monthieux, *et al.*, “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?”. *Carbon* 44, 1621 (2006).
- [13] S. Iijima, *et al.*, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”. *Nature* 363, 603-5 (1993).
- [14] D. S. Bethune, *et al.*, “Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”. *Nature* 363, 605-7 (1993).

- [15] L. Yang, *et al.*, “Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.*, *Phys. Rev. Lett.* 85, 154-157 (2000).
- [16] S. B. Cronin, *et al.*, “Measuring the Uniaxial Strain of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes: Resonance Raman Spectra of Atomic-Force-Microscope Modified Single-Wall Nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* 93, 167401 (2004).
- [17] R. B. Capaz, *et al.*, “Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes”. *Physica Status Solidi B* 241(14), 3352-3359 (2004).
- [18] S. B. Cronin, *et al.*, “Resonant Raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain”. *Phys. Rev. B*, 72, 035425 (2005).
- [19] S. J. Papadakis, *et al.*, “Resonant Oscillators with Carbon-Nanotube Torsion Springs”. *Phys. Rev. Lett.* 93(14), 146101 (2004).
- [20] A. M. Fennimore, *et al.*, *Nature(London)* 424, 408-410 (2003).
- [21] Y. N. Gartstein, *et al.*, “Mechanical and electromechanical coupling in carbon nanotube distortions”. *Phys. Rev. B* 63, 1507 (2003).
- [22] H. Liang, *et al.*, “Axial-Strain-Induced Torsion in Single-Walled Carbon Nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* 96, 165501 (2006).
- [23] A. Geim, *et al.*, “The rise of graphene”. *Nature Materials* 6 (3), 183-191 (2007).
- [24] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”. Editora John Wiley & Sons, 7ª Edição (1996).
- [25] G. Samsonidze, “Photophysics of Carbon Nanotubes”. Tese de doutorado submetido ao M.I.T. (2007).
- [26] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. “Physical properties of carbon nanotubes”. Imperial College Press (1998).
- [27] E. Barros, *et al.*, “Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes”. *Physics Reports* 431, 261 (2006).
- [28] G. Samsonidze, *et al.*, “The concept of cutting lines in carbon nanotube science”. *J. Nanosci. Nanotech.* 3, 431 (2003).
- [29] B. Stojetz, *et al.*, “Effect of band structure on quantum interference in multiwall carbon nanotubes”. *Phys. Rev. Lett.* 94, 186802 (2005).
- [30] N. Ashcroft, *et al.*, “Solid State Physics”. Harcourt College Publishers (1976).
- [31] J. Slater, *et al.*, “Simplified lcao method for the periodic potential problem”. *Phys. Rev.* 94, 1498 (1954).
- [32] G. Seifert, *et al.*, “Lcao- $\alpha$  calculations of transition metal clusters”. *Phys. Stat. Sol. B* 127, 573 (1985).

- [33] G. Painter, *et al.*, “Electronic band structure and optical properties of graphite from a variational approach”. *Phys. Rev. B* 1, 4747 (1970).
- [34] A. Rao, *et al.*, “Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes”. *Science* 275, 187 (1997).
- [35] S. Bachilo, *et al.*, “Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science* 298, 2361 (2002).
- [36] R. Weisman, *et al.*, “Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: an empirical katura plot”. *Nano Lett.* 3, 1235 (2003).
- [37] H. Monkhorst, *et al.*, “Special points for brillouin-zone integrations”. *Phys. Rev. B*, 13, 5188 (1976).
- [38] J. Jiang, *et al.*, “Exciton-photon, exciton-phonon matrix elements, and resonant Raman intensity of single-wall carbon nanotubes”. *Phys. Rev. B* 75, 035405 (2007).
- [39] A. Jorio, *et al.*, “Resonance raman spectroscopy (n,m) dependent effects in small diameter singlewalled carbon nanotubes”. *Phys. Rev. B* 71, 075401 (2005).
- [40] S. Reich, *et al.*, “Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B* 66, 035412 (2002).
- [41] D. Porezag, *et al.*, “Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory: application to carbon”. *Phys. Rev. B* 51, 12947 (1995).
- [42] D. Zhang, *et al.*, “Elasticity of Ideal Single-Walled Carbon Nanotubes via Symmetry-Adapted Tight-Binding Objective Modeling” *APL* 93, 031919 (2008).
- [43] E. Ertekin, *et al.*, “Ideal torsional strengths and stiffnesses of carbon nanotubes”. *Phys. Rev. B* 72, 045425 (2005).
- [44] A. Viet, *et al.*, “Lattice Instability in Metallic Carbon Nanotubes”. *J. Phys. Soc. Jpn.* 63, 3036 (1994).
- [45] S. Chou, *et al.*, “Finite length effects in DNA-wrapped carbon nanotubes”. *Chem. Phys. Lett.* 443, 328 (2007).
- [46] L. Landau, *et al.*, “Theory of Elasticity”. Third Edition, Perfamon Press (1986).
- [47] M. Damnjanovic, *et al.*, “Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes”. *Phys. Rev. B* 60, 2728 (1999).
- [48] D. Vercosa, *et al.*, “Torsional Instability of Chiral Carbon Nanotubes”. *Phys. Rev. B* 81, 165430 (2010).
- [49] K. Kato, *et al.*, “Twisting Effects on Carbon Nanotubes: A First-Principles Study with Helical Symmetry Operations”. *J. Phys.* 302, 012007 (2011).
- [50] D. Zhang, *et al.*, “Helical BN and ZnO nanotubes with intrinsic twisting: An objective molecular dynamics study”. *Phys. Rev. B* 84, 115431 (2011).