



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

PALOMA VIEIRA DA SILVA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE
CARBONO NÃO CONVENCIONAIS**

FORTALEZA

2020

PALOMA VIEIRA DA SILVA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO
NÃO CONVENCIONAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.

FORTALEZA
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S582p Silva, Paloma Vieira da.
Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono não convencionais / Paloma Vieira da Silva. – 2020.
160 f. : il.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.
Coorientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.
1. Nanotubos de carbono. 2. Estrutura de bandas eletrônicas. 3. Campo elétrico. 4. Modulação de gap. 5. Interações de van der Waals. I. Título.

CDD 530

PALOMA VIEIRA DA SILVA

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO
NÃO CONVENCIONAIS

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em 29/10/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Vincent Meunier
Rensselaer Polytechnic Institute (RPI)

Prof. Eduardo Cruz Silva
GlobalFoundries Inc (GF)

Prof. Jordan Del Nero
Universidade Federal do Pará (UFPA)

Prof. Andrey Chaves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Antônio Gomes de Souza Filho (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Eduardo Costa Girão (Orientador)
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

AGRADECIMENTOS

À minha mãe e irmã pelo amor e apoio incondicional em todos os momentos. Agradeço também à Anedite e Thaiane, por terem me recebido tão bem na sua família e por todo o suporte. Um agradecimento especial à minha querida esposa Thainá, pelo amor, companheirismo e incentivo em todas as etapas. O apoio de vocês foi fundamental para o meu desenvolvimento pessoal e acadêmico.

Ao meu orientador, Professor Dr. Eduardo Costa Girão, pela confiança, paciência e dedicação, que foram fundamentais para o meu amadurecimento acadêmico e realização dessa tese. Obrigada também pela tranquilidade, apoio e incentivos nos momentos difíceis.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, pela oportunidade, apoio e sua constante colaboração nos trabalhos.

Ao Professor Dr. Vincent Meunier, pela colaboração e dedicação dispensada aos meus trabalhos.

Um agradecimento especial à Professora Dra. Aldilene Saraiva-Souza, que me acolheu tão bem desde o nosso primeiro contato e por quem tenho muito carinho. Muito obrigada por todos os ensinamentos, discussões, aconselhamentos e amizade.

Ao grupo de pesquisa de Nanofísica Computational (GNC) liderado pelo Professor Girão.

Aos meus amigos Nathália e Fabrício, por toda a ajuda e os momentos de lazer durante esta etapa. Vocês tornaram mais leve o período que estive longe da minha família.

Agradeço ao Wellington, à Marya e ao Juan pela companhia e momentos de descontração.

Aos meus amigos: Raquel, Helaíne, Valber, Dilson, Luis Miguel, Julienne, Érica, José Ferreira (Ferreirinha), Dayvison, Ludyane, Ivonilde e Anderson.

Aos professores do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC).

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

Ao Centro de Apoio de Auto Desempenho (CENPAD-UFC), pelo suporte computacional.

Ao Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí (UFPI), pelo ambiente físico cedido para os estudos.

Ao Laboratório de Simulação Computacional Cajuína (LSCC) da Universidade Fe-

deral do Piauí (UFPI), pelo suporte computational.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao programa PROCAD 2013/CAPES, pela ajuda de custo.

RESUMO

Nesta tese, foram estudadas as propriedades estruturais e eletrônicas de um conjunto de nanotubos de carbono não convencionais por meio de simulações computacionais. Os cálculos desenvolvidos foram baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), conforme implementada no pacote SIESTA. Uma classe desse nanotubos foi obtida a partir do enrolamento de folhas de fulerenos fragmentados, os quais foram chamados de C60NTs. Foi mostrado que os NTs apresentam comportamento eletrônico semelhante aos seus correspondentes sistemas 2D, ou seja, os NTs derivados da folha do tipo 1 (tipo 2) são sempre metálicos (semicondutores). Esse comportamento foi racionalizado em termo do método *zone folding*. Foi investigada também a influência de um campo elétrico transversal sobre as propriedades dos C60NTs, observando-se que todas as famílias de NTs sofrem deformação radial, mas esta é significativamente mais forte para tubos largos. Em relação ao comportamento eletrônico, enquanto os C60NT1s mantêm o caráter metálico da folha do tipo 1, os C60NT2s sofrem uma transição de fase semicondutor-metal para determinados valores de campo elétrico dependendo do diâmetro. A segunda classe de NTs estudados foram os nanotubos de α -grafino. Inicialmente, foram investigadas as propriedades dos nanotubos de α -grafino de parede dupla (α -DWGNTs) com quiralidade *zig-zag*. Foi demonstrado que as interações de vdW entre as camadas influenciam de forma decisiva a estabilidade dessas nanoestruturas. Em relação às propriedades eletrônicas, essas interações reduzem suavemente o valor do *gap* de energia e hibridizam os estados de ambos os tubos. Como consequência, os α -DWGNTs apresentam conjuntos específicos de singularidades de *van Hove*, especialmente nos estados de fronteira. Em seguida, foi estudado o colapso dos NTs de α -grafino de parede simples (α -SWGNTs) (n, n) . Foi determinado o diâmetro limite (≥ 23 Å) para o qual o α -SWGNT colapsado é energeticamente mais estável que o correspondente tubo circular. Os resultados mostram que os α -SWGNTs colapsados sofrem uma transição de metal para semicondutor quando o diâmetro é ≥ 19 Å, com valores do *gap* que dependem da configuração de empilhamento entre as paredes. Além do estudo sobre NTs, foram estudados três sistemas 2D de carbono construídos a partir de um bloco básico tipo molécula de acetileno. Em todas essas estruturas, chamadas de tripentafenos (TPHs), ocorre o mecanismo de ressonância que é responsável pela distribuição dos comprimentos das ligações. Todos os TPHs são metálicos, podendo atuar como bons injetores de elétrons. Para estas estruturas de TPHs, foram calculadas as bandas de energia aproximadas dos correspondentes NTs por meio do método ZF. Os resultados encontrados para os C60NTs, α -DWGNTs, α -SWGNTs colapsados e os TPHs apresentam uma série de propriedades que podem tornar possível o seu uso futuro em nanodispositivos eletrônicos.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono; Estrutura de bandas eletrônicas; Campo elétrico; Modulação de *gap*; Interações de van der Waals.

ABSTRACT

In this thesis, the structural and electronic properties of a set of nonconventional carbon nanotubes were studied through computational simulations. The calculations are based on Density Functional Theory (DFT) as implemented in the SIESTA package. A class of these nanotubes, called C60NTs, were built from fullerene-based sheets rolled-up along different directions. It was shown that their electronic properties closely follow those of their 2D counterparts, namely, tubes derived from type 1 (type 2) sheet are always metallic (semiconducting). These results are rationalized in terms of a zone folding approach. The influence of a transversal electric field on the properties of C60NTs was also investigated. It was observed that all families of NTs undergo radial deformation, but this is significantly stronger for large tubes. Regarding the electronic behavior, while the C60NT1s maintain the metallic character of the type 1 sheet, the C60NT2s undergo a transition from semiconductor to metal for certain values of the electric field depending on the diameter. The second class of studied NTs were α -graphyne nanotubes. Initially, the properties of double-walled α -graphyne nanotubes (α -DWGNTs) with zig-zag chirality were investigated. It has been demonstrated that van der Waals interactions between layers significantly influence the stability of these nanostructures. Regarding the electronic properties, these interactions slightly reduce the band gap and hybridize the states of both tubes. As a consequence, the α -DWGNTs present specific sets of van Hove singularities, specially for the frontier states. Then, it was studied the radial deformation and collapse in single-walled α -graphyne nanotubes (α -SWGNTs) (n, n) . The results show that the collapsed α -SWGNTs undergo a transition from metal to semiconductor when the diameter is $\geq 19 \text{ \AA}$, with band gap depending on the stacking configuration. In addition to the investigation of nanotubes, three 2D carbon systems constructed out of acepentalene building blocks were studied. In all these structures, called tripentaphenes (TPHs), there is a resonance mechanism which accounts for the distribution of bond lengths. All TPHs are metallic and can act as good electron injectors. For these TPHs structures, the approximate energy bands of the corresponding NTs were calculated using the ZF method. The results found for C60NTs, α -DWGNTs, collapsed α -SWGNTs and TPHs present a series of properties that can enable their future use in electronic nanodevices.

Keywords: Carbon Nanotubes; Electronic bands structures; Electric field; Gap modulation; Van der Waals interactions.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Número de átomos, de células unitárias da folha (\mathcal{N}) e os diâmetros (em Å) antes ($d_{inicial}$) e depois (d_{relax}) do relaxamento para os C60NT1s [34].	68
Tabela 2 – Número de átomos, de células unitárias da folha (\mathcal{N}) e os diâmetros (em Å) antes ($d_{inicial}$) e depois (d_{relax}) do relaxamento para os C60NT2s [34].	69
Tabela 3 – Diâmetro médio dos nanotubos interno e externo e distância mínima entre as paredes dos α -DWGNTs em Å. Os valores entre parênteses são os diâmetros dos correspondentes SWGNTs isolados.	91
Tabela 4 – Energia de formação por átomo E_{form} (meV/átomo) dos α -DWGNTs para os casos vdW- <i>OFF</i> e vdW- <i>ON</i>	93
Tabela 5 – Valores do <i>gap</i> de energia para os α -SWGNTs do tipo $(n, 0)$	94
Tabela 6 – Valores do <i>gap</i> para os DWGNTs nos casos vdW- <i>OFF</i> e vdW- <i>ON</i> e para os seus correspondentes SWGNTs.	95
Tabela 7 – Valores do parâmetro de rede (a), da distância entre as camadas (d_c), do desvio em relação à configuração AA (δ) e da energia de coesão por átomo (E_c) para as estruturas de bicamada de α -grafino AA, AB, Ab e ab.	108
Tabela 8 – Configurações de empilhamento entre as camadas e parâmetros geométricos para os α -SWGNTs colapsados.	111
Tabela 9 – Valores do <i>gap</i> de energia para os SWGNTs (5, 5), (6, 6), (7, 7) e (8, 8) nos diferentes modos de empilhamento.	119
Tabela 10 – Parâmetro de rede a (em Å) e densidade superficial atômica ρ (em átomos/Å ²) para o α -, β -, σ -, C57-, C65-TPHs e outras estruturas 2D de carbono [35]. . .	126
Tabela 11 – Energia coesiva por átomo E_c (em eV/átomo) e parâmetro de rede (em Å) para diferentes estruturas 2D de carbono [35].	132

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – (a) Representação esquemática da célula unitária do SWCNT (8, 4) projetada sobre a estrutura atômica do grafeno, mostrando os vetores primitivos da rede ($\vec{a}_1; \vec{a}_2$) e os vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}) do nanotubo. (b)-(d) estrutura atômica dos três tipos de CNTs: *quiral* (8, 4), *zig-zag* (8, 0) e *armchair* (8, 8), respectivamente. 28
- Figura 2 – (a) Primeira BZ do grafeno mostrando os pontos de alta simetria Γ , K e M. Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. (b) Bandas de valência e condução do grafeno sobre toda a BZ. Adaptado de [43]. 29
- Figura 3 – (a) Linhas de corte sobre a BZ do grafeno para os SWCNTs (5, 5), (9, 0) e (10, 0). (b) Condição para que uma linha de corte passe no ponto K da BZ do grafeno. 31
- Figura 4 – Estrutura de bandas eletrônicas para os SWCNTs (5, 5), (9, 0), (8, 2) e (10, 0), respectivamente, obtidas através do método *zone folding* aplicado aos resultados calculados via método *tight binding*. O parâmetro de *hopping* de primeiros vizinhos é $\gamma_0 = 2,9$ eV e a energia de Fermi localizada em 0 eV. Adaptado de [47]. 32
- Figura 5 – (a) Representação da rede direta do grafeno e seus os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$). O losango vermelho representa a célula unitária com os átomos nas subredes A e B. O comprimento da ligação $C - C$ é dado por a_{cc} . (b) Representação do grupo de simetria $p6mm$ do grafeno. 33
- Figura 6 – Representação da rede recíproca do grafeno, mostrando os vetores da rede \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ , K e M. O hexágono verde é a primeira BZ. 34
- Figura 7 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno ao longo das direções de alta simetria na primeira BZ. No canto superior direito tem-se uma ampliação da região indicada pelo quadrado. Adaptado de [49]. (b) Bandas de valência e condução do grafeno sobre toda a BZ. Adaptado de [43]. 35
- Figura 8 – Representação esquemática da fragmentação da molécula de fulereno C_{60} induzida por exposição a hidrogênio em condições elevadas de temperatura e pressão. (a) fulereno C_{60} , (b) primeira fragmentação do C_{60} , (c) molécula de PAH plana com 60 átomos, (d) PAHs produzidos pela fragmentação do fulereno. Adaptado de [33]. 37

Figura 9 – (a) Primeira fragmentação do C_{60} , (b) moléculas A e B de PAHs produzidas pela fragmentação do fulereno, respectivamente. (c) pontos de conexão α e β das moléculas A e B para produzir as diferentes nanoestruturas. Adaptado de [32].	38
Figura 10 –Estruturas atômicas das nanofitas (a) GNR- <i>l</i> -AB, (b) GNR- <i>l</i> -BB, (c) GNR- <i>t</i> -AB, (d) GNR- <i>t</i> -BA, (e) GNR- <i>o</i> -AA, (f) GNR- <i>o</i> -AB. Adaptado de [32].	39
Figura 11 –Estruturas eletrônicas das nanofitas (a) GNR- <i>l</i> -AB, (b) GNR- <i>l</i> -BB, (c) GNR- <i>t</i> -AB, (d) GNR- <i>t</i> -BA, (e) GNR- <i>o</i> -AA, (f) GNR- <i>o</i> -AB. Adaptado de [32].	40
Figura 12 –(a) Esquema da estrutura atômica das sistemas 2D baseados em fulerenos fragmentados. (a) folha-1, (b) folha-2 e (c) folha-3. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os respectivos vetores primitivos da rede.	41
Figura 13 –(a) Estrutura de bandas eletrônicas para os sistemas 2D baseados em fulerenos fragmentados ao longo das linhas de alta simetria na BZ. (a) folha-1, (b) folha-2 e (c) folha-3. Na parte superior de cada estrutura de bandas é representada a BZ do sistema indicando os pontos de alta simetria.	41
Figura 14 –Esquema da estrutura atômica do grafidieno (GY-2) e dos grafinos do tipo α -GY, β -GY e γ -GY.	42
Figura 15 –Estrutura de bandas eletrônicas do (a) grafidieno (GY-2) calculada via aproximação LDA (linhas azul pontilhadas) e GW (linhas vermelhas sólidas). Adaptado de [22]. (b) Estrutura de bandas eletrônicas do γ -GY calculada via aproximação GGA (linhas pretas sólidas) e HSE06 (círculos vermelho abertos). Adaptado de [60].	43
Figura 16 –(a-d) Estruturas de bandas e DOS para os sistemas α -GY e β -GY, respectivamente. (e-f) Cone de Dirac formado pelas bandas de valência e condução próximo ao ponto de Dirac em K e entre Γ e M para o α -GY e β -GY, respectivamente. Adaptado de [23].	44
Figura 17 –(a) Representação da estrutura atômica do grafidieno e dos vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Exemplos do vetor quirais \vec{C}_h para os GDNTs <i>armchair</i> (3, 0) e <i>zig-zag</i> (2, 2). (b) Valor do <i>gap</i> de energia como uma função do diâmetro para os GDNTs <i>armchair</i> e <i>zig-zag</i> . Adaptado de [27].	45
Figura 18 –(a) Representação da estrutura atômica do α -GY, mostrando os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A direção dos vetores quirais \vec{C}_h para os α -GNTs <i>armchair</i> e <i>zig-zag</i> é ilustrada. (b) Valor do <i>gap</i> de energia como uma função do tamanho n para α -GNTs <i>armchair</i> e <i>zig-zag</i> . Adaptado de [30]. (c) Estrutura de bandas eletrônicas para os α -SWGNTs do tipo <i>armchair</i> com tamanho n variando de 2 a 8.	46

Figura 19 –(a)-(b) Representação da estrutura atômica do β -GY e do γ -GY, respectivamente, mostrando os seus vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A direção do vetor quiral \vec{C}_h para os NTs <i>armchair</i> e <i>zig-zag</i> é ilustrada em ambos os sistemas. (b) Variação do <i>gap</i> de energia como uma função do tamanho n do NT para essas nanoestruturas. Adaptado de [31].	47
Figura 20 –Representação gráfica dos trabalhos desenvolvidos nesta tese.	48
Figura 21 –Estrutura atômica da (a) folha-1 e (d) folha-2 mostrando os vetores primitivos da rede ($\vec{a}_1; \vec{a}_2$). \vec{C}_h e \vec{T} são os vetores quiral e translacional do nanotubo, respectivamente. (b)-(c) Estruturas atômicas do C60NT1(3,3) e C60NT1(3,0). (e)-(f) Estruturas atômicas do C60NT2(3,3) e C60NT2(3,0). Os átomos de carbono e hidrogênio são indicados pelas cores cinza escuro e branco, respectivamente [34].	65
Figura 22 –Estruturas atômicas dos nanotubos aquirais (a) C60NT1s e (b) C60NT2s para $n = 2$ e 5.	68
Figura 23 –Energia coesiva por átomo (E_c) como uma função do diâmetro para os nanotubos (a) C60NT1s, (b) C60NT2s, e (c) CNTs, respectivamente. (d) Correspondente energia de curvatura por átomo (E_{curv}) em função do diâmetro para os nanotubos C60NTs e CNTs. Adaptado de [34].	70
Figura 24 –Vistas das seções transversais dos C60NT2s (a) (0,3), (b) (3,0) e (c) (3,3). Observe que os átomos de carbono nas bordas dos poros (saturados com hidrogênio) se afastam um pouco da superfície cilíndrica perfeita [34].	71
Figura 25 –Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT1s obtidas por cálculo direto via DFT. O nível de Fermi é denotado por E_F [34].	73
Figura 26 –Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT1s obtidas a partir do método <i>zone folding</i> . O nível de Fermi é denotado por E_F [34].	74
Figura 27 –(a) Bandas de valência e condução sobre toda a BZ para a folha-1. (b) Correspondente estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria. (c) Ilustração das projeções das bandas de valência e condução que atravessam o E_F sobre a BZ da folha-1 e das linhas de corte para os C60NT1s (2, 0), (5, 0), (2, 2) e (5, 5) [34].	75
Figura 28 –(a) Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT1s (a) (4, 0) e (b) (4, 4) submetidos aos campos elétricos de 0, 4 V/Å, 1, 2 V/Å e 1, 6 V/Å, respectivamente. A DOS para os casos sem e com campo elétrico (0, 4 V/Å e 1, 2 V/Å) dos C60NT1s (c) (4, 0) e (d) (4, 4). O E_F é representado pela linha verde tracejada.	77

Figura 29 –(a) Curva de deformação para os C60NT1s (4, 0) e (4, 4) como uma função do campo elétrico. No canto inferior direito tem-se uma ilustração dos parâmetros a , b e d de deformação radial. (b) Representação da diferença de carga para os tubos (4, 0) e (4, 4) submetidos ao campo elétrico de 0,4 V/Å. As regiões de acúmulo e deficiência de elétrons são representadas nas cores amarela(-) e azul(+), respectivamente. A seta indica a direção da aplicação do campo elétrico. <i>Isovalue</i> de 0,008 $e\text{Å}^{-3}$ foi usado. Adaptado de [34].	78
Figura 30 –(a)-(b) Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT2s (0, 2) e (0, 5), respectivamente. (c)-(d) Correspondente densidade de estados projetada sobre os átomos localizados na região longitudinal (linha vermelha sólida) e transversal (linha azul tracejada) em relação ao eixo do NT. A DOS total é representada pela linha preta tracejada. (e)-(h) Densidade de estados local (LDOS) para o nível <i>flat</i> (em $E = -0,71$ eV e $E = -0,92$ eV para os tubos (0, 2) e (0, 5), respectivamente) e o VBM dos correspondentes NTs. <i>Isovalue</i> de 0,002 $e\text{Å}^{-3}$ foi usado. Uma representação das regiões longitudinal e transversal é mostrada na parte superior [34].	80
Figura 31 –Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT2s($n, 0$) obtidas por cálculo direto via DFT. O nível de Fermi é denotado por E_F	81
Figura 32 –Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT2s(n, n) obtidas por cálculo direto via DFT.	81
Figura 33 –(a) Bandas de valência e condução sobre toda a BZ para a folha-2. (b) Correspondente estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria. (c) Ilustração da BZ da folha-2 e das linhas de corte para os C60NT2s (0, 2), (0, 5), (2, 0), (5, 0), (2, 2) e (5, 5) [34].	82
Figura 34 –Estruturas de bandas eletrônicas para os C60NT2s (a) (0, 2), (b) (0, 5), (c) (2, 0), (d) (5, 0), (e) (2, 2), (f) (5, 5) obtidas via método <i>zone folding</i> [34].	83
Figura 35 –Bandas de valência e condução para os C60NT2s (a) (0, 3) e (c) (3, 3) na ausência de campo elétrico (linhas vermelhas contínuas) e sob um campo elétrico de 0,2 V/Å (linhas azuis tracejadas). Módulo ao quadrado da função de onda para os estados CBM e VBM para os C60NT2s (b) (0, 3) e (d) (3, 3). <i>Isovalue</i> de 0,08 $e\text{Å}^{-3}$ foi usado [34].	85
Figura 36 – <i>Gap</i> de energia em função da intensidade do campo elétrico para os C60NT2s (0, 3) (linha azul com círculos), (3, 0) (linha vermelha com quadrados) e (3, 3) (linha verde com triângulos) [34].	86

Figura 37 –Vistas das seções transversais das estruturas otimizadas dos α -DWGNTs (a)-(d) $(3, 0)@(6, 0)$, $(3, 0)@(7, 0)$, $(4, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$ sem interação de vdW, respectivamente. (e)-(h) O mesmo obtido com interação de vdW.	90
Figura 38 –Vistas das seções transversais das estruturas otimizadas com interação de vdW para os nanotubos de carbono de parede dupla $(9, 0)@(20, 0)$ e $(11, 0)@(23, 0)$ que possuem diâmetros análogos aos α -DWGNTs $(3, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$, respectivamente.	92
Figura 39 –Estrutura de bandas eletrônicas para os α -SWGNTs $(n, 0)$ com $n = 3, 4, 6, 7$ e 8. O nível de Fermi é denotado por E_F	94
Figura 40 –Estrutura de bandas eletrônicas para os DWGNTs estudados nos casos vdW- <i>OFF</i> (linhas pretas sólidas) e vdW- <i>ON</i> (linhas vermelhas pontilhadas). O nível de Fermi é denotado por E_F	96
Figura 41 –Estrutura de bandas eletrônicas para os DWGNTs (a)-(d) $(3, 0)@(6, 0)$, $(3, 0)@(7, 0)$, $(4, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$, respectivamente, com interação de vdW (linhas pretas sólidas) e para seus correspondentes nanotubos interno (linhas verdes tracejadas) e externo (linhas vermelhas pontilhadas) isolados.	97
Figura 42 –(a) LDOS para o CBM e VBM do DWGNT $(3, 0)@(7, 0)$. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,00005 e\text{\AA}^{-3}$. (b) O mesmo para o DWGNT $(4, 0)@(8, 0)$, com <i>isovalue</i> de $0,00003 e\text{\AA}^{-3}$	98
Figura 43 –Densidade de estados projetada (PDOS) dos DWGNTs sobre os tubos interno (linhas vermelhas tracejadas) e externo (linhas verdes pontilhadas e tracejadas) juntamente com a densidade de estados total (linhas pretas contínuas) no caso vdW- <i>ON</i>	99
Figura 44 –(a) Vista superior da representação esquemática do dispositivo constituído de um SWCNT suspenso sobre um substrato para medidas eletromecânicas (relação deformação <i>versus</i> condutância). (b) Vista lateral da representação do experimento. A ponta do AFM é posicionada para empurrar o SWCNT em direção à região vazia, promovendo uma deformação θ em relação à posição de equilíbrio. (c) Condutância (G) do SWCNT como uma função da deformação θ . Adaptado de [116].	103
Figura 45 –(a) Vista lateral da representação esquemática do experimento onde o SWCNT é depositado sobre um substrato e empurrado em direção à ponta do AFM, sofrendo deformação radial. (b) Condutância (G) para tensões 0 V (linha cinza) e 2 V (linha preta) como uma função da força aplicada pela ponta. Adaptado de [117].	104

Figura 46 – Representação esquemática da transição estrutural na seção transversal do SWCNT em feixe quando submetido à pressão radial. (a) Seção transversal é circular sem pressão externa. Aplicando uma pressão radial, a seção transversal (b) dos NTs de diâmetro pequeno sofre uma transição para a forma oval e (c) dos NTs de diâmetro grande sofre uma transição para a forma hexagonal. (d) Para pressões elevadas, a seção transversal para ambos os tubos apresenta uma forma de amendoim (<i>peanut shape</i>) ou de cilindro mais achatado (<i>race-track shape</i>). Adaptado de [122].	105
Figura 47 – (a) Representação da seção transversal do SWCNT(8, 8) deformado por meio de compressão uniaxial mostrando uma região de bicamada e bordas com alta curvatura. (b)-(c) Energias totais por átomo (ϵ_T) para os SWCNTs <i>armchair</i> e <i>zig-zag</i> , respectivamente, nas configurações circular (linha com símbolos pretos) e colapsada (linha com símbolos brancos) como uma função do diâmetro do NT circular. Adaptado de [111].	106
Figura 48 – Estruturas de bandas para o SWCNT(30, 30) com seção transversal na forma (a) circular, (b) amendoim (<i>peanut shape</i>) e (c) cilindro achatado (<i>racetrack shape</i>). Adaptado de [101].	106
Figura 49 – (a) Representação da estrutura atômica do α -grafino de monocamada. O losango em preto representa a célula unitária, mostrando os quatro átomos não equivalentes como A, B, a e b. (b) Representação dos seis diferentes modos de empilhamento para o α -grafino de bicamada. Os átomos das camadas diferentes são coloridos em cores distintas. Adaptado de [102].	107
Figura 50 – (a)-(d) Representação esquemática do desvio δ para as configurações AA, Ab, AB e ab, respectivamente. O valor δ representa a menor distância (em Å) entre duas retas que atravessam perpendicularmente os átomos do tipo A nas duas camadas. As retas e os átomos do tipo A considerados para o cálculo do δ , são coloridos nas cores verde e vermelha, respectivamente. O valor de δ é 0 para o modo de empilhamento AA.	109
Figura 51 – (a) Representação esquemática da (I) região central de bicamada e da (II) região de borda para os NTs (4, 4) AA e (5, 5) Ab. (b) Estruturas atômicas dos NTs (4, 4) ab e (5, 5) AB.	112

Figura 52 – Energia coesiva por átomo (E_c) como uma função do diâmetro para os α -SWGNTs circulares e colapsados. Os valores da E_c para os tubos colapsados foram obtidos utilizando os dados relaxados, mas usando a nomenclatura da configuração inicial AA (linha verde sólida) e AB (linha vermelha tracejada). As correspondentes energias coesivas por átomo da estrutura α -grafino de monocamada e bicamada também são mostradas.	113
Figura 53 – Estruturas de bandas para os sistemas α -grafino de (a) monocamada e (b) bicamada AA, respectivamente. O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F	114
Figura 54 – Estruturas de bandas para os sistemas α -grafino de bicamada (a) AB, (b) Ab e (c) ab, respectivamente. O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F . (d) Ilustração da BZ para os sistemas ab e Ab, mostrando os pontos ao longo dos quais foram calculadas as bandas de energia.	114
Figura 55 – Estruturas de bandas para os α -SWGNTs (n, n) com $n = 3, 4, 5, 6$ e 7 . O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F . As bandas degeneradas são marcadas com um ponto vermelho.	115
Figura 56 – Estruturas de bandas nas configurações de empilhamento AA e ab para os SWGNTs (a) (3, 3) e (b) (4, 4), respectivamente. O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F	116
Figura 57 – (a) Estruturas de bandas nas configurações de empilhamento Ab e AB para o SWGNT (5, 5). LDOS para os tubos (b) (4, 4) AA entorno do E_F e (c) (5, 5) Ab para os estados VBM e CBM. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,0008 e\text{\AA}^{-3}$	117
Figura 58 – Representação em cores da redistribuição de carga de Mulliken para o SWGNT (5, 5) nas configurações Ab e AB em comparação ao caso circular. A diferença de carga máxima e mínima são representadas nas cores vermelho e azul, respectivamente.	118
Figura 59 – (a) Estruturas de bandas para os SWGNTs (6, 6), (7, 7) e (8, 8) nos seus diferentes modos de empilhamento.	119
Figura 60 – Representação em cores da redistribuição de carga de Mulliken para os SWGNTs (6, 6) e (7, 7) na configuração AB em comparação aos casos circulares. A diferença de carga máxima e mínima são representadas nas cores vermelho e azul, respectivamente.	120
Figura 61 – (a) Unidade básica TP que compõem os tripentafenos e representações das correspondentes estruturas atômicas dos TPHs (b) C65 [132], (c) C57 [133], (d) α -TPH, (e) β -TPH e (f) σ -TPH [35].	123

Figura 62 –(Painel superior) Representação do grupo de simetria $p6mm$ juntamente com as estruturas α -, β - e σ -TPH associadas a este grupo. (Painel inferior) Representação do grupo de simetria $p3m1$ ($p31m$) juntamente com a estrutura C65 (C57) associada a este grupo [35].	124
Figura 63 –Estrutura atômica e dimensões (em Å) para os poros do (a) α -TPH, (b) β -TPH e (c) σ -TPH. (d-f) Vistas laterais dos α -, β - e σ -TPH, respectivamente. Adaptado de [35].	125
Figura 64 –(a) Uma parte da estrutura do α -TPH mostrando os três átomos não equivalentes (indicados por setas vermelhas) e todos os três diferentes comprimentos de ligação (em Å). (b) As três possíveis formas de ressonância com as setas azuis curvas indicando o movimento dos elétrons π de uma estrutura para outra.	127
Figura 65 –(a) Estrutura atômica de uma molécula de acepentaleno mostrando os comprimentos das ligações $C - C$ (em Å) e (b) configuração de ligações simples e duplas para a molécula de acepentaleno. Adaptado de [35].	128
Figura 66 –(a) Uma parte da estrutura do β -TPH mostrando os três átomos não equivalentes (indicados por setas vermelhas) e todos os quatro diferentes comprimentos de ligação (em Å). (b) Densidade de carga para o β -TPH. <i>Isovalue</i> de 0,26 $e\text{Å}^{-3}$ foi usado. Adaptado de [35].	129
Figura 67 –As seis possíveis formas de ressonância para o β -TPH, onde as setas azuis curvas indicam o movimento dos elétrons π de uma estrutura para outra. Adaptado de [35].	129
Figura 68 –(a) Uma parte da estrutura do σ -TPH mostrando os três átomos não equivalentes (indicados por setas vermelhas) e todos os quatro diferentes comprimentos de ligação (em Å). (b) As três possíveis formas de ressonância com as setas azuis curvas indicando o movimento dos elétrons π de uma estrutura para outra. Adaptado de [35].	130
Figura 69 –(a) Vista lateral do β -TPH corrugado. (b) Uma parte da estrutura β -TPH corrugado mostrando todas as diferentes ligações que são indicadas como d_{11} , d'_{11} , d_{12} e d_{23} . As ligações mais curtas, intermediárias e mais longas de cada tipo são coloridas em vermelho, verde e preto, respectivamente. Adaptado de [35].	131
Figura 70 –Bandas de dispersão dos fônons para os sistemas α -, β - e σ -TPH. A estabilidade dinâmica é confirmada pela ausência de frequências negativas [35].	133

Figura 71 –(a) Estrutura de bandas e (b) DOS para o C65-TPH, respectivamente. (c)-(d) Bandas de fronteira (I e II) sobre toda a BZ (representação em superfície). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (e) Estrutura de bandas e (f) DOS para o C57-TPH, respectivamente. (g)-(h) Bandas de fronteira (I e II) sobre toda a BZ (representação em superfície).	134
Figura 72 –(a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o α -TPH, respectivamente. (c)-(d) Bandas de fronteira sobre toda a BZ (representação em superfície e mapa de cores). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (e) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,00006 e\text{\AA}^{-3}$. O E_F é representado pela linha verde tracejada [35].	135
Figura 73 –(a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o β -TPH, respectivamente. (c) Bandas de fronteira sobre toda a BZ (representação em superfície e mapa de cores). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (d) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,00004 e\text{\AA}^{-3}$ [35].	136
Figura 74 –(a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o β -TPH corrugado, respectivamente. (c) Ilustração da BZ e dos pontos de alta simetria. (d) Bandas de fronteira (marcadas como I e II) sobre toda a BZ (O E_F é representado pelo hexágono horizontal). (e) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,0008 e\text{\AA}^{-3}$ [35].	138
Figura 75 –(a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o σ -TPH, respectivamente. (c)-(e) Bandas de fronteira sobre toda a BZ (representação em superfície e mapa de cores). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (f) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,0003 e\text{\AA}^{-3}$ [35].	139
Figura 76 –LDOS para as bandas pouco dispersivas em aproximadamente -2,65 eV e 1,25 eV, respectivamente, no caso do σ -TPH. O <i>isovalue</i> para a superfície é $0,001 e\text{\AA}^{-3}$	140
Figura 77 –Estrutura de bandas para os nanotubos (n, n) e $(n, 0)$ de α -TPHs com n variando de 2 a 5 calculadas via método ZF. O nível de Fermi é denotado por E_F	141
Figura 78 –Estrutura de bandas para os nanotubos de β -TPHs (n, n) com n variando de 2 a 5 e $(n, 0)$ com $n = 3, 5, 7$ e 9 calculadas via método ZF.	142

Figura 79 –Estrutura de bandas para os nanotubos (n, n) e $(n, 0)$ de σ -TPHs com n variando de 2 a 5 calculadas via método ZF.	143
Figura 80 –O artigo <i>Structural and electronic properties of nanotubes constructed from fragmented fullerenes</i> foi capa do jornal <i>Carbon</i> para o volume 147.	159

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	Nanoestruturas de Carbono	25
2.2	Fulerenos	25
2.3	Nanotubos de Carbono	26
2.3.1	Propriedades Geométricas	27
2.3.2	Propriedades eletrônicas	28
2.4	Grafeno	32
2.4.1	Propriedades geométricas	32
2.4.2	Propriedades eletrônicas	34
2.5	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) gerados pela fragmentação do fulereno C_{60}	36
2.5.1	Nanoestruturas de carbono formadas de PAHs	37
2.5.2	Nanofitas	38
2.5.3	Nanoestruturas 2D	40
2.6	Grafinos	42
2.6.1	Propriedades geométricas	42
2.6.2	Propriedades eletrônicas	43
2.6.3	Nanotubos de grafinos de parede simples	44
2.7	Objetivo da tese	48
3	METODOLOGIA	49
3.1	O Hamiltoniano	49
3.2	A aproximação de Born-Oppennheimer	50
3.3	Teoria do Funcional da Densidade	51
3.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	51
3.3.2	Equações de Kohn-Sham	53
3.4	Termo de troca e correlação	55
3.4.1	Aproximação da Densidade Local (LDA)	55
3.4.2	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	56
3.5	Aproximação do Pseudopotencial	57
3.5.1	Pseudopotencial de Trouller-Martins	59
3.6	O código SIESTA	60

3.6.1	Funções de Base	60
3.6.2	Hamiltoniano Eletrônico	62
4	PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS CONSTRUÍDOS DE FRAGMENTOS DE MOLÉCULAS C_{60}	64
4.1	Estruturas geométricas	64
4.2	Detalhes computacionais	67
4.3	Propriedades estruturais e energéticas	67
4.4	Propriedades eletrônicas dos C60NT1s	73
4.4.1	Efeito do campo elétrico	76
4.5	Propriedades eletrônicas dos C60NT2s	79
4.5.1	Efeito do campo elétrico	84
4.6	Considerações dos resultados	87
5	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS α-GRAFINO DE PAREDE DUPLA (α-DWGNTS)	88
5.1	Detalhes computacionais	88
5.2	Estruturas e estabilidade energética	89
5.3	Propriedades eletrônicas	94
5.4	Considerações dos resultados	99
6	NANOTUBOS DE α-GRAFINO DE PAREDE SIMPLES: COLAPSO E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	101
6.1	Detalhes computacionais	101
6.2	Deformação radial de CNTs	102
6.3	Sistemas de bicamada de α -grafino: estrutura atômica e estabilidade energética	107
6.4	Estrutura e estabilidade energética dos α -SWGNTs colapsados	109
6.5	Sistemas de bicamada de α -grafino: estrutura de bandas eletrônicas	113
6.6	Propriedades eletrônicas dos α -SWGNTs	115
6.7	Considerações dos resultados	120
7	TRIPENTAFENOS: ALÓTROPOS METÁLICOS 2D DE CARBONO BASEADOS NA MOLÉCULA DE ACEPENTALENO	122
7.1	Detalhes computacionais	122
7.2	Estrutura e estabilidade dos tripentafenos	123
7.3	Propriedades eletrônicas	133
7.4	Nanotubos de Tripentafenos	140
7.5	Considerações dos resultados	144
8	CONCLUSÃO	145
9	PERSPECTIVAS FUTURAS	148

REFERÊNCIAS	149
APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES	158

1 INTRODUÇÃO

O carbono é considerado um dos elementos químicos mais versáteis do ponto de vista estrutural devido à sua capacidade de formar várias estruturas com diferentes dimensionalidades, tais como: fulerenos (0D), nanotubos (1D), grafeno (2D) e grafite (3D) [1]. Esta versatilidade está associada às diferentes hibridizações possíveis entre os orbitais de valência, sendo sp , sp^2 e sp^3 os principais tipos [2]. No entanto, dependendo dos detalhes estruturais dos sistemas, pode ocorrer uma combinação intermediária entre essas hibridizações, o que é chamado de hibridização do tipo sp^δ , com $\delta \neq 1, 2$ e 3 [2]. As propriedades desses nanomateriais de carbono são bastante interessantes, fazendo os mesmos desempenharem um papel importante na área de nanotecnologia [1].

Os fulerenos são moléculas constituídas de átomos de carbono organizados em hexágonos e pentágonos, formando uma estrutura análoga a uma esfera com fórmula química C_n , onde n representa a quantidade de átomos. Foi descoberto em 1985 por Kroto, Curl e Smalley, que observaram a ocorrência de uma molécula estável com 60 átomos de carbono em um experimento de evaporação de grafite [3]. Estas moléculas rapidamente incentivaram o interesse da comunidade científica no estudo de nanoestruturas à base de carbono [1]. Poucos anos depois foi reportada a observação de nanotubos de carbono [4, 5]. Embora evidências experimentais de possíveis estruturas de carbono com forma tubular tenham sido observadas desde 1889 [4], o verdadeiro marco da observação dos nanotubos de carbono é atribuído ao trabalho do Professor Iijima em 1991, que reportou a estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) [5].

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs, do inglês *Single-Walled Carbon Nanotubes*) foram descobertos em 1993 por Iijima e Bethune, que observaram independentemente a existência dos SWCNTs [6, 7]. A estrutura dos nanotubos de carbono pode ser representada como uma folha de grafeno enrolada em um cilindro de diâmetro nanométrico [8]. Estas nanoestruturas são consideradas cristais unidimensionais devido à grande razão entre comprimento e diâmetro [8]. A forma como a folha de grafeno é enrolada pode dar origem a nanotubos de carbono de diferentes quiralidades e diâmetros, representados pelos índices (n, m) . Os SWCNTs são classificados em três tipos: *armchair*, *zig-zag* e *quiral*. Os CNTs *armchair* possuem os índices n e m iguais e ângulo quiral θ de 30° , sendo representados pelos índices (n, n) , enquanto os nanotubos *zig-zag* possuem ângulo quiral θ de 0° , sendo representados por $(n, 0)$. Os nanotubos *quirais* apresentam ângulo θ variando entre 0° e 30° e são representados por (n, m) [8]. Os SWCNTs podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo da estrutura definida pelos índices (n, m) . Os SWCNTs *armchair* são previstos como

metálicos, enquanto os *zig-zag* são semicondutores com valor de *gap* de energia que depende do tamanho do NT, os quais são classificados em três famílias de acordo com o tamanho do *gap* [9, 10].

O grafeno tem sido bastante estudado devido às suas notáveis propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas [11–13]. No entanto, o grafeno possui um *gap* de energia nulo, apresentando um estado de condução ligado permanente. Dessa forma, pesquisas têm sido realizadas com o objetivo de modular as propriedades do grafeno para inseri-lo em nanodispositivos que visem controlar a corrente elétrica através de um circuito [14]. Uma estratégia bastante utilizada é modificar a estrutura atômica da camada por meio, por exemplo, de defeitos [15, 16], dopagem [17, 18] e cortes ao longo de uma direção cristalográfica [19, 20]. Esses estudos também tem incentivado a proposta teórica de diferentes estruturas à base de carbono por meio de simulações computacionais [21]. Dentre os alótropos propostos teoricamente, tem-se o grafidieno [22] e o grafino [23], os quais podem apresentar caráter semicondutor. Filmes de grafidieno com 1 μm de espessura foram sintetizados, os quais apresentaram excelentes características semicondutoras (condutividade $\approx 2,516 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$) à temperatura ambiente [24].

Grafidienos e grafinos são sistemas bidimensionais compostos por átomos com hibridizações sp e sp^2 . São conceitualmente obtidos pela introdução de unidades acetilênicas ($-C \equiv C-$) na rede do grafeno em diferentes proporções, resultando em poros com diferentes dimensões [25, 26]. As propriedades eletrônicas dos correspondentes nanotubos de parede simples têm sido bastante estudadas [27–31]. Por exemplo, todos os NTs de grafidienos apresentam comportamento semicondutor com valor de *gap* que diminui com o aumento do diâmetro [27]. No caso dos NTs de grafinos (SWGNTs, do inglês *Single-walled carbon nanotubes*), a relação *gap* \times diâmetro é mais sofisticada e depende da posição das cadeias acetilênicas introduzidas na estrutura 2D. Por exemplo, os nanotubos de α -grafino possuem um comportamento análogo aos SWCNTs, ou seja, todos os NTs *armchair*(n, n) são metálicos e os *zig-zag*($n, 0$) são classificados em três famílias de nanotubos semicondutores [29, 30].

Ainda com a motivação de se modular as propriedades de nanocarbonos em duas dimensões, recentemente três sistemas bidimensionais hipotéticos foram estudados por meio de simulações computacionais [32]. Essas estruturas são conceitualmente construídas a partir de blocos tipo moléculas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, do inglês *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*), as quais podem ser obtidas experimentalmente pela fragmentação do fulereno C_{60} [33]. Essas folhas de fulerenos fragmentado podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor, dependendo dos detalhes da concatenação das moléculas de PAHs.

Nesta tese é proposto um estudo teórico das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono não convencionais, ou seja, estruturas que não têm o grafeno como base. Especificamente, o estudo envolve os NTs construídos a partir das folhas de fulerenos fragmen-

tados, chamados nessa tese de C60NTs [34], e NTs de α -grafino. O texto está organizado da seguinte forma:

No capítulo 2, é apresentada uma revisão bibliográfica discutindo as propriedades físicas das principais nanoestruturas de carbono com diferentes dimensionalidades. Em seguida, são apresentados alguns nanocarbonos bidimensionais semicondutores recentemente propostos, alguns dos quais já foram sintetizados. Depois é apresentada a fragmentação do fulereno C_{60} em moléculas de PAHs, as quais motivaram a proposta de folhas de fulerenos fragmentados. E para finalizar o capítulo, serão apresentadas as estruturas de grafidino, grafinos e seus correspondentes nanotubos de parede simples.

No capítulo 3, é apresentada a metodologia utilizada para o cálculo das propriedades eletrônicas dos nanotubos propostos utilizando a DFT.

No capítulo 4, são discutidas as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos aquirais construídos a partir das folhas de fulerenos fragmentados [34]. Além disso, será apresentada a influência da aplicação de um campo elétrico transversal sobre estes tubos.

No capítulo 5, é apresentado o estudo de um conjunto de nanotubos de α -grafino de parede dupla com quiralidade do tipo *zig-zag*. Neste capítulo é investigada a influência das interações de van der Waals entre os tubos interno e externo do α -DWGNT sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas.

No capítulo 6, é investigado o diâmetro limite para o colapso dos NTs de α -grafino de parede simples com quiralidade do tipo *armchair*. Além disso, neste capítulo é estudado como o colapso influencia as propriedades eletrônicas.

No capítulo 7, são estudados as propriedades estruturais e eletrônicas de três nanocarbonos em duas dimensões que são conceitualmente construídos a partir de moléculas de acepentaleno dehidrogenadas [35]. Será mostrado que nessas estruturas ocorre o mecanismo de ressonância que é responsável pela distribuição dos comprimentos de ligação. São discutidas também as propriedades eletrônicas de nanotubos tendo essas membranas como estrutura base.

Por fim, nos capítulos 8 e 9, são mostradas as principais conclusões e perspectivas futuras dos trabalhos desenvolvidos, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanoestruturas de Carbono

Em seu estado fundamental, o átomo de carbono possui dois elétrons de caroço ($1s^2$) fortemente ligados ao núcleo e quatro elétrons de valência ($2s^2 2p^2$). Estes últimos são responsáveis por formar ligações químicas em diversas configurações [2]. Isto ocorre devido à pequena diferença de energia entre os níveis $2s$ e $2p$, a qual permite uma combinação desses orbitais, resultando em estados híbridos [36]. Esta combinação é chamada de hibridização. Uma vez que a hibridização do átomo de carbono envolve apenas orbitais s e p , tem-se três principais tipos: sp , sp^2 e sp^3 [8].

Devido às suas diferentes hibridizações, o átomo de carbono pode formar várias estruturas com diferentes dimensionalidades, tais como: moléculas de fulereno (0D), nanotubos e nanofitas (1D), grafeno (2D) e grafite (3D) [1, 2]. Esses diversos nanomateriais apresentam propriedades físicas e químicas interessantes, que fazem as nanoestruturas à base de carbono desempenharem um papel importante no campo da nanotecnologia [1]. Neste capítulo, será feita uma revisão bibliográfica abordando inicialmente as moléculas de fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno. Em seguida, serão apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas de nanoestruturas baseadas em fulerenos C_{60} fragmentados, as quais foram propostas recentemente. Para finalizar o capítulo, serão discutidas as propriedades de algumas estruturas de grafinos em duas dimensões e seus correspondentes nanotubos.

2.2 Fulerenos

Os fulerenos são moléculas formadas exclusivamente por átomos de carbono, organizados em hexágonos e pentágonos, formando uma estrutura semelhante a uma esfera [2]. Estas moléculas são representadas pela fórmula C_n , onde n indica o número de átomos de carbono na estrutura. Foram descobertos em 1985 a partir de uma análise via espectrometria de massa da evaporação de grafite por irradiação a laser, onde observaram a presença de moléculas estáveis contendo 60 átomos de carbono [3]. O arranjo desses átomos consiste de 20 hexágonos e de 12 pentágonos, com átomos de carbono nos vértices, possuindo forma semelhante a uma bola de futebol [2].

O nome fulereno é uma homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller, pela semelhança da estrutura dessas moléculas C_n com suas cúpulas geodésicas [2]. Dessa forma, o fulereno C_{60} foi batizado como *buckminsterfullerene*, sendo a primeira molécula de carbono estável descoberta no formato de uma esfera. Cada átomo de carbono faz ligações com três

átomos. Desta forma, sua hibridização é próxima de sp^2 , embora seja melhor classificada como sendo intermediária entre sp^2 e sp^3 devido à curvatura. O comprimento médio de uma ligação $C - C$ nos pentágonos é de 1,46 Å, enquanto que entre dois pentágonos é de 1,40 Å, conforme os cálculos aqui desenvolvidos.

Assim como o C_{60} , outras moléculas de fulereno foram sintetizadas com sucesso, tais como C_{70} , C_{78} e C_{84} [37–39]. Os fulerenos são altamente reativos devido ao efeito de curvatura promovido pelos pentágonos. Por exemplo, a molécula de C_{60} reage facilmente com hidrogênio em condições elevadas de temperatura e pressão, formando a estrutura $C_{60}H_x$ conhecida como fullerano, onde x representa a quantidade de átomos de hidrogênio [40]. A hidrogenação de fulerenos tem sido bastante estudada como uma possível rota química para a fabricação de materiais para armazenamento de hidrogênio [41]. De modo geral, os fulerenos tem estimulado o interesse e criatividade da comunidade científica em nanoestruturas de carbono [1].

2.3 Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês *Carbon Nanotubes*) podem ser vistos estruturalmente como uma porção de grafeno enrolada, formando um cilindro de diâmetro nanométrico [8]. Existem nanotubos de carbono de parede simples, que consistem no enrolamento de uma única camada de grafeno, e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, que consistem no enrolamento de duas ou mais camadas concêntricas de grafeno. Essas estruturas são consideradas unidimensionais, pois apresentam uma razão comprimento/diâmetro da ordem de 10^4 [8].

Existem imagens de possíveis estruturas tubulares de natureza multilamelar de filamentos de carbono desde 1889, mas devido às limitações de equipamentos na época, não foi possível confirmar se estas estruturas eram de fato nanotubos de carbono [4]. Acredita-se que a invenção do microscópio de transmissão eletrônica possibilitou, em 1952, a primeira evidência da natureza tubular de filamentos de carbono com tamanho nanométrico, como reportado no *Journal of Physical Chemistry of Russia* [42]. De acordo com os resultados, as estruturas eram de fato MWCNTs, mas devido à dificuldade dos cientistas ocidentais em acessar as publicações Russas na época da Guerra Fria e à dificuldade do idioma, este trabalho não teve alcance suficiente para ser referenciado pela comunidade científica mundial como a descoberta dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas [4].

A descoberta dos MWCNTs popularmente é atribuída ao trabalho do Professor Iijima, em 1991, devido ao impacto causado na comunidade científica, marcando uma nova era em pesquisa chamada de nanociência [5]. A descoberta dos fulerenos, a evolução dos equipamentos de trabalho, a nova mentalidade dos cientistas e a divulgação do trabalho em uma revista altamente conceituada foram os fatores responsáveis pelo sucesso e importância do tra-

balho de Iijima. Logo em seguida, em 1993, Prof. Iijima e Bethune observaram, separadamente, a existência de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) [6, 7].

2.3.1 Propriedades Geométricas

O Grafeno é um material bidimensional (2D) formado por um arranjo de átomos de carbono com hibridização sp^2 organizados em hexágonos e com espessura de um único átomo. Os nanotubos de carbono de parede simples podem ser definidos conceitualmente como uma folha de grafeno enrolada, de modo a formar um tubo com parede de espessura atômica. Os SWCNTs são classificados em três tipos, dependendo da forma como os átomos estão ordenados ao longo da circunferência: *armchair*, *zig-zag* e *quiral*.

A estrutura do nanotubo de carbono é especificada pelos vetores quiral \vec{C}_h e translacional \vec{T} . O vetor quiral é definido como

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (2.1)$$

onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores primitivos da rede direta do grafeno (ver Fig.1(a)). Os parâmetros n e m são números inteiros que determinam as propriedades estruturais do nanotubo. O vetor translacional é paralelo ao eixo do nanotubo e corresponde ao menor vetor da rede, perpendicular a \vec{C}_h , dado como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 = \frac{n + 2m}{d_r}\vec{a}_1 - \frac{2n + m}{d_r}\vec{a}_2, \quad (2.2)$$

onde d_r é o maior divisor comum entre $2m + n$ e $2n + m$. Estes dois vetores definem a célula unitária de um nanotubo projetada sobre a folha de grafeno. Na Fig. 1(a) é mostrada a célula unitária do nanotubo (8, 4) projetada sobre a folha de grafeno, representada pelo retângulo $OAB'B$. Enrolando o retângulo de tal modo que o ponto O junte-se ao ponto A e o ponto B a B' , tem-se a célula mínima de repetição do nanotubo.

O diâmetro do CNT é aproximadamente dado por [8]

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi}, \quad (2.3)$$

onde $a = a_{CC}\sqrt{3}$ é o parâmetro de rede do grafeno, com $a_{CC} \approx 1,42 \text{ \AA}$ sendo o comprimento da ligação $C - C$. O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre \vec{C}_h e \vec{a}_1 , dado por [8]

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right). \quad (2.4)$$

Dessa forma, os nanotubos *zig-zag* possuem n arbitrário e $m = 0$, portanto o ângulo quiral é $\theta = 0^\circ$, sendo representados por $(n, 0)$. Já os CNTs *armchair* possuem $n = m$, logo $\theta = 30^\circ$,

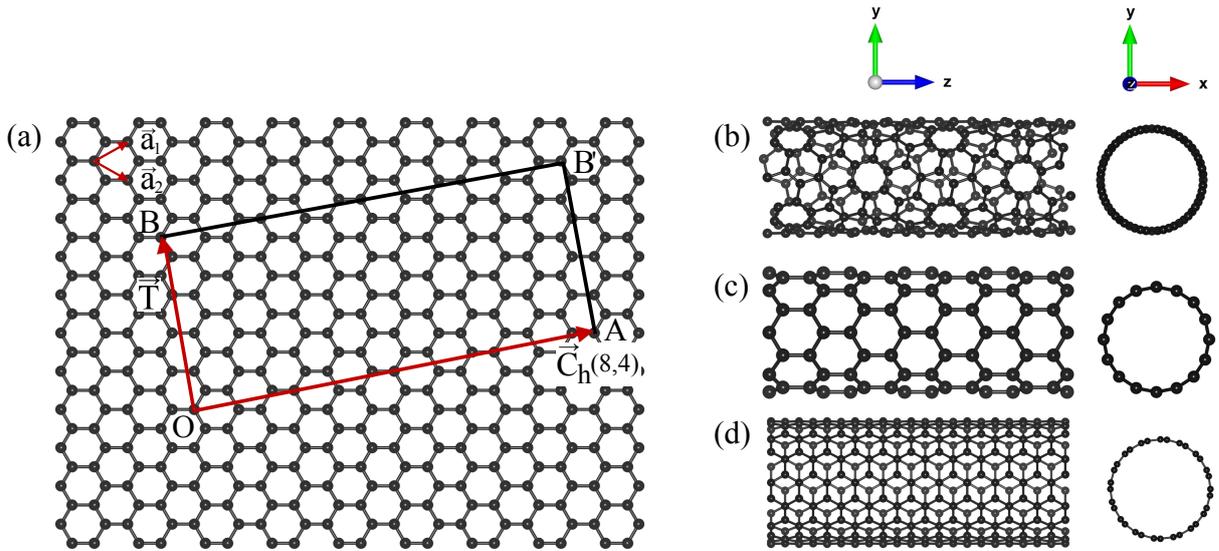


Figura 1: (a) Representação esquemática da célula unitária do SWCNT (8, 4) projetada sobre a estrutura atômica do grafeno, mostrando os vetores primitivos da rede ($\vec{a}_1; \vec{a}_2$) e os vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}) do nanotubo. (b)-(d) estrutura atômica dos três tipos de CNTs: *quiral* (8, 4), *zig-zag* (8, 0) e *armchair* (8, 8), respectivamente.

caracterizados por (n, n) . Os nanotubos *quirais* possuem n e m arbitrários com $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e, portanto, são representados por (n, m) . Nas Figs. 1(b)-(d) são mostradas, como exemplos, as estruturas atômicas dos CNTs *quiral* (8, 4), *zig-zag* (8, 0) e *armchair* (8, 8), respectivamente.

O número N de hexágonos, ou seja, a quantidade de células unitárias do grafeno contidas na célula unitária do nanotubo, é determinado dividindo-se a área do retângulo, definido por \vec{C}_h e T , pela área do hexágono [8]

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_r}. \quad (2.5)$$

Por fim, o comprimento da célula unitária do nanotubo é dado aproximadamente por [8]

$$L = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}a}{d_r}. \quad (2.6)$$

2.3.2 Propriedades eletrônicas

Uma vez que o SWCNT corresponde ao enrolamento da folha de grafeno, suas propriedades eletrônicas podem ser obtidas, em primeira aproximação, a partir da estrutura de bandas eletrônicas do grafeno por meio de um procedimento chamado de método de dobramento de zona (ZF, do inglês *zone folding*). Apesar da seção 2.4 descrever as principais propriedades do grafeno, faz-se necessário apresentar brevemente a sua estrutura de bandas. A primeira zona de Brillouin (BZ, do inglês *Brillouin Zone*) do grafeno corresponde a um hexágono com os pontos de alta simetria definidos como Γ , K e M, conforme é mostrado na Fig. 2(a). As bandas de

valência e condução tocam-se nos vértices da BZ, definidos como pontos K e K', apresentando assim, comportamento semiconductor de *gap* nulo, como mostra a Fig. 2(b).

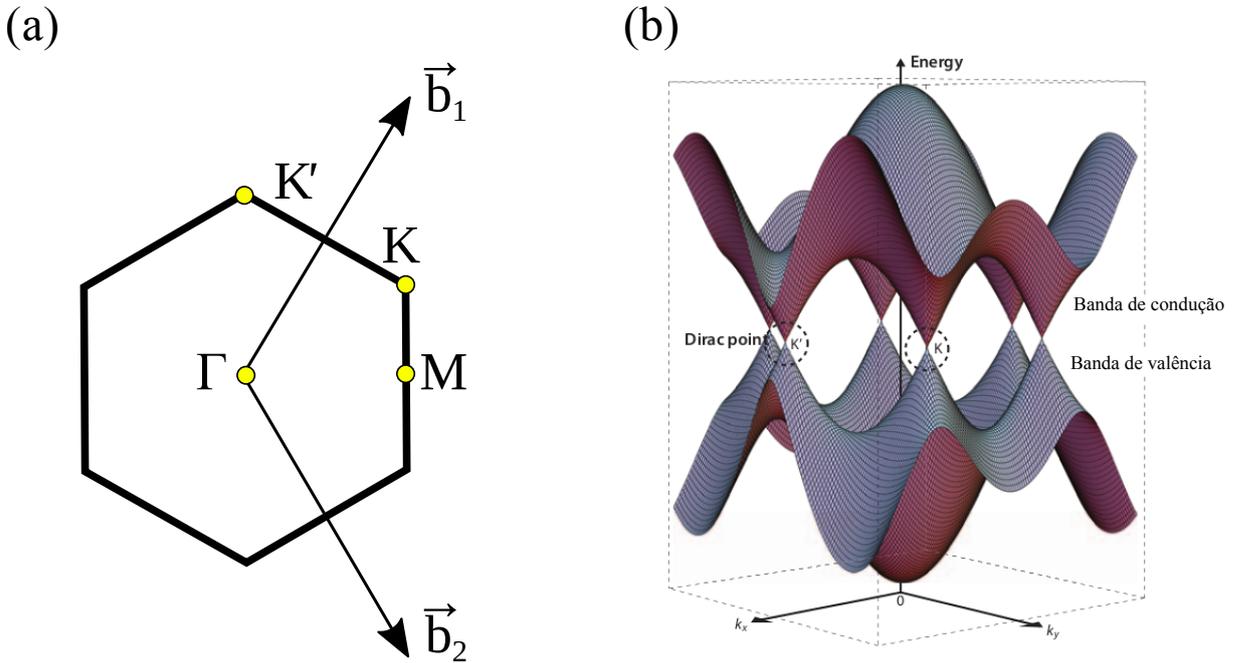


Figura 2: (a) Primeira BZ do grafeno mostrando os pontos de alta simetria Γ , K e M. Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores primitivos da rede recíproca. (b) Bandas de valência e condução do grafeno sobre toda a BZ. Adaptado de [43].

Para se obter a estrutura de bandas do CNT a partir do método ZF é necessário definir os vetores da rede recíproca \vec{K}_1 e \vec{K}_2 do nanotubo sobre o plano do grafeno em função dos vetores primitivos da rede recíproca do grafeno (\vec{b}_1, \vec{b}_2) [8]. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 podem ser determinados utilizando as seguintes relações de ortogonalidade

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi, \quad (2.7)$$

$$\vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0, \quad (2.8)$$

considerando \vec{K}_1 ao longo de \vec{C}_h e \vec{K}_2 ao longo de \vec{T} . Resolvendo estas relações, os vetores podem ser escritos como

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2), \quad (2.9)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2), \quad (2.10)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores da rede recíproca do grafeno.

O vetor de onda do espaço recíproco do nanotubo é dado como

$$\vec{k} = k_c \vec{K}_1 + k_a \vec{K}_2, \quad (2.11)$$

onde k_c e k_a são as componentes do vetor de onda ao longo das direções circunferencial e axial do nanotubo, respectivamente. Devido às condições de contorno periódicas impostas pelo vetor quiral, os vetores de onda ao longo da direção circunferencial são quantizados, enquanto que aqueles associados ao vetor translacional, ou seja, ao longo do eixo do nanotubo, são contínuos, caso o NT seja infinito [8]. Dessa forma, o vetor de onda \vec{k} permitido para o NT é dado por

$$\vec{k} = \mu \vec{K}_1 + k_a \vec{K}_2, \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1) \quad (2.12)$$

com k_a variando de forma contínua entre $-1/2$ e $1/2$. Projetando esses vetores de onda permitidos de um nanotubo na BZ do grafeno, encontra-se uma série de linhas paralelas que são chamadas de linhas de corte, as quais são espaçadas por uma distância igual ao módulo do vetor \vec{K}_1 . O número e a orientação dessas linhas dependem da quiralidade do NT. A ideia do modelo ZF é que a estrutura de bandas de um NT é dada pela estrutura de bandas eletrônicas do grafeno ao longo dessas linhas de corte. Como já discutido, as bandas de valência e de condução do grafeno se cruzam no ponto K da BZ. Dessa forma, se uma linha de corte do NT atravessa o ponto K da BZ do grafeno, o nanotubo tem comportamento metálico, caso contrário é semicondutor.

Dentro do esquema ZF, a estrutura de bandas 1D do nanotubo representa seções transversais das bandas de energia 2D do grafeno. Dessa forma são expressas da seguinte maneira [8]

$$E_{1D}(k_a, \mu) = E_{2D}(\mu \vec{K}_1 + k_a \vec{K}_2), \quad (2.13)$$

onde E_{2D} corresponde às bandas de energia eletrônica do grafeno 2D, que será dada apenas para um conjunto de vetores de onda k permitidos para o NT, ou seja, ao longo das linhas de corte. Para ilustrar este modelo, na Fig. 3(a) são mostradas as linhas de corte para os NTs (5, 5), (9, 0) e (10, 0). Observa-se que o ponto K é cortado para os dois primeiros casos, logo estes NTs devem ser metálicos segundo este método. Enquanto nenhum vértice da BZ do grafeno é cortado para o NT (10, 0), o mesmo deve ser semicondutor. A condição para que o nanotubo seja metálico acontece quando o vetor \vec{YK} (ver Fig. 3(b)) é um múltiplo inteiro de \vec{K}_1 , ou seja,

$$\vec{YK} = \frac{2n + m}{3} \vec{K}_1. \quad (2.14)$$

Logo, se $2n + m$, ou $n - m$, é múltiplo de 3, a condição é satisfeita porque uma linha de corte passa através do ponto K da BZ do grafeno.

De acordo com o método ZF, todos os SWCNTs *armchair* ($n = m$) e com $n - m$ múltiplo de 3 são metálicos e nanotubos em que $n - m$ não é múltiplo de 3, são semiconduto-

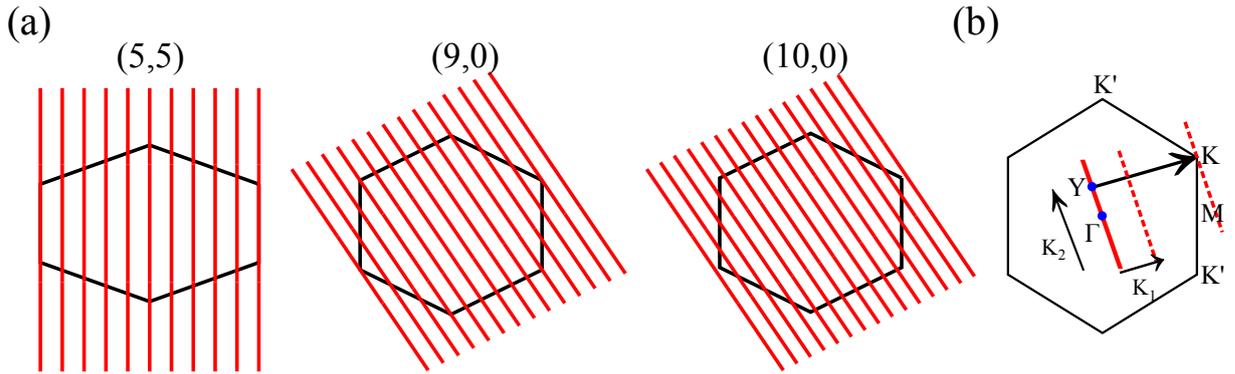


Figura 3: (a) Linhas de corte sobre a BZ do grafeno para os SWCNTs (5,5), (9,0) e (10,0). (b) Condição para que uma linha de corte passe no ponto K da BZ do grafeno.

res [8]. No entanto, NTs com $n - m$ não múltiplo de 3, mas com pequeno diâmetro, podem ser metálicos devido à hibridização dos orbitais σ e π induzida pela alta curvatura [44–46]. Dessa forma, o modelo ZF descreve bem o comportamento eletrônico de NTs com diâmetro largo (≥ 1 nm), pois a hibridização dos átomos de carbono é bem próxima de sp^2 , de tal modo que as interações entre os átomos vizinhos no tubo são quase idênticas àquelas do grafeno [8, 47]. No entanto, para os SWCNTs com pequeno diâmetro, a hibridização é significativamente diferente da sp^2 ideal e assim, esse modelo não fornece bons resultados.

Para ilustrar o modelo ZF, são mostradas as estruturas de bandas dos SWCNTs (5,5), (9,0), (8,2) e (10,0) na Fig. 4 obtidas aplicando este método ZF nos resultados calculados a partir da aproximação *tight binding* para primeiros vizinhos [47]. Observa-se que somente o nanotubo (10,0) apresenta comportamento semicondutor, como esperado. Para todos os nanotubos do tipo *armchair*, as bandas de valência e condução atravessam o nível de Fermi (E_F) em um ponto $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$ (ver Fig. 4(a)). No caso dos nanotubos *zig-zag*, quando n é um múltiplo de 3, as bandas de fronteira atravessam o E_F no ponto Γ (ver Fig. 4(b)). Entretanto, quando n não é um múltiplo de 3, um *gap* se abre no ponto Γ , conforme é ilustrado na Fig. 4(d). Para um tubo quiral (n, m) metálico, as bandas de fronteira atravessam o E_F no ponto $k = \pm \frac{2\pi}{3a}$, quando $n - m$ é um múltiplo de $3 \cdot x$, com $x = mdc(n, m)$. Como exemplo desse caso, são mostradas as bandas de energia do NT (8,2) na Fig. 4(c). Caso $n - m$ não seja um múltiplo de $3 \cdot x$, as bandas atravessam o E_F no ponto Γ [8].

Cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) mostram que mesmo NTs *zig-zag* com n múltiplo de 3 são semicondutores. Além disso, esses resultados indicam que o *gap* de energia dos CNTs *zig-zag* apresentam uma dependência oscilatória com o tamanho n do NT, os quais podem ser classificados em três famílias: $n = 3i + 2$, $3i + 1$ e $3i$, onde i é um número inteiro [9, 10]. Dentre essas famílias, os NTs com $n = 3i$ possuem o menor valor de *gap*, seguidos pelos casos $n = 3i + 1$ e $n = 3i + 2$. Os NTs com n múltiplo de 3 ($n = 3i$) apresentam o menor valor de *gap*, o

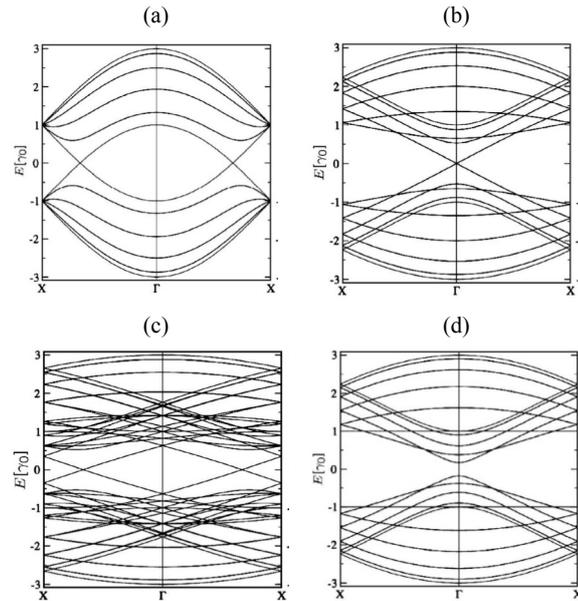


Figura 4: Estrutura de bandas eletrônicas para os SWCNTs (5, 5), (9, 0), (8, 2) e (10, 0), respectivamente, obtidas através do método *zone folding* aplicado aos resultados calculados via método *tight binding*. O parâmetro de *hopping* de primeiros vizinhos é $\gamma_0 = 2,9$ eV e a energia de Fermi localizada em 0 eV. Adaptado de [47].

qual é gradativamente fechado com o aumento do tamanho do NT. Isso acontece devido aos efeitos associados à alta curvatura para os NTs de pequeno diâmetro, os quais abrem um *gap* para esses tubos. À medida que o diâmetro do tubo aumenta, esses efeitos da curvatura tornam-se menores e assim, recupera-se o resultado ZF. Deste modo, o NT dessa família é classificado como metálico quando o tamanho se torna grande o suficiente. Os CNTs do tipo *armchair* são previstos como metálicos [9, 10].

2.4 Grafeno

O grafeno em sua forma de poucas camadas foi obtido experimentalmente pela primeira vez em 2004, a partir de esfoliação mecânica de uma amostra de grafite [48]. O grafeno tem atraído grande atenção da comunidade científica devido às suas interessantes propriedades, tais como alto módulo de Young's (≈ 1100 GPa), alta resistência à fratura (≈ 125 GPa), alta mobilidade eletrônica (≈ 200.000 cm^2/Vs) e térmica (≈ 5000 W/m.K) [11–13]. Além disso é possível, conceitualmente, obter as nanoestruturas de carbono como fulereno, nanotubos e nanofitas a partir da estrutura do grafeno de monocamada.

2.4.1 Propriedades geométricas

A estrutura cristalina do grafeno pode ser vista como uma rede de Bravais hexagonal com uma base de dois átomos. Esta rede é mostrada na Fig.5(a), onde o losango vermelho representa a sua célula unitária, constituída por dois átomos não equivalentes A e B. A rede é

bipartita, ou seja, pode ser particionada em duas subredes A e B mutuamente interconectadas, de tal modo que cada átomo de uma subrede está conectado diretamente apenas com átomos da outra subrede. O grafeno pertence ao grupo espacial $p6mm$. Na Fig. 5(b) é mostrada uma representação deste grupo de simetria.

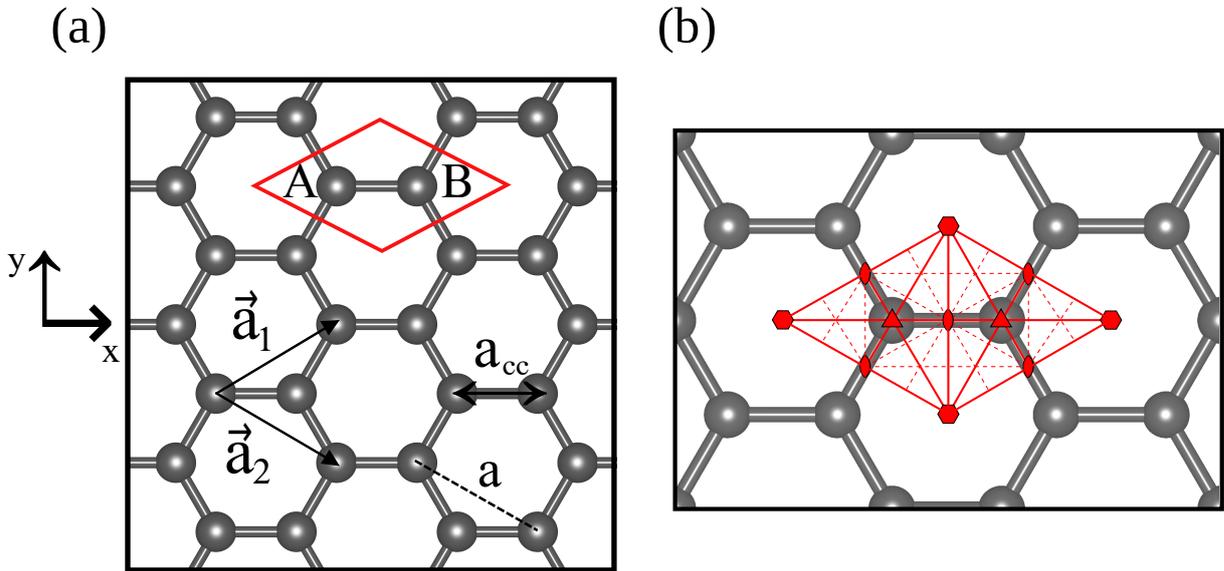


Figura 5: (a) Representação da rede direta do grafeno e seus os vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a$). O losango vermelho representa a célula unitária com os átomos nas subredes A e B. O comprimento da ligação C – C é dado por a_{cc} . (b) Representação do grupo de simetria $p6mm$ do grafeno.

Os vetores primitivos da rede direta podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} + \frac{1}{2}\hat{y}\right), \quad (2.15)$$

$$\vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{x} - \frac{1}{2}\hat{y}\right). \quad (2.16)$$

Aqui, $a = \sqrt{3}a_{cc}$ é a constante de rede e $a_{cc} \approx 1,42 \text{ \AA}$ é o comprimento da ligação C – C.

A rede recíproca do grafeno é semelhante à rede direta, porém rotacionada de 30° .

A Fig.6 mostra a rede recíproca, onde o hexágono verde representa a primeira BZ.

Os vetores primitivos da rede recíproca podem ser escritos como:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_x + \hat{k}_y\right), \quad (2.17)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\hat{k}_x - \hat{k}_y\right). \quad (2.18)$$

A BZ possui três pontos de alta simetria: Γ , K e M definidos como o centro, vértice e centro da borda da primeira BZ (ver Fig.6). O vetor de onda \vec{k} associado a cada um desses

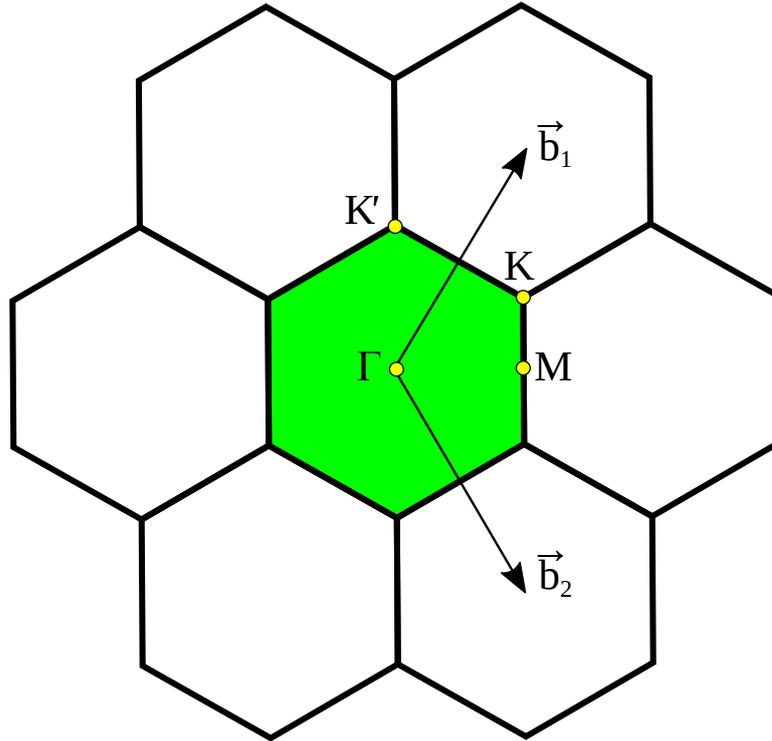


Figura 6: Representação da rede recíproca do grafeno, mostrando os vetores da rede \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria Γ , K e M. O hexágono verde é a primeira BZ.

pontos pode ser escrito, em função dos vetores da rede recíproca, da seguinte forma

$$\vec{k}_{\Gamma} = 0, \quad (2.19)$$

$$\vec{k}_M = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2), \quad (2.20)$$

$$\vec{k}_K = \frac{1}{3}(2\vec{b}_1 + \vec{b}_2). \quad (2.21)$$

Por simplicidade, a relação de dispersão da energia é comumente representada ao longo dos seguimentos entre esses pontos.

2.4.2 Propriedades eletrônicas

Na Fig.7(a) é mostrada a estrutura de bandas do grafeno calculada via método *tight binding* [49]. Observa-se que as bandas de valência e condução tocam-se no nível de Fermi no ponto K, apresentando um *gap* de energia nulo nesse ponto. No canto superior direito deste gráfico é apresentada uma ampliação da região indicada pelo quadrado, mostrando que o espectro de energia é linear próximo ao ponto K. Na Fig.7(b) são apresentadas as bandas de fronteira sobre toda a BZ. Essas bandas tocam-se nos vértices apresentando um perfil conhecido como cone de Dirac. Como consequência, a densidade de estados no nível de Fermi é zero, logo o grafeno

é um semicondutor de *gap* nulo. A presença desses cones de Dirac permite que fenômenos não usuais ocorram no grafeno tais como o efeito Hall quântico [50] e o tunelamento de Klein [51]. No entanto, para algumas aplicações esses cones não são desejáveis porque são responsáveis pelo *gap* nulo do grafeno. E isso dificulta a aplicação do grafeno na produção de transistor efeito de campo (FET, do inglês *field-effect transistors*) ou qualquer outro dispositivo que vise controlar a corrente em um circuito eletrônico [14].

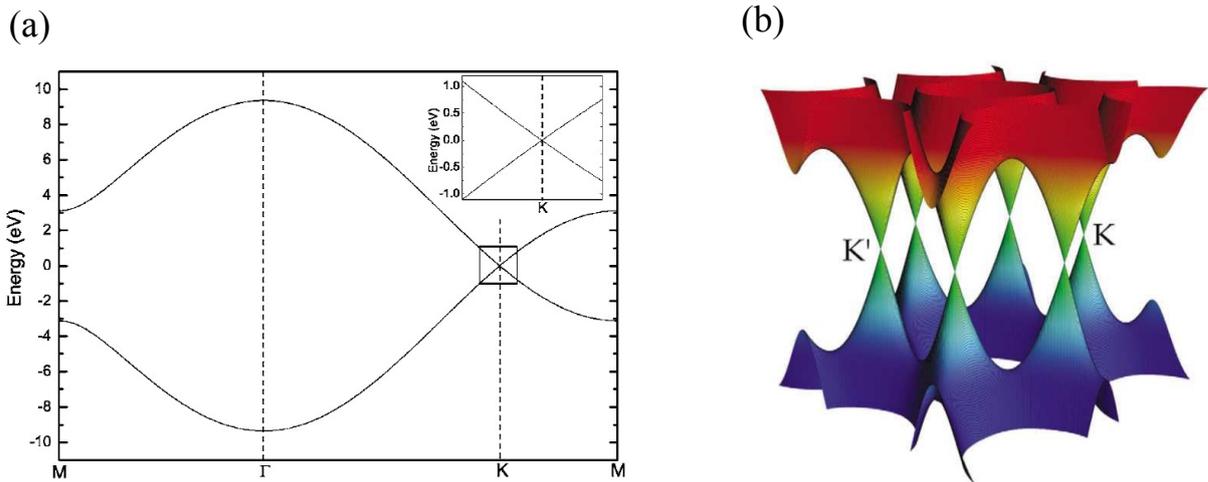


Figura 7: (a) Estrutura de bandas eletrônicas do grafeno ao longo das direções de alta simetria na primeira BZ. No canto superior direito tem-se uma ampliação da região indicada pelo quadrado. Adaptado de [49]. (b) Bandas de valência e condução do grafeno sobre toda a BZ. Adaptado de [43].

Pesquisas experimentais e teóricas têm sido desenvolvidas com o intuito de abrir e modular um *gap* na estrutura de bandas do grafeno [14]. Esses estudos incluem a inserção de defeitos estruturais [14–16], dopagem química [14, 17, 18] e cortes em forma de nanofitas [14, 19, 20]. Além disso, a falta do *gap* de energia no grafeno, tem motivado a proposta e investigação de diferentes estruturas de carbono bidimensionais através de cálculos computacionais [21]. Por exemplo, vários alótropos de carbono semicondutores têm sido previstos, como o grafenileno [52], pentagrafeno [53], tetragrafeno [54], grafidieno [24] e grafino [23]. O grafenileno é uma estrutura plana formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 contendo anéis de 4, 6 e 12 lados, apresentando largos poros. Uma combinação de átomos com hibridizações sp^2 e sp^3 formam o pentagrafeno e o tetragrafeno, os quais possuem pequena espessura. As estruturas de grafidienos e grafinos são resultado da combinação de átomos com hibridizações sp e sp^2 , apresentando uma espessura de um único átomo.

A possível produção desses materiais no laboratório tornou-se um desejo para aplicações em nanodispositivos. No entanto, a síntese precisa de nanoestruturas de carbono específicas é um grande desafio, devido ao complexo arranjo estrutural e porque as simulações mostram que muitas propriedades são fortemente dependentes dos detalhes da estrutura atômica.

Com o avanço da ciência, várias rotas químicas *bottom-up* têm sido criadas para obter nanocarbons atômicamente precisos. Essas abordagens *bottom-up* são baseadas na montagem e fusão de pequenos precursores orgânicos de maneira programável que, como resultado, fornece produtos diretamente dependentes do bloco molecular usado. A partir dessas rotas químicas, foi possível sintetizar com sucesso filmes de grafidieno com 1 μm de espessura [24] e recentemente, foi reportada a síntese dessa estrutura com pequena espessura de ~ 3 nm [55]. Além disso, o grafenileno em poucas camadas [56] também foi obtido.

Nanocarbons em duas dimensões com poros organizados de modo periódico e saturados com átomos de hidrogênio também têm sido sintetizados [57]. Dessa forma, acredita-se que essas técnicas de produção *bottom-up* baseadas em uma síntese orgânica podem permitir a geração econômica de outros materiais bidimensionais com propriedades ajustáveis, abrindo novas oportunidades em tecnologia de materiais [24, 56, 57]. Motivado por esses experimentos, outras estruturas porosas 2D foram recentemente propostas e investigadas a por meio de simulações computacionais [32]. Essas nanoestruturas são conceitualmente formadas a partir de moléculas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que são obtidas experimentalmente pela fragmentação do fulereno C_{60} [33]. As nanofolhas de fulereno fragmentado podem ser metálicas ou semicondutoras, dependendo dos detalhes da união dos PAHs, como será apresentado na próxima seção.

2.5 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) gerados pela fragmentação do fulereno C_{60}

Experimentos envolvendo a exposição prolongada do fulereno C_{60} a hidrogênio em condições elevadas de temperatura e pressão resultam na formação de três possíveis estruturas [33]. Neste processo, primeiramente forma-se os fulerenos fragmentados hidrogenados $C_{60}H_x$ também chamados de fuleranos [33]. Em seguida, a molécula de fulereno perde átomos de carbono formando os fuleranos do tipo $C_{59}H_x$, $C_{58}H_x$, etc, mas mantendo sua forma fechada. Depois, ocorre uma fragmentação do C_{60} onde as ligações $C - C$ quebradas nos pentágonos-hexágonos são terminadas com átomos de hidrogênio, gerando assim os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) [33].

A maioria dos PAHs obtidos são constituídos apenas de hexágonos e pentágonos devido à estrutura do fulereno [33]. Na Fig. 8 é mostrado um possível esquema da fragmentação do C_{60} baseada nos resultados obtidos do espectrômetro de massa. A primeira molécula oriunda da fragmentação do fulereno é representada na Fig. 8(b). Na Fig. 8(c) é mostrado um hidrocarboneto plano constituído de 60 átomos de carbono resultante da quebra das ligações $C - C$ nos pentágonos e hexágonos. A quebra da molécula 2 dá origem a duas moléculas menores esquematizadas na Fig. 8(d) [33].

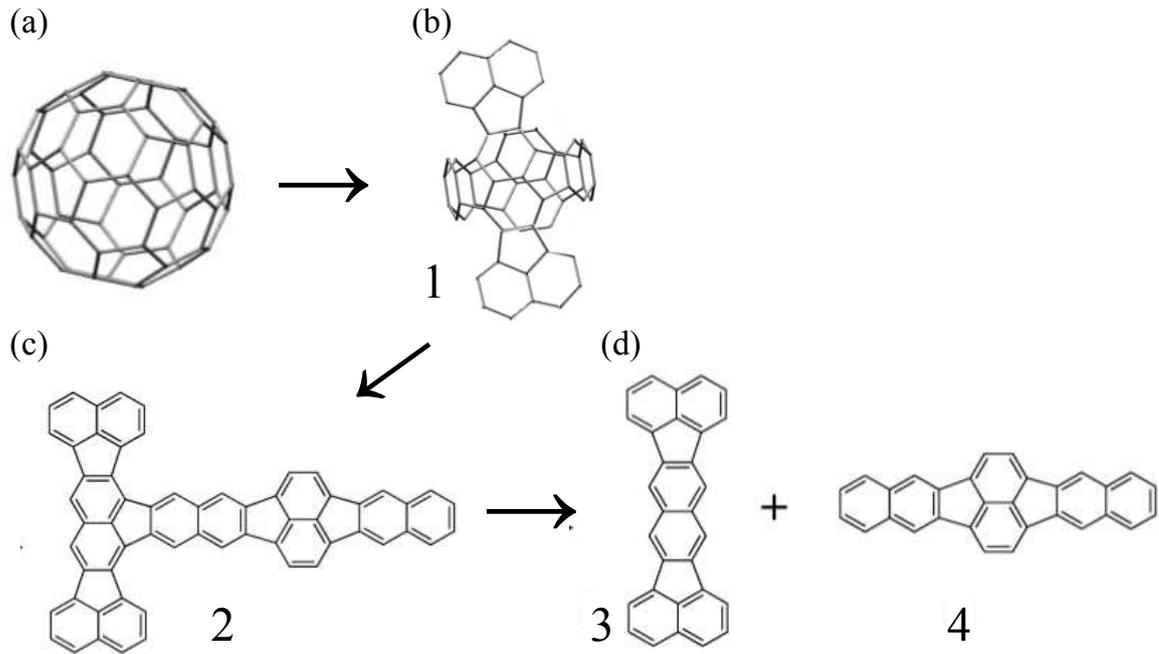


Figura 8: Representação esquemática da fragmentação da molécula de fulereno C_{60} induzida por exposição a hidrogênio em condições elevadas de temperatura e pressão. (a) fulereno C_{60} , (b) primeira fragmentação do C_{60} , (c) molécula de PAH plana com 60 átomos, (d) PAHs produzidos pela fragmentação do fulereno. Adaptado de [33].

Como já apresentado na seção anterior, baseado neste resultado experimental, foi proposto recentemente um estudo teórico das propriedades eletrônicas de nanoestruturas 1D e 2D constituídas a partir da concatenação dessas moléculas PAHs [32]. Estas nanoestruturas serão apresentadas na próxima seção.

2.5.1 Nanoestruturas de carbono formadas de PAHs

O estudo das propriedades eletrônicas de diferentes estruturas formadas de PAHs foi realizado utilizando o método DFT conforme implementado no pacote SIESTA [58]. Na Fig. 9 é mostrado um esquema dos diferentes acoplamentos das moléculas de PAHs para produzir as estruturas 1D e 2D. Nas Fig. 9(b)-(c) são mostradas as moléculas A e B, respectivamente, oriundas do fragmento do fulereno. Na Fig. 9(d), são apresentados os pontos de conexão definidos como α e β para o acoplamento entre as moléculas [32].

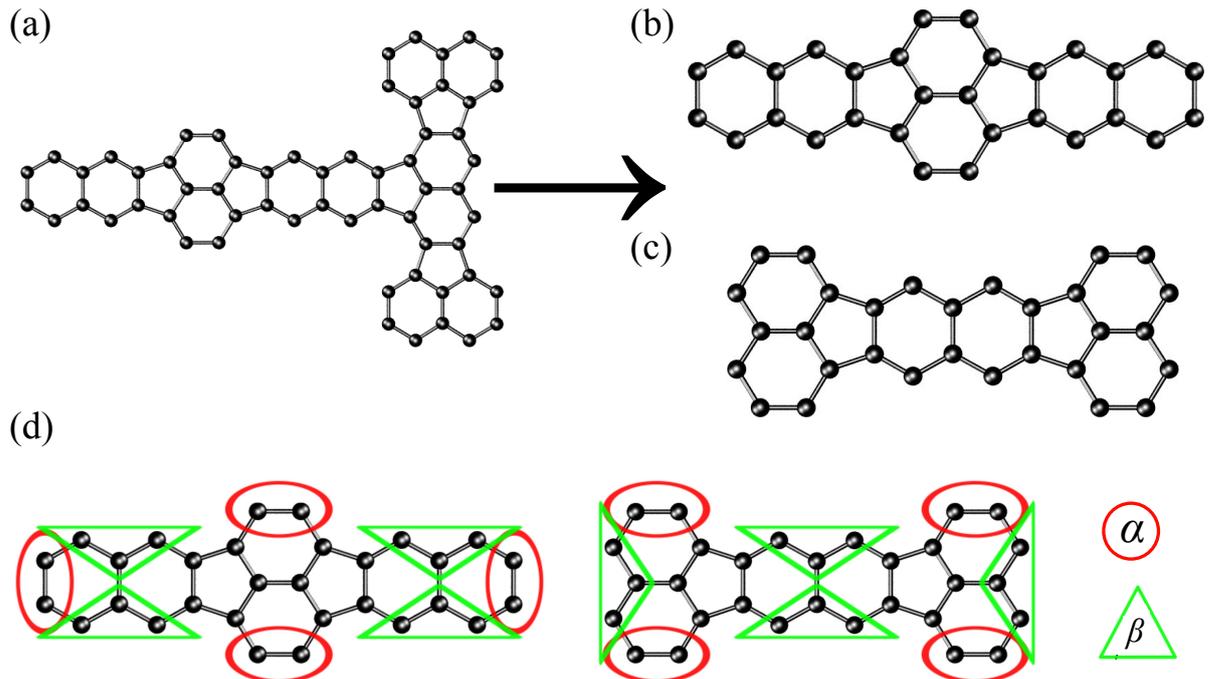


Figura 9: (a) Primeira fragmentação do C_{60} , (b) moléculas A e B de PAHs produzidas pela fragmentação do fullereno, respectivamente. (c) pontos de conexão α e β das moléculas A e B para produzir as diferentes nanoestruturas. Adaptado de [32].

2.5.2 Nanofitas

As nanoestruturas 1D são classificadas em três categorias definidas como: longitudinal (l), transversal (t) e oblíqua (o). As nanofitas longitudinais são construídas a partir do acoplamento alternado de moléculas A e B ou somente moléculas B, definidas como GNR- l -AB e GNR- l -BB, respectivamente. Nas Figs. 10(a)-(b) são mostradas as estruturas atômicas das fitas GNR- l -AB e GNR- l -BB, respectivamente.

No caso das fitas transversais, o acoplamento entre as moléculas A e B, ou B e A, é realizado de tal forma que as mesmas sejam perpendiculares entre si [32]. As Figs. 10(c)-(d) mostram as estruturas atômicas das fitas GNR- t -AB e GNR- t -BA, respectivamente. As fitas oblíquas são construídas interligando moléculas em uma orientação intermediária entre 0° e 90° em relação à direção periódica, resultando nas estruturas GNR- o -AA e GNR- o -AB conforme mostram as Figs. 10(e)-(f).

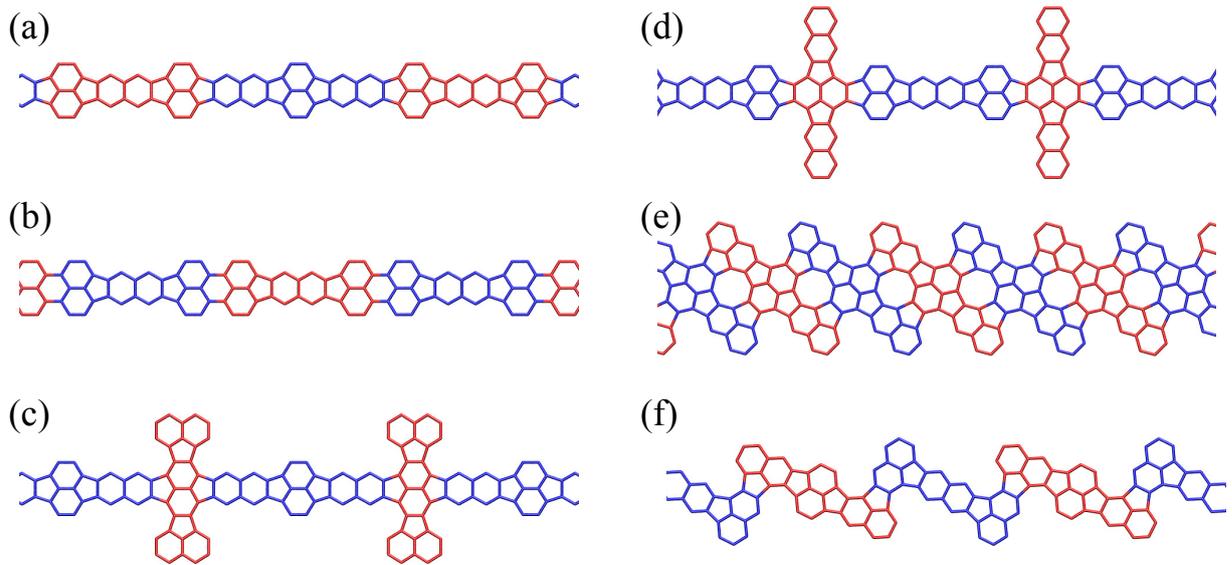


Figura 10: Estruturas atômicas das nanofitas (a) GNR-*l*-AB, (b) GNR-*l*-BB, (c) GNR-*t*-AB, (d) GNR-*t*-BA, (e) GNR-*o*-AA, (f) GNR-*o*-AB. Adaptado de [32].

Todas as nanofitas apresentam comportamento semicondutor com *gap* na energia dependendo da forma da estrutura [32]. Nas Figs. 11(a)-(b) são mostradas as estruturas de bandas das nanofitas GNR-*l*-AB e GNR-*l*-BB, respectivamente. Observa-se que a GNR-*l*-AB possui um *gap* direto de 1,30 eV no ponto Γ , enquanto a GNR-*l*-BB apresenta também um *gap* direto de 0,89 eV no mesmo ponto. As estruturas eletrônicas das nanofitas transversais GNR-*t*-AB e GNR-*t*-BA são apresentadas nas Figs.11(c)-(d). Estas fitas apresentam valores de *gap* direto de 1,23 eV e 1,24 eV para GNR-*t*-AB e GNR-*t*-BA, respectivamente. Estes valores são semelhantes ao *gap* da fita GNR-*l*-AB devido à estrutura da fita transversal poder ser vista como uma GNR-*l*-AB com grupos extras tipo naftaleno conectados nos pontos α (GNR-*t*-AB) ou β (GNR-*t*-BA).

Na Fig. 11(e)-(f) são mostradas as estruturas de bandas das nanofitas GNR-*o*-AA e GNR-*o*-AB, respectivamente. A GNR-*o*-AA apresenta um *gap* indireto de 0,74 eV, cujo valor menor pode ser justificado pela grande proporção entre os átomos interno e de borda. Por outro lado, a GNR-*o*-AB apresenta um *gap* direto de 1,48 eV no ponto Γ .

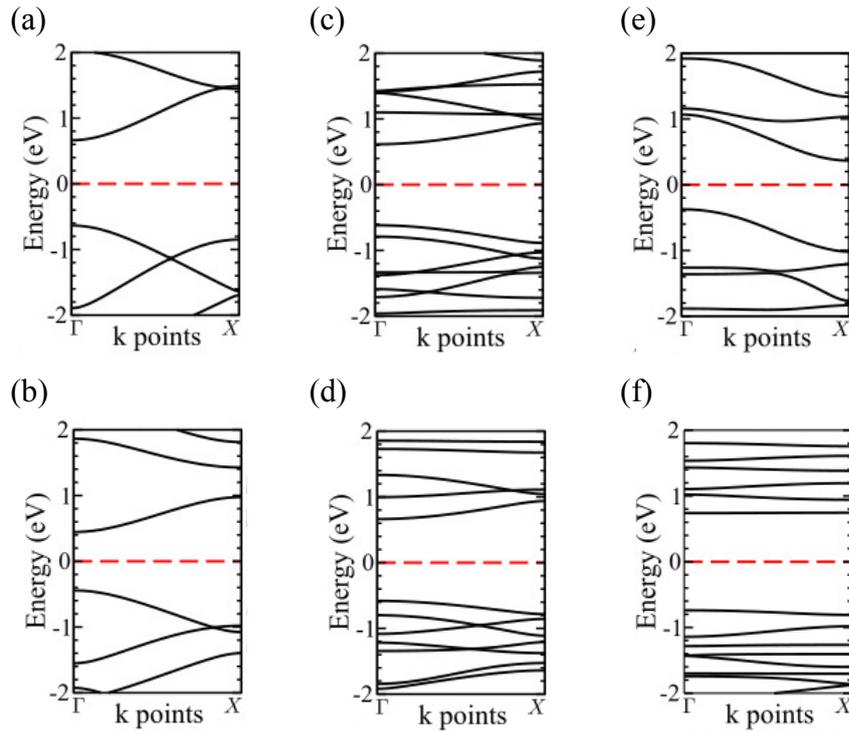


Figura 11: Estruturas eletrônicas das nanofitas (a) GNR-*l*-AB, (b) GNR-*l*-BB, (c) GNR-*t*-AB, (d) GNR-*t*-BA, (e) GNR-*o*-AA, (f) GNR-*o*-AB. Adaptado de [32].

2.5.3 Nanoestruturas 2D

No caso das nanoestruturas bidimensionais, foram considerados três possíveis arranjos das moléculas de PAHs [32]. A Fig. 12 mostra as estruturas atômicas desses sistemas juntamente com seus vetores da rede. O primeiro material 2D, chamado de folha-1 na Ref. [32], possui anéis de 5, 6 e 8 lados, com átomos de carbono organizados sobre uma rede quadrada. Essa estrutura atômica pode ser construída a partir da replicação lateral de um número infinito de fitas GNR-*l*-AB. O segundo sistema (folha-2) pode ser construído a partir da replicação lateral de unidades de GNR-*t*-AB através dos pontos de conexões $\alpha - \beta$, que resulta em uma estrutura com poros que foram saturados com átomos de hidrogênio para aumentar a estabilidade do sistema e manter a hibridização sp^2 dos átomos de carbono [32]. A sua rede cristalina também pode ser vista como uma rede aproximadamente quadrada com a base definida pelos vetores primitivos como mostrados na Fig. 12(b).

Na Fig. 12(c) é mostrada a estrutura atômica do terceiro material 2D (folha-3) juntamente com seus vetores de base. Esta estrutura é resultado da replicação lateral de unidades de GNR-*t*-BA através dos pontos de conexões $\beta - \beta$, que também apresenta poros saturados com átomos de hidrogênio. No entanto, estes poros estão distribuídos sobre uma rede retangular. Na Fig. 13 são apresentadas as estruturas eletrônicas ao longo das linhas de alta simetria para esses três sistemas. A folha-1 possui um caráter metálico com a banda de energia mais alta ocupada

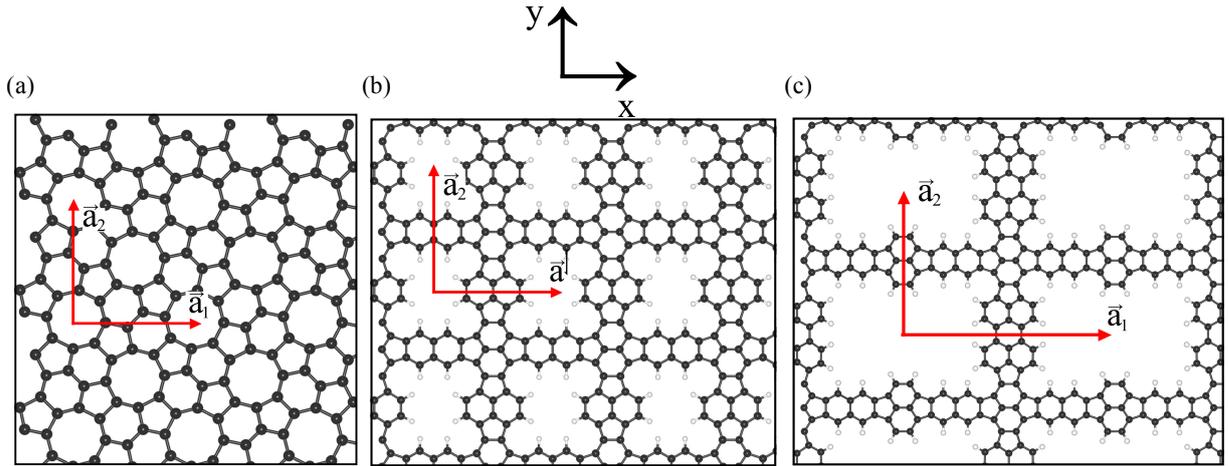


Figura 12: (a) Esquema da estrutura atômica das sistemas 2D baseados em fulerenos fragmentados. (a) folha-1, (b) folha-2 e (c) folha-3. Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os respectivos vetores primitivos da rede.

atravessando o nível de Fermi próximo ao ponto Γ , enquanto a banda mais baixa desocupada toca o E_F próximo aos quatro cantos da BZ, como mostrado na Fig. 13(a).

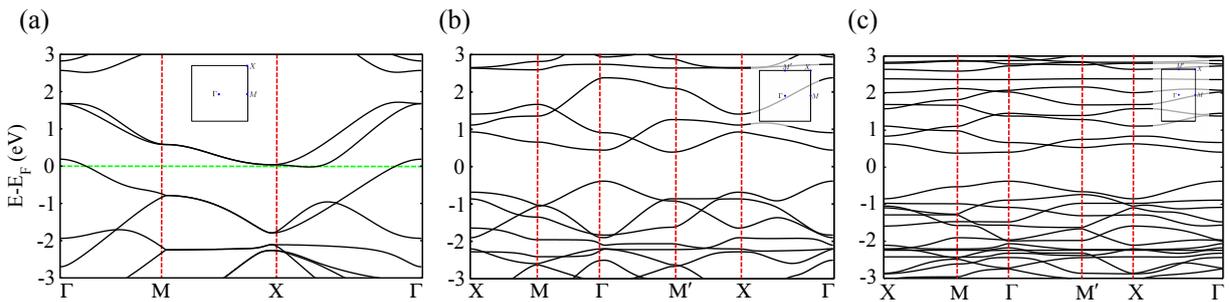


Figura 13: (a) Estrutura de bandas eletrônicas para os sistemas 2D baseados em fulerenos fragmentados ao longo das linhas de alta simetria na BZ. (a) folha-1, (b) folha-2 e (c) folha-3. Na parte superior de cada estrutura de bandas é representada a BZ do sistema indicando os pontos de alta simetria.

Na Fig. 13(b) é mostrada a estrutura de bandas da folha-2. Essa estrutura apresenta comportamento semicondutor com *gap* de energia direto de 0,87 eV no ponto Γ . A estrutura de bandas da folha-3 é apresentada na Fig. 13(c). Como no caso da folha-2, este terceiro sistema também é semicondutor com *gap* de 0,86 eV no ponto Γ . O comportamento semicondutor das folhas 2 e 3 abre a possibilidade de estudos para aplicar estes materiais na área de novos nanodispositivos. Um dos objetivos desta tese foi enrolar esses sistemas (folha-1 e folha-2) de modo a formar nanotubos e investigar as suas propriedades estruturais e eletrônicas.

2.6 Grafinos

2.6.1 Propriedades geométricas

Os grafinos (GYs, do inglês *Graphynes*) são sistemas composto de átomos de carbono com hibridizações sp e sp^2 que formam estruturas com espessura atômica. Essas estruturas foram propostas teoricamente em 1987 e podem ser obtidas pela introdução de unidades acetilênicas ($-C \equiv C-$) na rede do grafeno em proporções variadas, resultando em diferentes estruturas [25]. Esses sistemas são chamados de GY- N conforme o número de cadeias acetilênicas (N) introduzidas entre os anéis hexagonais do grafeno. O grafidieno é um membro dessa família, chamado de GY-2, porque duas ligações acetilênicas são introduzidas, como mostra a Fig. 14. O GY-2 é a primeira estrutura da família de grafinos que foi sintetizada, nesse caso produzida na forma de filmes finos [24, 55].

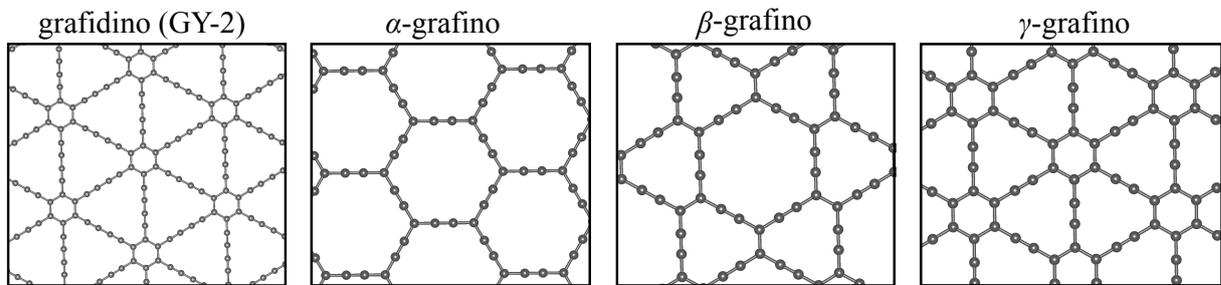


Figura 14: Esquema da estrutura atômica do grafidieno (GY-2) e dos grafinos do tipo α -GY, β -GY e γ -GY.

Comparadas ao grafeno, as estruturas de grafinos apresentam estabilidade menor, pois a inserção das ligações acetilênicas na rede compacta do grafeno reduz a energia de coesão. Desta forma, entre as estruturas de GY- N , o GY-1 (também chamado de γ -GY) é previsto como o mais estável [25]. Além disso, para o caso $N = 1$, vários tipos de GYs podem ser propostos sendo diferenciados na posição das cadeias acetilênicas adicionadas. Esses sistemas são classificados em diversos tipos, sendo que os mais comuns são denominados como α -GY, β -GY e o próprio γ -GY [25, 26]. As estruturas atômicas desses três sistemas são mostradas na Fig. 14. Essas estruturas tem rede hexagonal com parâmetros de rede iguais a 9,57 Å, 6,97 Å, 9,53 Å e 6,92 Å para os sistemas grafidieno, α -GY, β -GY e γ -GY, respectivamente. Observa-se que essas membranas possuem poros de diferentes formas que são definidas pela posição das unidades acetilênicas. Por exemplo, os poros do α -GY e γ -GY são hexagonais e triangulares, respectivamente, enquanto o β -GY possui os dois tipos de poros, conforme mostra a Fig. 14. Devido à presença de poros uniformemente distribuídos, os GYs são considerados potenciais candidatos na separação de gases [26].

2.6.2 Propriedades eletrônicas

Em relação às propriedades eletrônicas, o grafidieno e o γ -GY são semicondutores de *gap* direto. Na Fig. 15(a) é mostrada a estrutura de bandas eletrônicas do grafidieno, onde o mínimo da banda de condução (CBM, do inglês *Conduction Band Minimum*) e o máximo da banda de valência (VBM, do inglês *Valence Band Maximum*) estão localizados no ponto Γ da BZ. A estrutura de bandas do γ -GY é mostrada na Fig. 15(b). No entanto, o *gap* direto do γ -GY ocorre no ponto M. Simulações computacionais baseadas na DFT, usando a aproximação da densidade local (LDA, do inglês *Local Density Aproximation*) ou do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Aproximation*) para o potencial de troca e correlação, mostram que o *gap* de energia para essas estruturas é de cerca de 0,5 eV [59, 60]. Para cálculos utilizando funcionais híbridos como o HSE (dos autores Heyd-Scuseria-Ernzerhof) ou o método GW, o *gap* calculado aumenta para um valor entre 1,0 e 1,2 eV [22, 60], o qual tem sido experimentalmente confirmado para filmes de grafidieno [24].

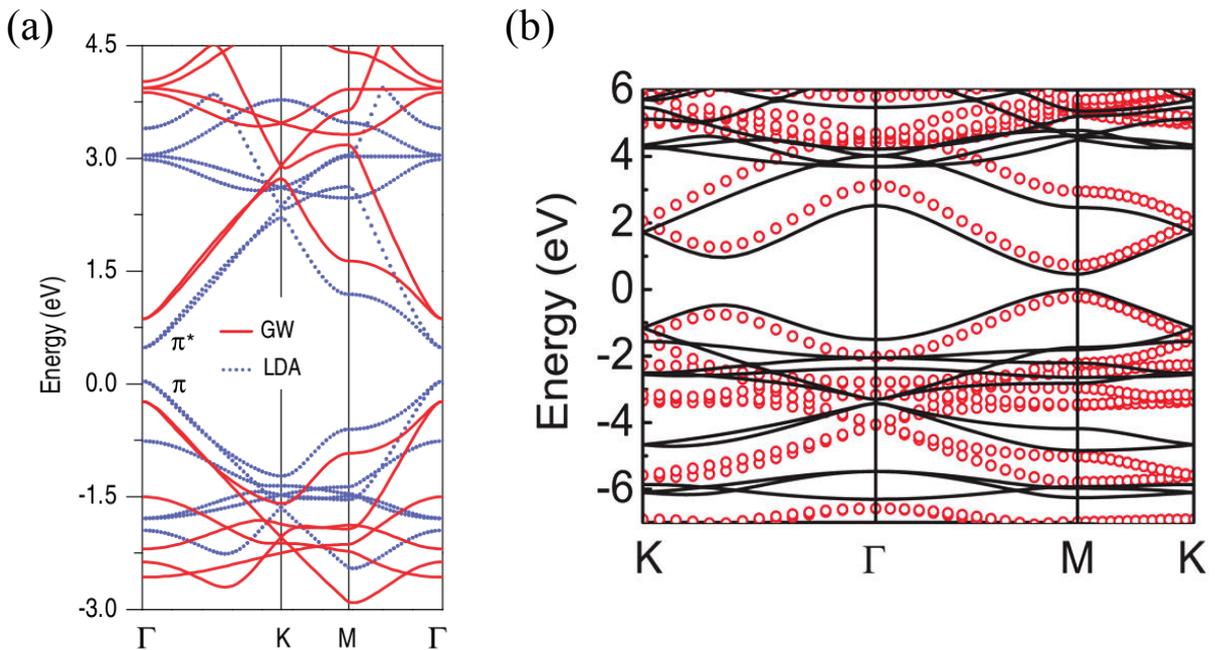


Figura 15: Estrutura de bandas eletrônicas do (a) grafidieno (GY-2) calculada via aproximação LDA (linhas azul pontilhadas) e GW (linhas vermelhas sólidas). Adaptado de [22]. (b) Estrutura de bandas eletrônicas do γ -GY calculada via aproximação GGA (linhas pretas sólidas) e HSE06 (círculos vermelho abertos). Adaptado de [60].

Um comportamento eletrônico diferente ocorre para as estruturas α -GY e β -GY. As Figs. 16(a)-(b) mostram as estruturas de bandas e densidade de estados (DOS, do inglês *Density of States*) do α -GY, onde se observa que as bandas de fronteira se tocam no E_F no ponto K, de maneira semelhante ao grafeno (ver Fig. 7). Como consequência, a DOS é zero no E_F , ou seja, o α -GY é um semicondutor de *gap* nulo [23]. Na Fig. 16(e) é mostrado o cone de Dirac formado

pelas bandas de valência e condução próximo ao ponto K. O β -GY também é um semiconductor de *gap* nulo, como mostra a sua estrutura de bandas na Fig. 16(c). No entanto, os cones de Dirac para esse sistema são localizados em pontos de mais baixa simetria ao longo da direção $\Gamma - M$ [23]. O perfil das bandas próximo ao ponto de Dirac é ilustrado na Fig. 16(f).

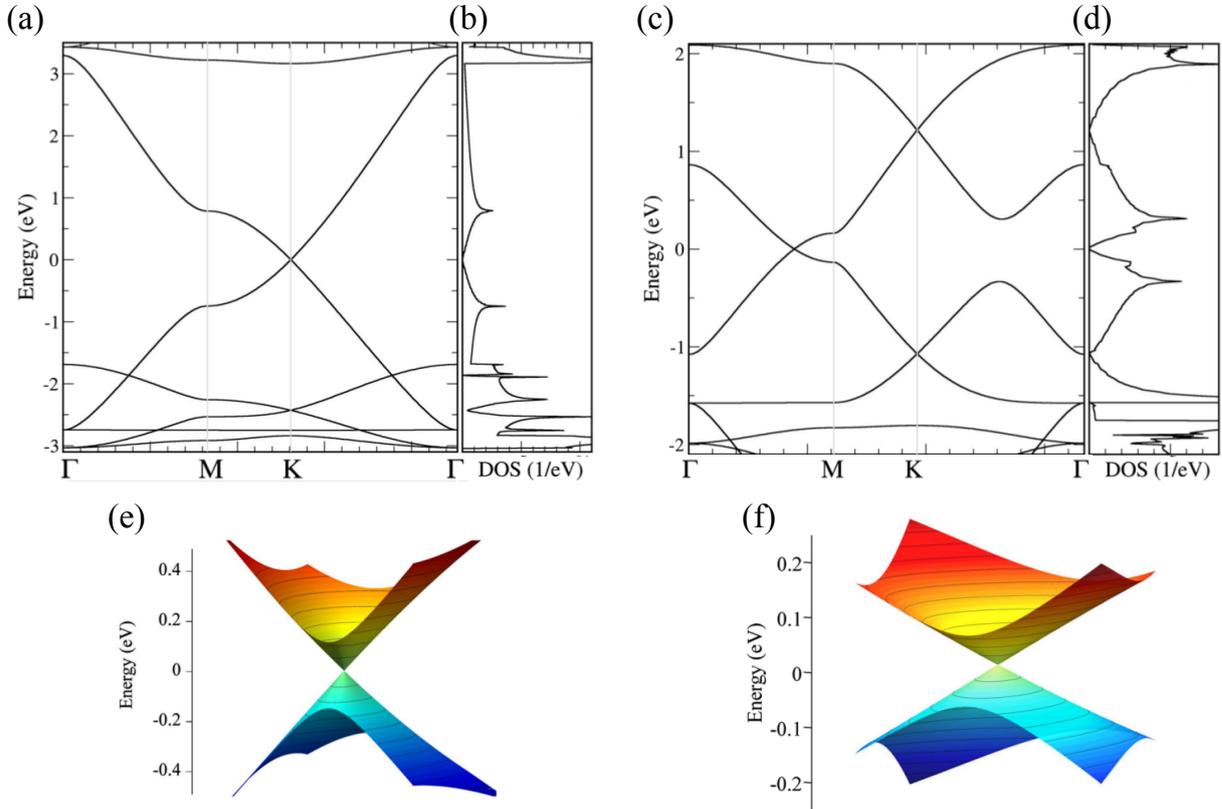


Figura 16: (a-d) Estruturas de bandas e DOS para os sistemas α -GY e β -GY, respectivamente. (e-f) Cone de Dirac formado pelas bandas de valência e condução próximo ao ponto de Dirac em K e entre Γ e M para o α -GY e β -GY, respectivamente. Adaptado de [23].

As propriedades eletrônicas dos grafinos têm sido moduladas por diferentes estratégias que incluem, por exemplo: dopagem [61], tensão [60], cortes formando estruturas *quasi*-unidimensionais [62, 63] e enrolando na forma de nanotubos [27, 30]. Dessa forma, na próxima seção serão discutidas as propriedades eletrônicas dos NTs de parede simples obtidos desses sistemas.

2.6.3 Nanotubos de grafinos de parede simples

Os nanotubos de grafinos de parede simples (SWGNTs), de maneira semelhante aos nanotubos de carbono convencionais (que têm o grafeno como estrutura base), podem ser vistos como o enrolamento do grafino de monocamada formando cilindros de diâmetro nanométrico. Na Fig. 17(a) é mostrada a estrutura atômica do grafidieno, que pode ser gerada por dois vetores de rede $\vec{a}_1 = a\hat{x}$ e $\vec{a}_2 = a(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$ com o parâmetro de rede $a = 9,57 \text{ \AA}$. Um nanotubo de

grafidieno (GDNT, do inglês *Graphdiyne nanotube*) de qualquer quiralidade pode ser gerado por esses dois vetores por meio do vetor quiral $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 - m\vec{a}_2$ ($|\vec{C}_h| = a(\sqrt{n^2 + m^2 + mn})$) e o vetor translacional $\vec{T} = -\frac{2m+n}{d_R}\vec{a}_1 - \frac{2n+m}{d_R}\vec{a}_2$, onde d_R é o máximo divisor comum de $2m+n$ e $2n+m$. Dessa forma, as expressões para o ângulo quiral, número de hexágonos, diâmetro e comprimento do tubo são análogas às obtidas para o grafeno, uma vez que a simetria da rede cristalina desses sistemas é hexagonal.

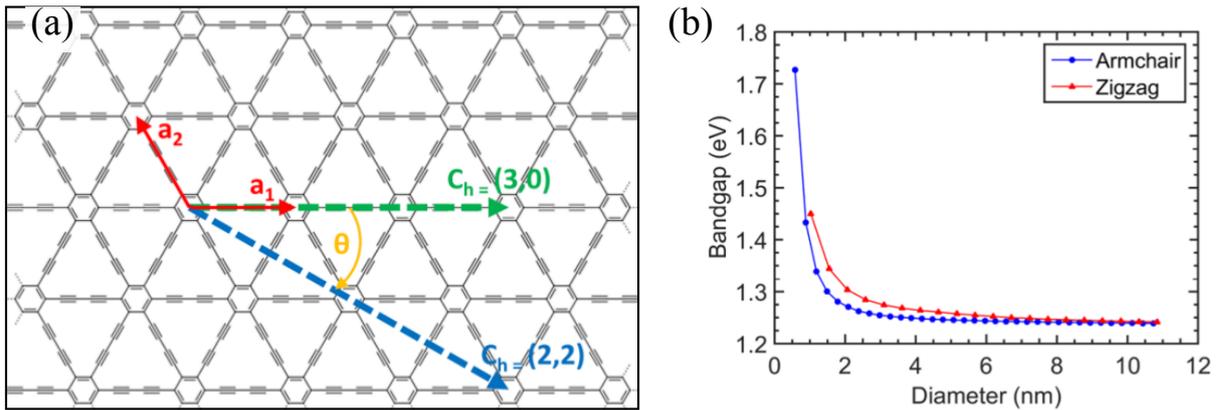


Figura 17: (a) Representação da estrutura atômica do grafidieno e dos vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Exemplos do vetor quiral \vec{C}_h para os GDNTs *armchair* (3,0) e *zig-zag* (2,2). (b) Valor do *gap* de energia como uma função do diâmetro para os GDNTs *armchair* e *zig-zag*. Adaptado de [27].

A nomenclatura (n, m) também é aplicada para os GDNTs. No entanto, GDNTs *armchair* são representados pelo índice quiral $(n, 0)$ com ângulo quiral $\theta = 0^\circ$ e nanotubos *zig-zag* são caracterizados por (n, n) com $\theta = 30^\circ$, que é uma convenção oposta à dos nanotubos de carbono [27]. Na Fig. 17(a) são ilustrados os vetores quirais para os GDNTs (3,0) e (2,2). Resultados computacionais mostram que todos os nanotubos de grafidienos, independente da quiralidade, são semicondutores de *gap* direto no ponto Γ [27]. A Fig. 17(b) apresenta o valor do *gap* de energia como uma função do diâmetro para os GDNTs *armchair* e *zig-zag*. Como esperado, o valor do *gap* dos NTs aproxima-se do valor do sistema 2D ($\approx 1,2$ eV) à medida que o diâmetro aumenta [27]. Nanotubos de grafidieno de 15 nm de espessura foram sintetizados em 2011 [28], apesar da larga espessura desses GDNTs, este trabalho abre a possibilidade futura da síntese de nanotubos de grafidieno e grafino de parede simples.

Os nanotubos de grafinos foram propostos teoricamente em 2003 por Coluci et al. [29]. A construção dos nanotubos de α -grafino (α -GNTs, do inglês α -*Graphyne nanotubes*) é feita de maneira análoga ao caso dos CNTs, uma vez que o grafeno e o α -GY possuem semelhantes anéis hexagonais. Dessa forma, a partir da definição do vetor quiral como $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, os NTs *armchair* e *zig-zag* são representados pelos inteiros (n, n) e $(n, 0)$, respectivamente, como mostrado na Fig. 18(a). Todos os α -GNTs *zig-zag* são semicondutores

e classificados em três famílias de acordo com a variação do *gap*: $n = 3m - 1$, $3m + 1$ e $3m$, onde m é um número inteiro, resultando na seguinte ordem de classificação da magnitude do *gap* de energia: $3m - 1 > 3m + 1 > 3m$ [30]. O valor do *gap* de energia como uma função do diâmetro para esses α -GNTs é mostrado na Fig. 18(b).

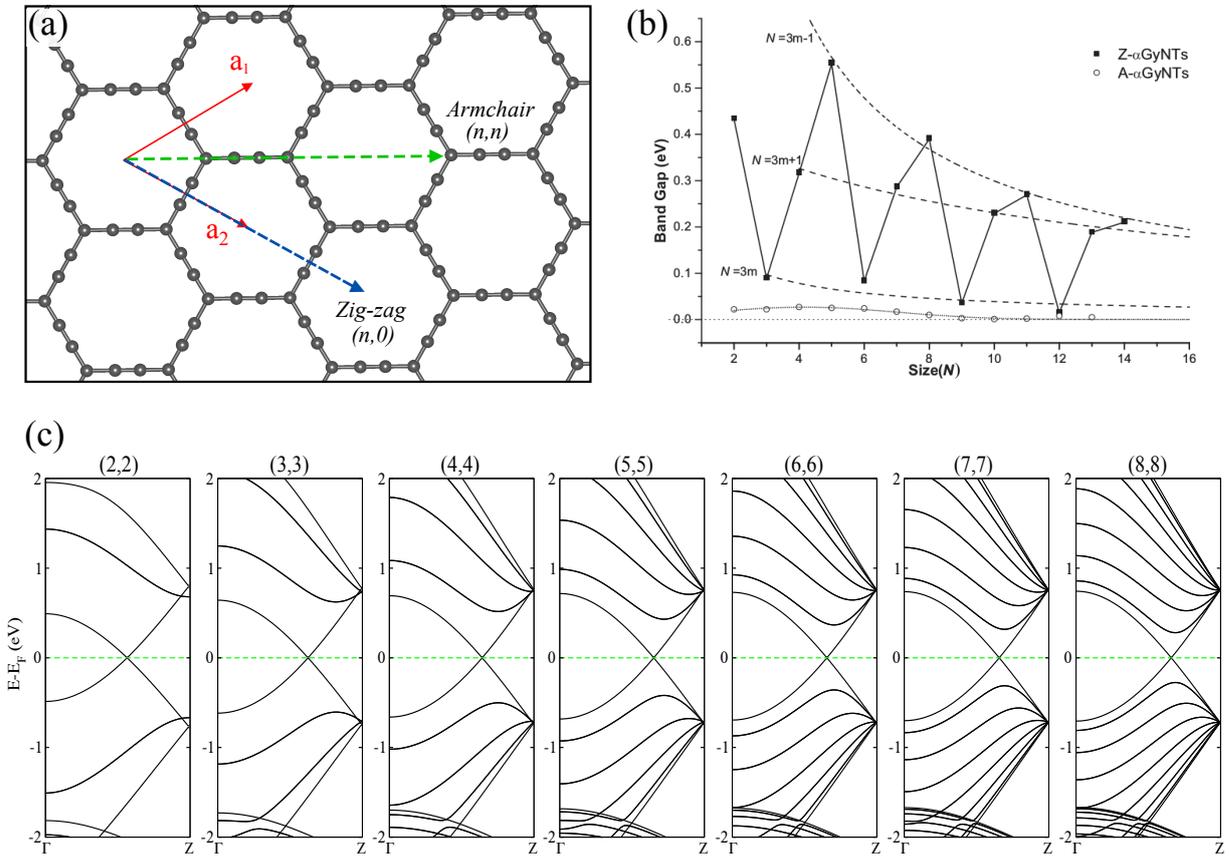


Figura 18: (a) Representação da estrutura atômica do α -GY, mostrando os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A direção dos vetores quirais \vec{C}_h para os α -GNTs *armchair* e *zig-zag* é ilustrada. (b) Valor do *gap* de energia como uma função do tamanho n para α -GNTs *armchair* e *zig-zag*. Adaptado de [30]. (c) Estrutura de bandas eletrônicas para os α -SWGNTs do tipo *armchair* com tamanho n variando de 2 a 8.

Os α -GNTs do tipo *armchair*, de acordo com a Ref. [30], com pequeno diâmetro são semicondutores de *gap* estreito e tornam-se metálicos quando $n \geq 9$. No entanto, espera-se que todos esses tubos *armchair* sejam metálicos, uma vez que a camada possui cones de Dirac nos vértices da BZ hexagonal, de maneira análoga ao grafeno. O estreito *gap* encontrado na Ref. [30] seja devido ao pequeno tamanho do *grid* de pontos k utilizados para representar as bandas de energia. Para verificar esse comportamento, foram calculadas as bandas de energia dos α -SWGNTs(n, n) com tamanho n variando de 2 a 8, utilizando 100 pontos k . Os resultados são mostrados na Fig. 18(c) e de fato, todos esses NTs são metálicos devido às duas bandas lineares que atravessam o E_F .

No caso dos nanotubos de β -grafino (β -GNTs, do inglês β -Graphyne nanotubes) e

γ -grafino (γ -GNTs, do inglês γ -*Graphyne nanotubes*), usa-se a mesma representação aplicada para os GDNTs, ou seja, os NTs *armchair* são caracterizados por $(n, 0)$ e os NTs *zig-zag* por (n, n) [29, 31]. A direção do vetor quiral dos NTs *armchair* $((n, 0))$ e *zig-zag* $((n, n))$ para os sistemas β -GY e γ -GY é mostrada nas Figs. 19(a)-(b), respectivamente. O valor do *gap* como uma função do tamanho n do NT para essas nanoestruturas é apresentado na Fig. 19(c). Todos os β -GNTs possuem *gap* de energia estreito sem correlação aparente com o tamanho [31], apresentando um comportamento diferente dos CNTs e dos α -GNTs, dos quais os tubos com quiralidade *zig-zag* são classificados em três famílias de acordo com o valor do *gap* [9, 30]. Isso acontece porque o cone de Dirac do β -GY se localiza em um ponto k de mais baixa simetria em relação ao caso α -GY.

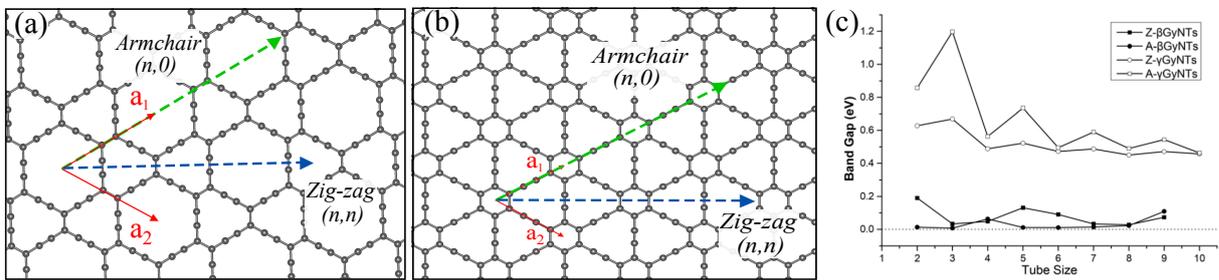


Figura 19: (a)-(b) Representação da estrutura atômica do β -GY e do γ -GY, respectivamente, mostrando os seus vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . A direção do vetor quiral \vec{C}_h para os NTs *armchair* e *zig-zag* é ilustrada em ambos os sistemas. (b) Variação do *gap* de energia como uma função do tamanho n do NT para essas nanoestruturas. Adaptado de [31].

Os γ -GNTs de ambas as quiralidades apresentam comportamento semicondutor com *gap* variando entre 1,20 eV e 0,48 eV, como mostrado na Fig. 19(c). Ambos os tubos (n, n) e $(n, 0)$ de γ -GY podem ser classificados em duas famílias: $n = 2m$ e $2m + 1$, onde m é um número inteiro positivo, de acordo com a seguinte ordem para a magnitude do *gap*: $2m + 1 > 2m$ [31]. Os valores dos *gap* diminuem com o aumento do tamanho do NT e convergem para o valor ($\approx 0,48$ eV) do γ -grafino bidimensional [31]. De acordo com esses resultados, os α -GNTs do tipo *zig-zag* e ambos γ -GNTs são potenciais candidatos na aplicação em nanodispositivos porque são semicondutores com *gap* de energia que pode ser controlado ajustando o tamanho do NT [30, 31].

Dessa forma, outro objetivo desta tese foi estudar as propriedades dos α -GNTs. Nesta etapa foram realizados dois trabalhos. O primeiro referiu-se a nanotubos de α -grafino de parede dupla (α -DWGNTs, do inglês α -*Double-walled Graphyne Nanotubes*), os quais são formados por dois α -SWGNTs concêntricos. O objetivo foi investigar a importância das interações entre as paredes dos α -DWGNTs sobre suas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas. No caso do segundo trabalho, foi realizado um estudo sobre o colapso dos α -SWGNTs, com o objetivo de determinar o diâmetro para o qual o NT colapsa e analisar suas correspondentes

propriedades eletrônicas.

2.7 Objetivo da tese

Esta tese tem como objetivo o estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono não convencionais, isto é, nanotubos que não tem como estrutura base o grafeno. Foram estudados NTs aquirais de parede simples construídos conceitualmente a partir de duas estruturas bidimensionais baseadas na fragmentação do fulereno C_{60} [32, 33]. Esses NTs foram chamados de C60NT1 e C60NT2, conforme a sua estrutura base [34]. Outra classe de NTs estudada foi de α -grafino. Nesse caso foram investigados NTs na configuração de parede dupla com quiralidade *zig-zag* e o colapso de NTs de parede simples com quiralidade *armchair*. Foi também estudado as propriedades estruturais e eletrônicas de três nanocarbonos bidimensionais construídos conceitualmente por blocos básicos semelhantes a molécula de aceptor de hidrogênio [35]. Além disso, o comportamento eletrônico dos NTs aquirais definidos a partir dessas estruturas foi investigado a partir do método ZF. Uma representação gráfica dos trabalhos desenvolvidos nesta tese é mostrada na Fig. 20.

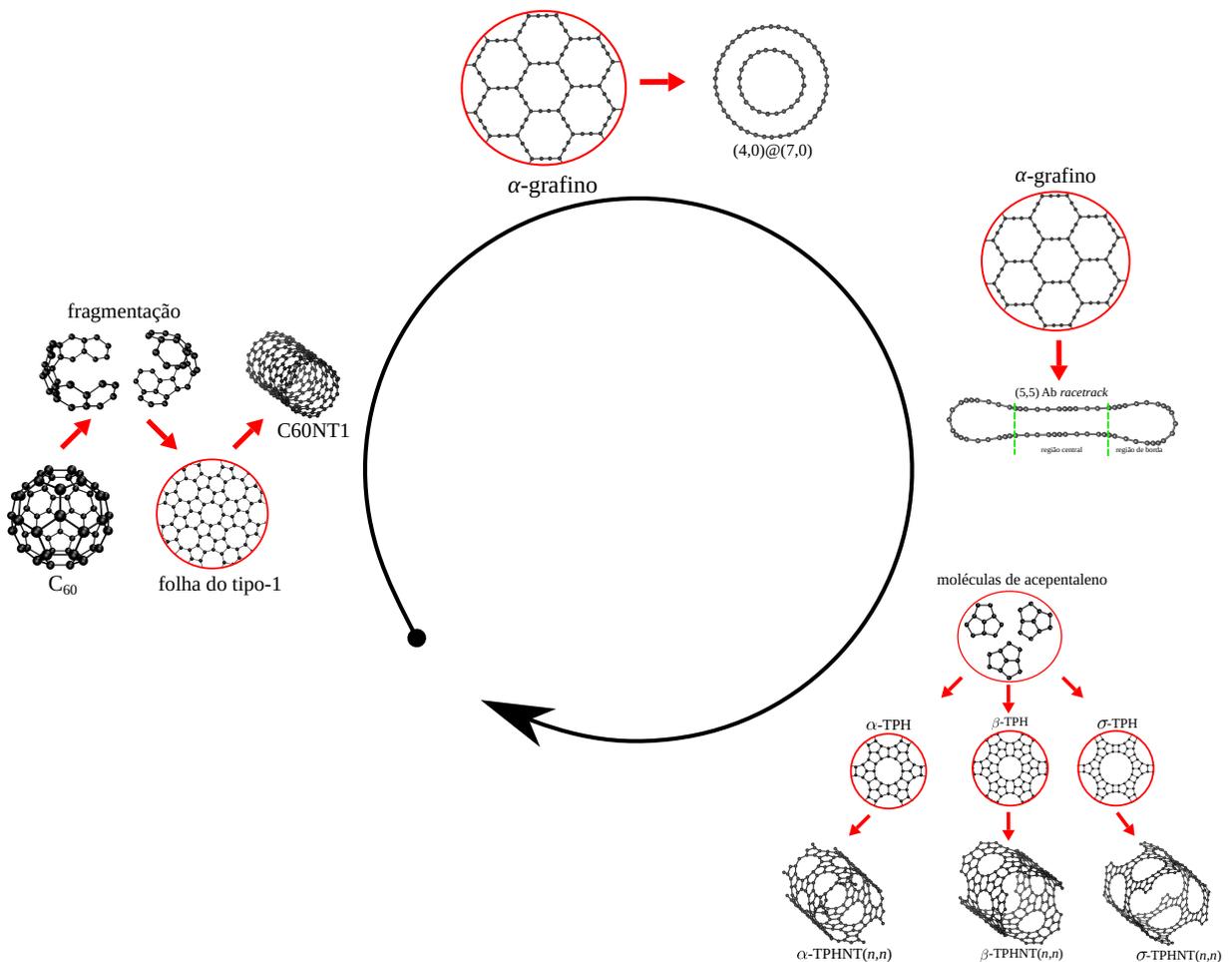


Figura 20: Representação gráfica dos trabalhos desenvolvidos nesta tese.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentado o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizado para investigar as propriedades eletrônicas de nanomateriais nesta tese. Inicialmente será descrito o Hamiltoniano e a aproximação de Born-Oppenheimer, que permite reduzir o problema para sua correspondente parte eletrônica. Em seguida, será introduzida a teoria da DFT e as outras aproximações utilizadas no cálculo da estrutura eletrônica. Para finalizar, serão descritas as principais características da metodologia implementada no código computacional SIESTA, utilizado para desenvolver os trabalhos desta tese.

3.1 O Hamiltoniano

A descrição de um sistema de muitos elétrons e núcleos interagindo entre si é dada pela equação de Schrödinger [64]

$$\hat{H}\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema, \hbar a constante de Planck e Ψ a função de onda total. O operador Hamiltoniano é escrito como

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_I^N \sum_{J \neq I}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde m e M_I são as massas do elétron e do núcleo I , respectivamente, \vec{r}_i e \vec{R}_I são as posições do i -ésimo elétron e I -ésimo núcleo, respectivamente. Z_I o número atômico do I -ésimo átomo e e a carga do elétron. Os dois primeiros termos da Eq. 3.2 representam os operadores energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa a interação Coulombiana entre elétrons e núcleos e os últimos dois termos correspondem às repulsões elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente [64].

Uma vez que o Hamiltoniano não depende do tempo, existe um conjunto completo de estados estacionários

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}; t) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \quad (3.3)$$

que são soluções da Eq. 3.1, onde a função de onda espacial ψ satisfaz a equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}\psi = E\psi, \quad (3.4)$$

sendo E a energia total do sistema. Dessa forma, o objetivo nesta tese é resolver a equação de Schrödinger independente do tempo para determinar os autovalores de energia E e obter a função de onda de nanomateriais.

Para resolver a Equação de Schrödinger (Eq. 3.1) é necessário fazer uso de aproximações, uma vez que a mesma envolve interações entre muitos corpos. A primeira aproximação a ser considerada é a que desacopla os movimentos eletrônicos e nucleares, chamada de aproximação de Born-Oppenheimer [64].

3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é motivada fisicamente pelo fato de os núcleos serem muito mais pesados que os elétrons, ou seja, $M \gg m$. Consequentemente, em cada instante do movimento nuclear, os elétrons se ajustam instantaneamente às novas configurações dos núcleos, assumindo o estado eletrônico fundamental. Isso significa que para os elétrons tudo se passa como se os núcleos estivessem parados a cada instante [65]. Levando esta aproximação ao extremo, o segundo termo da Eq. 3.2 pode ser desconsiderado, enquanto o último pode ser considerado uma constante, desacoplando os movimentos eletrônicos dos nucleares. O Hamiltoniano eletrônico é escrito como [64]

$$\hat{H}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_I^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \quad (3.5)$$

A equação de Schrödinger independente do tempo envolvendo o Hamiltoniano eletrônico é dada por

$$\hat{H}_e \Phi_e = \epsilon_e \Phi_e, \quad (3.6)$$

onde Φ_e é a função de onda eletrônica dada como

$$\Phi_e = \Phi_e(\vec{r}_i; \vec{R}_I), \quad (3.7)$$

descrevendo o estado quântico dos elétrons. Esta função de onda depende explicitamente das coordenadas dos elétrons, mas depende parametricamente das coordenadas nucleares. Isso significa que para um diferente arranjo estático dos núcleos, tem-se uma diferente função de onda Φ_e em função das coordenadas eletrônicas.

Apesar da dificuldade do problema ter sido reduzida com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer, deve-se fazer uso de outras aproximações. Isso porque o Hamiltoniano eletrônico ainda apresenta grande dificuldade de resolução devido à interação elétron-elétron. Além disso, a função Φ_e depende de todas as coordenadas eletrônicas, ou seja, quanto mais elétrons no sistema maior a quantidade de variáveis de Φ_e . Uma abordagem prática de resolver

este problema é fazer uso da Teoria do Funcional da Densidade, que considera a densidade eletrônica do sistema como a variável fundamental [66].

3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é um método bastante utilizado para o cálculo de estruturas eletrônicas devido tanto à eficiência computacional quanto à boa reprodução de resultados experimentais [66]. A ideia da DFT é considerar a densidade eletrônica como variável fundamental de um problema de muitos elétrons interagentes. Esta abordagem permite uma grande simplificação, uma vez que a entidade básica deixa de ser uma função de onda de muitas variáveis para se tornar uma função escalar de três variáveis (densidade em 3D).

A ideia do uso da densidade eletrônica surgiu nos trabalhos de Thomas e Fermi em 1927 [67], mas a teoria da DFT teve seus fundamentos estabelecidos nos trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 e, depois, Kohn e Sham em 1965 transformaram a DFT numa teoria prática para aplicações em sistemas moleculares e cristalinos [68, 69].

3.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT é baseada nos dois teoremas de Hohenberg e Kohn [68].

- Primeiro Teorema: Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, este potencial é determinado unicamente, exceto por uma constante aditiva, pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$.

Baseado neste teorema, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental, desde que ρ_o determina V_{ext} , o Hamiltoniano e, por sua vez, as funções de onda para os estados eletrônicos. Este teorema pode ser provado por *reductio ad absurdum*. Considere que existam dois potenciais externos $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$ diferentes para além de uma constante e que resultam na mesma densidade do estado fundamental $\rho_o(\vec{r})$. Os potenciais $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$ determinam dois Hamiltonianos diferentes H e H' , respectivamente, que possuem estados fundamentais descritos por ψ e ψ' . Portanto, a energia do estado fundamental ψ é dada por

$$E_o = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (3.8)$$

$$E_o < E'_o + \int \rho_o(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.9)$$

Similarmente tem-se que

$$E'_o < E_o + \int \rho_o(\vec{r}) [V'_{ext}(\vec{r}) - V_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.10)$$

Somando as Eq.(s)3.9 e 3.10, obtêm-se

$$E_o + E'_o < E_o + E'_o, \quad (3.11)$$

o que é um absurdo. Dessa forma, dois potenciais externos diferentes não podem levar à mesma densidade do estado fundamental.

- Segundo Teorema: Para um dado potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$, pode ser definido um funcional universal para a energia $E[\rho]$ em termos da $\rho(\vec{r})$. Quando o funcional da energia $E[\rho]$ é minimizado, o valor obtido é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata no estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Desta forma, o funcional $E[\rho]$ é suficiente para determinar a energia exata e a densidade do estado fundamental. Esse funcional da energia é definido como

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.12)$$

onde $F[\rho]$ é o funcional universal de Hohenberg-Kohn dado como

$$F[\rho] = T_e[\rho] + E_{e-e}[\rho], \quad (3.13)$$

onde $T_e[\rho]$ é o funcional da energia cinética e $E_{e-e}[\rho]$ descreve a energia de interação elétron-elétron. Além disso, o termo $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$ na Eq. 3.12 representa a contribuição do potencial externo (que inclui também o efeito dos núcleos) sentido pelos elétrons.

Considerando duas densidades diferentes $\rho_o(\vec{r})$ e $\rho'(\vec{r})$ com funções de onda ψ_o e ψ' (sendo $\rho_o(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental), respectivamente, tem-se os seguintes funcionais da energia

$$E[\rho_o] = F[\rho_o] + \int \rho_o(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (3.14)$$

$$E[\rho'] = F[\rho'] + \int \rho'(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.15)$$

Uma vez que $\rho_o(\vec{r})$ é a densidade correspondente ao estado fundamental ψ_o para $V_{ext}(\vec{r})$, tem-se que

$$E_o[\rho_o] < E[\rho']. \quad (3.16)$$

Logo, uma densidade ρ' diferente de ρ_o não pode ser um mínimo global do funcional da energia.

O procedimento de calcular a energia do estado fundamental poderia ser hipoteticamente realizado calculando a energia para diferentes valores de ρ até encontrar-se a densidade de menor energia. No entanto, esta estratégia é obviamente inviável devido à natureza do problema de muitos elétrons interagindo entre si, que torna o funcional universal $F[\rho]$ bastante

complexo. Este problema foi resolvido por Kohn e Sham em 1965, ao proporem substituir o sistema físico real por um sistema auxiliar de elétrons não interagentes que possui a mesma densidade ρ_o do estado fundamental do sistema real [69].

3.3.2 Equações de Kohn-Sham

Na proposta de Kohn e Sham, o termo de energia cinética $T_e[\rho]$ do sistema real é decomposto em dois: um que representa a energia cinética de partículas não interagentes, $T_s[\rho]$, e outro que representa a diferença entre esse termo e o funcional exato, $T_c[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho]$ [69]. Dessa forma, o funcional da energia total pode ser escrito como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho]. \quad (3.17)$$

Onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons independentes, o segundo termo representa a contribuição do potencial externo, o terceiro termo é o análogo clássico da energia de repulsão eletrostática (potencial de Hartree) e E_{xc} é a chamada energia de troca e correlação.

No modelo de Kohn-Sham, toda a dificuldade gerada pela interação entre os elétrons é separada da parte não interagente do problema e localiza-se no funcional E_{xc} . Esse termo de troca-correlação inclui a diferença entre as energias cinéticas do sistema físico real e do sistema auxiliar de partículas independentes, ou seja, $T_c[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho]$. Essa diferença entre as energias cinéticas descreve, em parte, a correlação entre os elétrons. Além disso, o termo de E_{xc} contém a parte não clássica da interação elétron-elétron, que também descreve, em parte, a correlação eletrônica e carrega a informação associada ao caráter antissimétrico da função de onda eletrônica com respeito à permutação das coordenadas de dois elétrons quaisquer, uma vez que os elétrons devem obedecer o princípio de Exclusão de Pauli. Essa última contribuição para o funcional E_{xc} faz parte da energia de troca.

A densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia total (Eq. 3.17) pode ser obtida a partir do princípio variacional, de tal modo que $\delta E[\rho] = 0$, além de obedecer o vínculo do número de partículas $N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = \text{constante}$. Dessa forma tem-se

$$\delta[E[\rho] - \mu(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N)] = 0, \quad (3.18)$$

onde μ é o multiplicador de Langrange. Logo

$$\delta[\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'] - \delta[\mu(\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N)] = 0. \quad (3.19)$$

O diferencial de um funcional $F[\rho]$ é dado por

$$\delta F[\rho] = \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \delta(\vec{r} - \vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.20)$$

onde $(\delta F[\rho]/\delta \rho(\vec{r}))$ é a derivada funcional de F com respeito a ρ no ponto \vec{r} . Portanto, a Eq. 3.19 pode ser reescrita como

$$\int \delta \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \mu(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}] d\vec{r} = 0. \quad (3.21)$$

Define-se um potencial efetivo sentido pelos elétrons como

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{xc}(\vec{r}), \quad (3.22)$$

onde

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (3.23)$$

Logo a Eq.3.21 fica

$$\int \delta \rho(\rho) [V_{eff}(\vec{r}) - \mu(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}] d\vec{r} = 0. \quad (3.24)$$

Esta expressão é análoga à equação obtida para um sistema de elétrons não interagentes sujeitos a um potencial externo V_{eff} . Neste caso, a densidade $\rho(\vec{r})$ é escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.25)$$

onde N é o número de elétrons e $\psi_i(\vec{r})$ são orbitais de um elétron. Dessa forma, Kohn e Sham concluíram que a densidade eletrônica para o caso de um sistema de elétrons interagentes também poderia ser escrita no estado fundamental como

$$\rho_o(\vec{r}) = \sum_i^N |\psi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (3.26)$$

onde $\psi_i^{KS}(\vec{r})$ são denominados orbitais de Kohn-Sham, sendo soluções da equação de Schrödinger de uma única partícula com um potencial efetivo dado pela Eq. 3.22. As equações de Kohn-Sham são dadas por

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) = \varepsilon \psi_i^{KS}(\vec{r}), \quad (3.27)$$

onde o potencial V_{KS} é dado pela Eq. 3.22. Observa-se que V_{KS} depende da densidade, que por sua vez depende das funções de onda ψ_i^{KS} , que somente são obtidas se o V_{KS} é conhecido. Dessa forma, as eq.(s) de Kohn-Sham podem ser resolvidas de forma autoconsistente da seguinte forma:

- I. A partir de uma densidade eletrônica tentativa inicial ρ_1 calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham usando a Eq.3.22;
- II. Com o V_{KS} , resolve-se as equações de Kohn-Sham, Eq.3.27, para obter um conjunto de orbitais ψ_i^{KS} ;
- III. Com os orbitais ψ_i^{KS} , uma nova densidade ρ_2 é calculada através da Eq.3.26;
- IV. Compara-se a densidade inicial ρ_1 e a nova densidade ρ_2 . Se a diferença entre as mesmas for maior que uma precisão desejada, o ciclo recomeça com uma nova densidade obtida por uma combinação entre ρ_1 e ρ_2 . O ciclo se repete até que o critério de convergência seja alcançado. Quando alcançado, a densidade obtida é a densidade do estado fundamental correspondendo ao potencial externo V_{ext} .

A resolução autoconsistente exata da equação de Kohn-Sham só é possível com o termo $E_{xc}[\rho]$ exato, uma vez que o V_{KS} depende do mesmo. Esse termo não possui forma analítica conhecida e deve-se fazer uso de aproximações em aplicações práticas, como será abordado na seção 3.4.

3.4 Termo de troca e correlação

O principal obstáculo para se resolver um sistema de muitos elétrons interagindo entre si utilizando a DFT encontra-se na descrição do funcional de troca-correlação, que contém a parte não clássica da interação elétron-elétron e os efeitos de correlação eletrônica relacionados ao uso da energia cinética de elétrons não interagentes. O modelo de Kohn-Sham possibilita a solução exata do problema eletrônico (para uma dada configuração dos núcleos) se o termo E_{xc} for exatamente conhecido. Porém, a forma analítica deste funcional não é conhecida e, portanto, deve-se fazer uso de aproximações sendo as mais utilizadas a aproximação da densidade local (LDA, do inglês Local Density Approximation) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês Generalized Gradient Approximation).

3.4.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Nesta aproximação, é considerado que a densidade varia lentamente e, dessa forma, a energia de troca e correlação do sistema interagente é obtida assumindo que a energia de troca-correlação por elétron no ponto \vec{r} do sistema real, $\epsilon_{xc}(\vec{r})$, seja igual à energia de troca-correlação por elétron do gás de elétron homogêneo ϵ_{xc}^h que possui a mesma densidade do sistema real no ponto \vec{r} [69]. Em termos matemáticos, escreve-se

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (3.28)$$

As contribuições de troca ϵ_x e correlção ϵ_c são tratadas separadamente

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c, \quad (3.29)$$

onde a energia de troca para o gás de elétrons homogêneo pode ser calculada através da energia de troca de Hartree-Fock, ou seja, [70]

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} [\rho(\vec{r})]^{1/3}. \quad (3.30)$$

Escrevendo ρ em função do raio de Wigner-Seitz r_s , ou seja, $\rho(\vec{r}) = 3/4\pi r_s^3$, tem-se que

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{3}{4\pi r_s^3}\right)^{1/3}, \quad (3.31)$$

$$\epsilon_x = -\frac{0,4582}{r_s(\vec{r})}. \quad (3.32)$$

A energia de correlação ϵ_c é mais complexa, tendo sido parametrizada com boa precisão por Ceperley e Alder em 1980, os quais utilizaram a simulação de Monte Carlos aplicada a um gás de elétrons homogêneo [71]. Esses resultados foram parametrizados por Perdew e Zunger através do raio de Wigner para altas ($r_s < 1$) e baixas ($r_s \geq 1$) densidades da seguinte forma [72] $\epsilon_c = \begin{cases} -0,1423/(1 + 1,9529\sqrt{r_s} + 0,3334r_s), & \text{se } r_s \geq 1 \\ -0,048 + 0,0311 \ln r_s - 0,00116r_s + 0,0020r_s \ln r_s, & \text{se } r_s < 1. \end{cases}$

Se a densidade eletrônica do sistema é fortemente não homogênea, então a aproximação LDA não é adequada para descrever este sistema. Neste caso é necessário introduzir estes efeitos da não homogeneidade no funcional $E_{xc}[\rho]$, o que é a base da aproximação do gradiente generalizado.

3.4.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Em sistemas onde a densidade eletrônica é fortemente não homogênea, o funcional de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é calculado em termos da densidade de carga total e do seu gradiente. Esta aproximação é chamada de aproximação do gradiente generalizado e escrita como

$$E_{xc}[\rho] = E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}); |\nabla\rho(\vec{r})|) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.33)$$

Uma vez que este funcional depende tanto de $\rho(\vec{r})$ quanto do módulo do gradiente ($|\nabla\rho(\vec{r})|$), a sua parametrização é mais complexa, existindo assim várias propostas de parametrização para o funcional [73–76]. Uma das mais populares é a desenvolvida por Perdew, Burkner e Ernzerhof a qual foi usada nesta tese [77].

3.5 Aproximação do Pseudopotencial

Os elétrons de um átomo podem ser separados em elétrons do caroço e de valência. Os elétrons de caroço pertencem às camadas eletrônicas mais internas de um átomo, estando fortemente ligados aos núcleos. Por sua vez, os elétrons de valência encontram-se em níveis energéticos mais altos e, conseqüentemente, menos ligados aos núcleos. São estes elétrons mais externos que participam das ligações químicas. Os elétrons de valência estão sujeitos a um potencial atrativo devido ao núcleo e também sentem um potencial repulsivo devido aos elétrons do caroço. Devido ao potencial fortemente atrativo na região do caroço, as funções de ondas de valência nessa região têm rápidas oscilações, e isto torna a descrição destes estados numericamente mais trabalhosa, exigindo uma base e uma malha maior, ou seja, um alto custo computacional.

Dessa forma, a ideia da aproximação do pseudopotencial é utilizar pseudofunções de onda correspondentes somente aos elétrons de valência e substituir o potencial combinado do núcleo e dos elétrons do caroço por um pseudopotencial efetivo atrativo e mais suave, atuando somente sobre as pseudofunções de valência, com a condição de que esse pseudopotencial reproduza os estados de valência do átomo real [78, 79]. A pseudofunção representa a parte da função de onda de valência sem os nodos característicos na região de caroço, exigindo assim um custo computacional menor. Os pseudopotenciais utilizados nos cálculos de estrutura eletrônica aqui apresentados são do tipo *ab initio* [79–82]. Eles são construídos resolvendo-se a equação de Schrödinger para átomos isolados com todos os elétrons e depois a equação é invertida para achar o pseudopotencial correspondente [79, 80]. Na teoria do funcional da densidade, isto é feito assumindo uma aproximação esférica para a blindagem dos elétrons do caroço e resolvendo de modo autoconsistente as eq.(s) de Kohn-Sham [79, 80]

$$(T + V^{KS}(\vec{r}))\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}). \quad (3.34)$$

Considerando somente a parte radial tem-se

$$\left(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V^{KS}[\rho]\right)rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl}rR_{nl}(r), \quad (3.35)$$

com $V^{KS}[\rho]$ sendo o potencial autoconsistente para um elétron dado como

$$V^{KS}[\rho] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho], \quad (3.36)$$

com ρ a densidade eletrônica para a função de onda envolvendo todos os elétrons, V_H o potencial de Hartree e V_{xc} o potencial de troca-correlação.

A construção dos pseudopotenciais *ab initio* aqui utilizados deve obedecer às se-

guintes condições de contorno:

- I. Para os autoestados de valência, os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais;
- II. A pseudofunção e a função real devem concordar para $r > r_c$, onde r_c é chamado de raio de corte;
- III. As integrais de 0 a r das densidades de carga real e da pseudo são iguais para $r > r_c$, para todos os estados de valência;
- IV. A derivada logarítmica da função real e pseudofunção e suas primeiras derivadas, em relação à energia, devem ser iguais para $r \geq r_c$.

As condições I e II garantem que o pseudopotencial iguale o potencial atômico na região $r > r_c$. Já III e IV são fundamentais para que o pseudopotencial seja transferível¹ para diversos ambientes químicos. A condição III garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido para $r > r_c$ deve ser o mesmo tanto para a carga real quanto para a pseudocarga. A condição IV garante que as propriedades de espalhamento do caroço iônico sejam mantidas com um erro mínimo. O pseudopotencial que obedece estas quatro propriedades é denominado de pseudopotencial de norma conservada, os quais foram propostos por Hamann, Schluter e Chiang [80].

A obtenção do pseudopotencial é realizada invertendo a equação de Schrödinger radial. Logo, invertendo a Eq.3.35, obtém-se

$$V_{blindado,l}^{PP} = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{PP}^l(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{PP}^l], \quad (3.37)$$

onde ε_l é o autovalor associado à energia de valência com o número quântico orbital l e R_{PP}^l a pseudofunção radial. Para que o pseudopotencial seja contínuo, é necessário que a pseudofunção de onda tenha derivadas contínuas até segunda ordem. Além disso, a pseudofunção de onda precisa ter um comportamento do tipo r^l próximo à origem para evitar singularidades no pseudopotencial.

O pseudopotencial dado pela Eq. 3.37 é blindado pelos elétrons de valência, dependendo fortemente dos mesmos. Uma vez que estes elétrons são os responsáveis por formar as ligações químicas, isso significa que o pseudopotencial blindado depende do ambiente químico no qual foi obtido e não pode ser transferido para outros meios químicos. Porém, para o estudo das propriedades dos mais diversos materiais, é necessário garantir a transferibilidade dos

¹O conceito de transferibilidade está relacionado ao fato do pseudopotencial poder ser aplicável em ambientes diferentes daquele que foi construído. Por exemplo, um pseudopotencial é construído para o caso atômico, mas também pode ser usado para estudar molécula e/ou sólido, que forneça resultados precisos.

pseudopotenciais. Uma maneira de aumentar a transferabilidade do pseudopotencial blindado (Eq. 3.37), é remover os efeitos da blindagem dos elétrons de valência gerando o pseudopotencial iônico. Isto é feito removendo os potenciais de Hartree (V_H^{PP}) e troca-correlação (V_{xc}^{PP}), obtidos a partir da pseudofunção de onda de valência, do potencial blindado obtendo um potencial devido somente ao caroço iônico

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{blindado,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r), \quad (3.38)$$

sendo geralmente escrito contendo uma parte local e outra não local na forma

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nao-local,l}(r) \hat{P}_l. \quad (3.39)$$

Aqui $V_{ion,local}^{PP}(r)$ é o potencial local dependendo apenas de r , enquanto

$$V_{nao-local,l}(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) - V_{ion,local}^{PP}(r), \quad (3.40)$$

é o potencial não local que depende de l [58]. Uma vez que a não localidade ocorre somente na componente angular, este termo também é denominado semi-local. \hat{P}_l é o operador projeção para as l -ésima componente do momento angular da função de onda. O potencial semilocal pode assumir uma forma não local utilizando o procedimento proposto por Kleinman e Bylander (KB) [83]

$$V_{nao-local,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nao-local}(r) \Phi_l^{PP,0}(r)\rangle \langle \Phi_l^{PP,0}(r) V_{nao-local}(r)|}{\langle \Phi_l^{PP,0}(r) | V_{nao-local}(r) | \Phi_l^{PP,0}(r) \rangle}, \quad (3.41)$$

com $V_{nao-local}(r)$ sendo o potencial semi-local e $\Phi_l^{PP,0}(r)$ a pseudofunção de onda atômica de referência que inclui a componente do momento angular para a qual o pseudopotencial será calculado. A forma do potencial não local de Kleinman e Bylander tem por objetivo reduzir o número de operações numéricas necessárias para calcular os elementos de matriz do pseudopotencial [83].

3.5.1 Pseudopotencial de Troullier-Martins

Os pseudopotenciais gerados pela parametrização de N. Troullier e José Martins são uma generalização do procedimento proposto por Kerker [81]. Uma vez que as condições são impostas sobre a pseudofunção de onda, Kerker propôs modificar diretamente a função de onda para, assim, obter o pseudopotencial correspondente por meio da inversão da equação de Schrödinger. Dessa forma, a parte radial da pseudofunção de onda tem o seguinte comportamento [81]

$$R_l^{PS}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}, & \text{para } r \geq r_c, \\ r^l \exp[p(r)], & \text{para } r \leq r_c. \end{cases}$$

Onde $p(r)$ é um polinômio de ordem $n = 4$,

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_3 r^3 + C_4 r^4, \quad (3.42)$$

e R_l^{AE} a parte radial da função atômica real. O termo linear em r foi excluído para evitar singularidade do pseudopotencial em $r = 0$. Os coeficientes são determinados a partir de condições análogas as dos pseudopotenciais de HSC [81]:

1. A função de onda real e a pseudofunção devem ter os mesmos os autovalores de valência para uma dada configuração eletrônica;
2. Pseudofunção de onda sem nós e igual à real para $r > r_c$;
3. A primeira e a segunda derivada da pseudofunção devem ser iguais as da real em r_c ;
4. A carga real e a pseudo devem ser iguais até $r > r_c$.

Troullier e Martins, com o objetivo de suavizar ainda mais o pseudopotencial de Kecker, aumentaram a ordem n do polinômio para 6 em r^2 , resultando em [82]

$$p(r) = C_0 + C_2 r^2 + C_4 r^4 + C_8 r^8 + C_{10} r^{10} + C_{12} r^{12}, \quad (3.43)$$

onde os coeficientes são determinados pelas mesmas condições anteriores juntamente com a continuidade das primeiras quatro derivadas no r_c . Impõe-se ainda a continuidade do potencial blindado e de suas duas primeiras derivadas em r_c . Tal suavização do pseudopotencial garante uma rápida convergência das propriedades do sistema. Estes pseudopotenciais foram utilizados neste trabalho conforme estão implementados no pacote SIESTA [58].

3.6 O código SIESTA

Nesta seção serão descritas resumidamente as principais características da metodologia implementada no código computacional SIESTA [58]. O SIESTA faz uso da aproximação do pseudopotencial aplicado à DFT e um conjunto de base numérico e localizado para expandir os orbitais de Kohn-Sham.

3.6.1 Funções de Base

O conjunto de funções de base utilizado para descrever os orbitais de Kohn-Sham ϕ_i^{KS} dentro do seu raio de alcance é formado por funções dadas pelo produto de uma função

radial e um harmônico esférico [84]

$$\phi_{nlm}(\vec{r}) = \varphi_{ln}(\vec{r}_i) \gamma_l^m(\hat{r}_i), \quad (3.44)$$

onde $\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_I$, com \vec{R}_I a posição do núcleo I , ao qual a função de base pertence. A parte radial $\varphi_{ln}(\vec{r}_i)$ é expressa em função de orbitais atômicos numéricos (NAOs, do inglês *Numerical Atomic Orbitals*) [84].

O tamanho da base corresponde ao número de NAOs para cada canal de momento angular. O caso mais simples é utilizar apenas uma função numérica, para o que neste caso a base é chamada de base mínima ou *single- ζ* (SZ). Pode-se melhorar a descrição radial adicionando uma segunda função para o mesmo momento angular, chamada de base *double- ζ* (DZ). Adicionando mais funções de base, gera-se uma base *multiple- ζ* (MZ).

Os NAOs são obtidos resolvendo a equação de Schrödinger radial com o potencial dado pela soma do pseudopotencial para o correspondente momento angular l desejado e um potencial de confinamento. Após determinada a primeira função de base $\varphi_l^{1\zeta}(\vec{r}_i)$, a segunda função $\varphi_l^{2\zeta}(\vec{r}_i)$ é obtida de tal modo que reproduza $\varphi_l^{1\zeta}(\vec{r}_i)$, mas de modo que seu comportamento seja de um polinômio para raios menores que um dado raio de separação r_l

$$\varphi_l^{2\zeta}(\vec{r}) = \begin{cases} r_l(a_l - b_l r^2), & \text{se } r < r_l, \\ \varphi_l^{1\zeta}(\vec{r}), & \text{se } r \geq r_l. \end{cases}$$

Aqui, a_l e b_l são determinados impondo a continuidade da função e de sua derivada em r_l . Devido ao longo alcance destas funções, é útil considerar a diferença entre as mesmas $\varphi_l^{1\zeta}(\vec{r}_i) - \varphi_l^{2\zeta}(\vec{r}_i)$ no lugar de $\varphi_l^{2\zeta}(\vec{r}_i)$. Dessa forma, a segunda função ζ é mais curta, anulando-se além de r_l e, como consequência, reduzindo a sobreposição das funções de base. Este procedimento pode ser usado para calcular bases *multiple- ζ* .

A flexibilidade angular é obtida adicionando camadas de momentos angulares mais altas. Este procedimento pode ser realizado aplicando-se um campo elétrico uniforme como uma perturbação ao Hamiltoniano de um átomo. Considerando a teoria de perturbação de primeira ordem, pode-se calcular o orbital de polarização $\phi_{l+1}(\vec{r})$ do último orbital de valência ocupado $\varphi_l(\vec{r})$. Para uma base DZ e incluindo a flexibilidade angular, tem-se uma base *Double- ζ Polarizada* (DZP, do inglês *Double-zeta Plus Polarization*).

O raio de corte, ou alcance, de cada orbital é determinado através de um parâmetro chamado de *energy shift* $\Delta\varepsilon$. Este parâmetro corresponde ao aumento de energia que cada orbital experimenta quando confinado num poço de potencial. A função do potencial de confinamento é manter a função de base localizada. Neste sentido, o potencial utilizado pelo SIESTA é escrito como

$$V(\vec{r}) = \frac{V_o \exp\left(\frac{-r_c - r_i}{r - r_i}\right)}{r_c - r}. \quad (3.45)$$

Este potencial é zero na região do caroço, cresce rapidamente para um raio interno r_i , com todas as derivadas contínuas, e diverge em r_c , assegurando a localização das funções de base [84].

3.6.2 Hamiltoniano Eletrônico

Utilizando a abordagem do pseudopotencial não local, o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como [58]

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{local}(\vec{r}) + \sum_I V_I^{KB} + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (3.46)$$

Onde $\hat{T} = \frac{-\nabla^2}{2}$ é a energia cinética, $V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})$ os potenciais de Hartree e troca-correlação, respectivamente. $V_I^{local}(\vec{r})$ e V_I^{KB} são as partes local e não local do pseudopotencial do átomo I .

A parte local $V_I^{local}(\vec{r})$ do pseudopotencial tem um comportamento de longo alcance. Com objetivo de contornar este aspecto, utiliza-se um potencial atômico $V_I^{atom}(\vec{r})$ criado por uma densidade de carga atômica. Dessa forma tem-se

$$V_I^{AN} = V_I^{local} + V_I^{atom}. \quad (3.47)$$

Assim, a adição de carga blindada V_I^{local} , obtendo o átomo neutro e mantendo o V_I^{AN} localizado.

É necessário compensar a adição de carga feita ao sistema. Este procedimento é feito considerando a diferença entre a densidade de carga do cálculo autocoistente $\rho(\vec{r})$ e a soma das densidades atômicas $\rho^{atom} = \sum_I \rho_I^{atom}$, ou seja,

$$\delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho^{atom}. \quad (3.48)$$

Dessa forma, utilizando $\delta\rho(\vec{r})$, obtém-se o potencial eletrostático $\delta V^H(\vec{r})$ sendo menor que o potencial obtido com a densidade $\rho(\vec{r})$. Portanto, o Hamiltoniano eletrônico do SIESTA é escrito como

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I V_I^{AN} + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (3.49)$$

Os elementos de matriz referentes aos dois primeiros termos envolvem integrais de dois centros atômicos e são calculados no espaço recíproco. Os elementos referentes aos outros termos do Hamiltoniano são calculados no espaço real utilizando um *grid*. A precisão do *grid* é controlada por uma energia de corte E_c definida como a máxima energia cinética das ondas planas passíveis de serem descritas por esse *grid*.

O termo V_I^{AN} é tabulado como uma função da distância entre os átomos e pode ser interpolado em qualquer ponto desejado do *grid*. Os outros dois termos devem ser calculados

através da densidade eletrônica, definida como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.50)$$

com ψ_i escritos em termos de bases atômicas $\psi_i = \sum_\mu \phi_\mu c_{\mu i}$ e n_i sendo a ocupação do estado ψ_i . Definindo a matriz densidade como $\rho(\mu\nu) = \sum_i c_{\mu i} n_i c_{i\nu}$, a densidade eletrônica pode ser escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho(\mu\nu) \phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu^*(\vec{r}). \quad (3.51)$$

O potencial $\delta V^H(\vec{r})$ é calculado através de $\delta\rho(\vec{r})$. Logo, obtém-se $\rho^{atom}(\vec{r})$ nos pontos do *grid* como uma soma das densidade atômicas e em seguida é subtraída de $\rho(\vec{r})$, obtendo $\delta\rho(\vec{r})$. Depois resolve-se a equação de Poisson para obter $\delta V^H(\vec{r})$.

4 PROPRIEDADES DOS NANOTUBOS CONSTRUÍDOS DE FRAGMENTOS DE MOLÉCULAS C_{60}

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos conceitualmente construídos a partir de duas estruturas bidimensionais baseadas em fullerenos C_{60} fragmentos. Essas estruturas 2D foram recentemente propostas teoricamente [32], sendo denominadas de folha-1 e folha-2, como apresentado no capítulo da revisão bibliográfica na seção 2.5.3. Nesse sentido, os nanotubos obtidos a partir do enrolamento da folha-1 (-2) são denominados de C60NT1s (C60NT2s) nesta tese. Inicialmente, serão apresentadas as estruturas estudadas e os detalhes computacionais do método aplicado para descrever esses sistemas. Em seguida, serão descritas as propriedades estruturais e a estabilidade energética. Em relação às propriedades eletrônicas, serão discutidas as estruturas de bandas que foram calculadas via DFT e que também foram racionalizadas em termos do método ZF. Além disso, serão apresentados os resultados da aplicação de um campo elétrico transversal sobre as propriedades dessas nanoestruturas.

4.1 Estruturas geométricas

Na Fig. 21(a) é mostrada a estrutura atômica da folha-1, formada por pentágonos, hexágonos e octógonos. A rede cristalina é quadrada, com vetores primitivos dados por $\vec{a}_1 = a(1, 0)$ e $\vec{a}_2 = a(0, 1)$, onde $a = 7,47 \text{ \AA}$ é a constante de rede. A partir do enrolamento deste sistema, pode-se gerar nanotubos de diferentes quiralidades [34]. Este procedimento é caracterizado pelo vetor quiral \vec{C}_h e translacional \vec{T} . O vetor quiral é definido como uma combinação linear dos vetores primitivos da folha, ou seja,

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (4.1)$$

onde n e m são números inteiros que determinam as propriedades estruturais dos nanotubos. O vetor translacional \vec{T} é dado por

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2, \quad (4.2)$$

com t_1 e t_2 sendo inteiros. Usa-se o fato que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e impõe-se que $|\vec{T}|$ seja o menor possível. Assim, o vetor \vec{T} conecta duas células unitárias ao longo do eixo do tubo e, juntamente com o vetor \vec{C}_h , gera a célula unitária da estrutura. Satisfazendo as duas condições obtém-se

$$t_1 = \frac{m}{x} \quad t_2 = -\frac{n}{x}, \quad (4.3)$$

onde x é o máximo divisor comum de n e m . Os NTs aquirais são definidos em dois tipos: $C60NT1(n, n)$ e $C60NT1(n, 0)$. Na Fig. 21(a) é mostrada a célula unitária do $C60NT1(3, 3)$

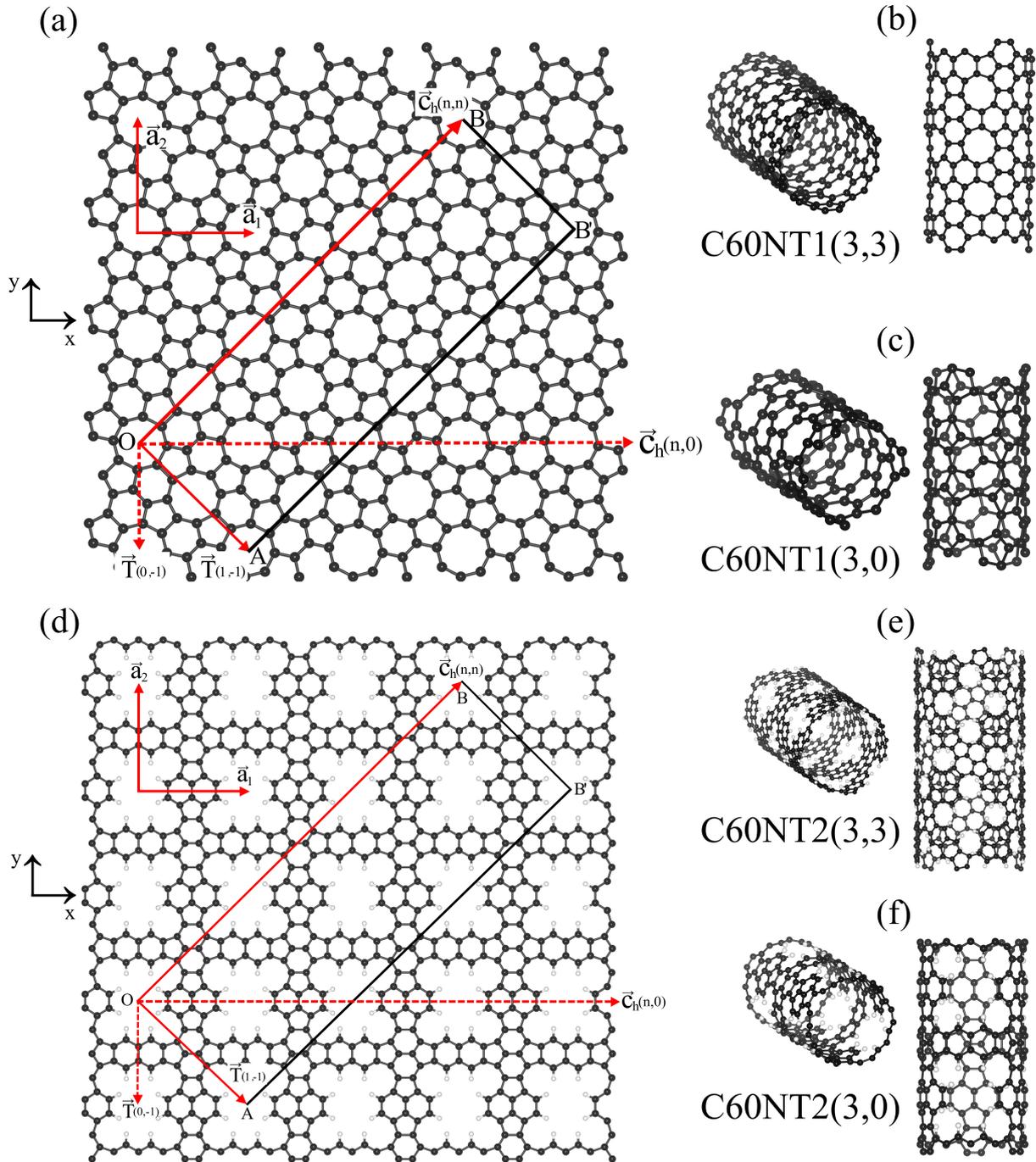


Figura 21: Estrutura atômica da (a) folha-1 e (d) folha-2 mostrando os vetores primitivos da rede ($\vec{a}_1; \vec{a}_2$). \vec{C}_h e \vec{T} são os vetores quiral e translacional do nanotubo, respectivamente. (b)-(c) Estruturas atômicas do $C60NT1(3,3)$ e $C60NT1(3,0)$. (e)-(f) Estruturas atômicas do $C60NT2(3,3)$ e $C60NT2(3,0)$. Os átomos de carbono e hidrogênio são indicados pelas cores cinza escuro e branco, respectivamente [34].

projetada na folha-1, representada pelo retângulo $OAB'B$. Na Fig. 21(b) é ilustrada a geometria do tubo correspondente, enquanto a estrutura do C60NT1(3, 0) é mostrada na Fig. 21(c).

Ao contrário da folha-1, a folha-2 tem poros com bordas saturadas com hidrogênios para aumentar sua estabilidade, eliminando ligações pendentes e assegurando uma hibridização sp^2 para todos os átomos de carbono, como mostrado na Fig. 21(d). A partir deste sistema, são definidos três tipos diferentes de nanotubos aquirais: C60NT2(n, n), C60NT2($n, 0$) e C60NT2-($0, n$) [34]. Na Fig. 21(d) é apresentada a célula unitária do C60NT2(3,3) projetada na rede 2D da folha-2, representada pelo retângulo $OAB'B$. Na Fig. 21(e) é ilustrada a estrutura atômica do respectivo C60NT2(3,3). Os NTs C60NT2($n, 0$) e C60NT2($0, n$) tem o mesmo número de átomos, mas diferem pela orientação espacial dos poros. Como um exemplo ilustrativo, a estrutura atômica do C60NT2(3, 0) é mostrada na Fig. 21(f).

O ângulo quiral θ_c dos nanotubos do tipo C60NT1 pode ser definido como o ângulo entre o vetor \vec{C}_h e \vec{a}_1 , resultando em

$$\theta_c = \cos^{-1}\left(\frac{n}{\sqrt{n^2 + m^2}}\right). \quad (4.4)$$

No caso do C60NT1($n, 0$), o ângulo quiral é $\theta_c = 0^\circ$, enquanto o valor dos C60NT1(n, n) é $\theta_c = 45^\circ$. O diâmetro, antes do relaxamento, pode ser expresso como

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2}}{\pi}. \quad (4.5)$$

O número \mathcal{N} de células unitárias do sistema 2D na célula unitária do nanotubo é obtida ao se dividir $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$ por $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, ou seja,

$$\mathcal{N} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{n^2 + m^2}{x}. \quad (4.6)$$

O comprimento aproximado L dos nanotubos é definido como

$$L = |\vec{T}| = \frac{a}{d}\sqrt{2(n^2 + m^2)}. \quad (4.7)$$

Embora os vetores primitivos da rede cristalina da folha-2 não tenham exatamente o mesmo comprimento, a pequena variação percentual ($\sim 0,6\%$) permite aproximar a sua rede cristalina por uma quadrada com parâmetro de rede $a \sim 10,67 \text{ \AA}$. Dessa forma, as expressões aproximadas para as propriedades geométricas desses nanotubos são as mesmas obtidas para os C60NT1s. O ângulo quiral para os sistemas C60NT2(n, n) é $\theta_c = 45^\circ$, enquanto C60NT2($n, 0$) e C60NT2($0, n$) tem $\theta_c = 0^\circ$ e $\theta_c = 90^\circ$, respectivamente.

4.2 Detalhes computacionais

A metodologia aplicada no estudo dos C60NTs é baseada na DFT conforme implementada no pacote SIESTA [58] e descrita no capítulo 3. Todos os cálculos foram realizados utilizando uma base *double- ζ* complementada com orbitais de polarização (DZP) para descrever os elétrons de valência e o pseudopotencial de Troullier-Martins para substituir os elétrons do caroço [82]. Para o funcional de troca e correlação, foi usada a aproximação GGA com a parametrização proposta por PBE [77]. Foi considerado 300 Ry para a *grid* no espaço real.

A direção axial dos NTs é definida ao longo do eixo z e, para evitar interações entre as imagens vizinhas, uma região de vácuo de 16 Å foi usada. Um conjunto de 15 (28) pontos k , segundo a amostragem de *Monkhorst-Pack* [85], ao longo do eixo do NT foi usado para integrações da BZ para o sistema com maior (menor) célula unitária. Essa escolha de pontos k foi feita de modo a usar uma densidade uniforme de pontos. Todas as estruturas foram completamente relaxadas usando uma tolerância de força máxima em cada átomo de 0,01 eV/Å e uma tolerância para o tensor de *stress* de 0,1 GPa.

Foi ainda estudado o efeito de um campo elétrico transversal externo sobre as propriedades dos NTs. O mesmo foi introduzido por meio de um potencial gerado por um campo elétrico uniforme ao longo do eixo x (perpendicular ao eixo do tubo) da seguinte forma

$$V_{ext} = |e|\varepsilon x \quad \left(-\frac{L_x}{2} < x \leq \frac{L_x}{2}\right), \quad (4.8)$$

onde ε é a magnitude do campo elétrico e L_x é a largura da caixa de simulação ao longo da direção x , escolhida para ser grande o suficiente para que o tubo esteja localizado no centro da caixa, evitando a descontinuidade do potencial elétrico nos limites da supercélula.

4.3 Propriedades estruturais e energéticas

As estruturas dos C60NTs aqui estudados correspondem aos casos aquirais com n variando de 2 a 5. As estruturas atômicas para os C60NTs com $n = 2$ e 5 são mostradas na Fig. 22. No caso dos C60NT1s, os comprimentos das ligações $C - C$ nos pentágonos, hexágonos e octógonos situam-se nos intervalos de 1,42-1,49 Å, 1,40-1,48 Å e 1,40-1,49 Å, respectivamente, indicando uma hibridização próxima da sp^2 do grafeno. Para os nanotubos porosos C60NT2s, o comprimento da ligação $C - H$ é $\sim 1,10$ Å, enquanto os comprimentos mínimo e máximo da ligação $C - C$ são 1,38 Å e 1,50 Å, respectivamente.

Na Tabela 1 é apresentado o número de átomos, a quantidade de células unitárias da folha (\mathcal{N}) contida na célula unitária do respectivo nanotubo e seu diâmetro antes ($d_{inicial}$) e depois (d_{relax}) do relaxamento, dados em Å, para cada C60NT1 estudado. Uma vez que o vetor quiral de um C60NT1(n, n) é maior que o de um C60NT1($n, 0$), sua célula unitária tem mais

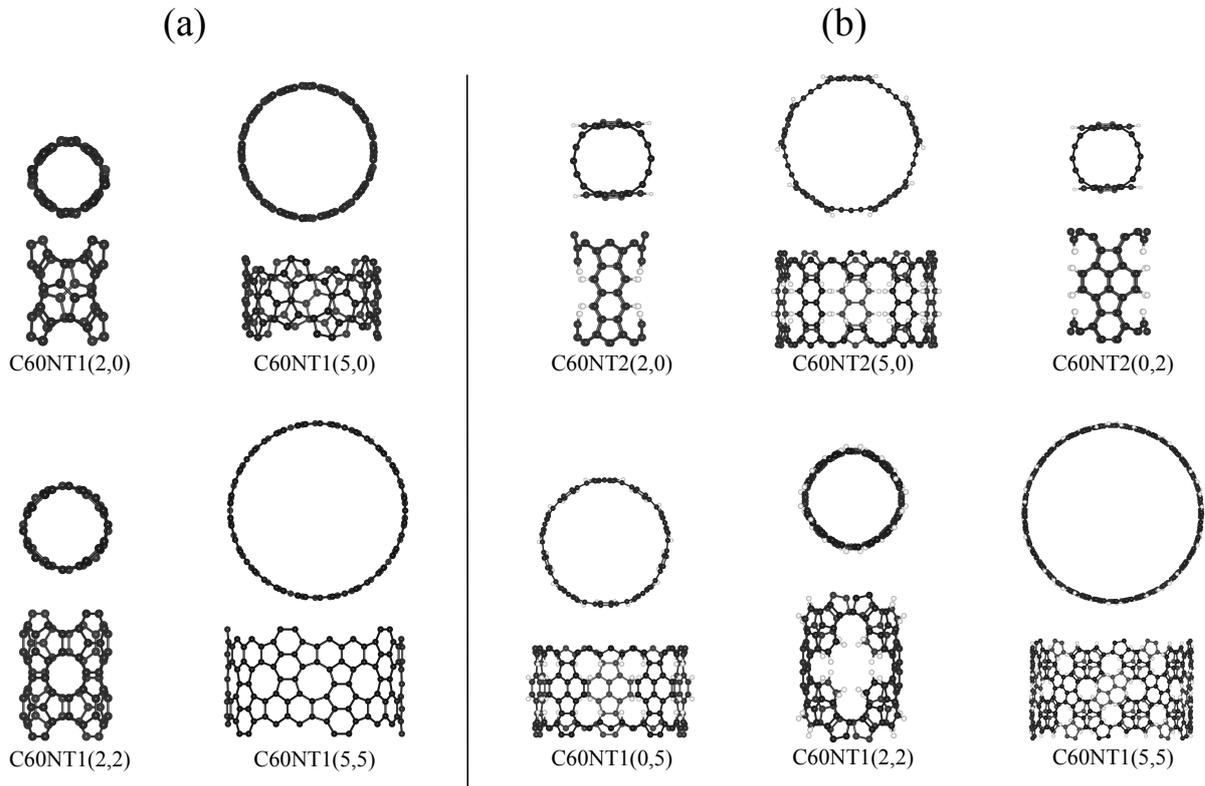


Figura 22: Estruturas atômicas dos nanotubos aquirais (a) C60NT1s e (b) C60NT2s para $n = 2$ e 5.

átomos e um diâmetro maior, como mostrado na Tabela 1. Observa-se que a diferença entre os diâmetros inicial e relaxado diminui com o aumento do diâmetro, como esperado, uma vez que a curvatura do nanotubo diminui.

Tabela 1: Número de átomos, de células unitárias da folha (\mathcal{N}) e os diâmetros (em Å) antes ($d_{inicial}$) e depois (d_{relax}) do relaxamento para os C60NT1s [34].

C60NT1	nº de átomos	\mathcal{N}	$d_{inicial}$	d_{relax}
(2,0)	40	2	4,75	4,86
(3,0)	60	3	7,12	7,21
(4,0)	80	4	9,50	9,57
(5,0)	100	5	11,87	11,93
(2,2)	80	4	6,71	6,74
(3,3)	120	6	10,08	10,10
(4,4)	160	8	13,43	13,45
(5,5)	200	10	16,79	16,81

Na Tabela 2 são apresentadas as propriedades estruturais dos C60NT2s. Para o cálculo do diâmetro relaxado desses tubos, não foram considerados os átomos posicionados na borda dos poros, uma vez que estes átomos não estão localizados na forma aproximadamente circular do tubo. Como já mencionado anteriormente, os C60NT2(0, n) e C60NT2(n , 0) possuem a mesma quantidade de átomos e, portanto, para um determinado valor de n , o diâmetro

desses tubos possuem valores bem próximos. Nota-se que a diferença entre os diâmetros inicial e relaxado diminui com o aumento do diâmetro, exceto para o caso C60NT2(n, n) que apresenta uma diferença máxima de $\sim 0,02$ Å.

Tabela 2: Número de átomos, de células unitárias da folha (\mathcal{N}) e os diâmetros (em Å) antes ($d_{inicial}$) e depois (d_{relax}) do relaxamento para os C60NT2s [34].

C60NT1	nº de átomos	\mathcal{N}	$d_{inicial}$	d_{relax}
(0,2)	76	2	6,77	6,65
(0,3)	114	3	10,16	10,06
(0,4)	152	4	13,55	13,48
(0,5)	190	5	16,93	16,90
(2,0)	76	2	6,77	6,68
(3,0)	114	3	10,16	10,10
(4,0)	152	4	13,54	13,50
(5,0)	190	5	16,93	16,90
(2,2)	152	4	9,58	9,59
(3,3)	228	6	14,37	14,36
(4,4)	304	8	19,16	19,14
(5,5)	380	10	23,95	23,93

A estabilidade energética dos nanotubos foi analisada por meio da energia coesiva por átomo, E_c , definida de acordo com a seguinte equação

$$E_c = [E_{tot} - \sum_i n_i E_i] / N, \quad (i = C, H), \quad (4.9)$$

onde E_C e E_H são as energias dos átomos de carbono e hidrogênio isolados, respectivamente, e n_C (n_H) é o número de átomos de carbono (hidrogênio) em uma célula unitária. E_{tot} é a energia total do sistema e N é o número total de átomos na célula unitária.

Na Fig. 23(a) é apresentada a energia de coesão por átomo como uma função do diâmetro para os C60NT1s. Observa-se que a E_c dos C60NT1s diminui com o aumento do diâmetro e converge gradualmente para o valor do sistema 2D ($E_0 = -5,468$ eV/átomo), indicando que nanotubos mais largos são mais estáveis que os estreitos independente da quiralidade. Esses resultados se ajustam bem com a seguinte curva: $E_c = E_0 + A/d^2$, onde d é o diâmetro do nanotubo e o parâmetro A é igual $7,357$ eV·Å², como é mostrado pela linha preta tracejada na Fig. 23(a).

Os resultados da E_c para os C60NT2s são mostrados na Fig. 23(b). Os tubos $(0, n)$ e $(n, 0)$ possuem valores de energia coesiva quase idênticos, enquanto os (n, n) são energeticamente menos estáveis do que as outras quiralidades com diâmetros similares. Como esperado, a E_c dos C60NT2s aproxima-se do valor do sistema 2D ($E_0 = -5,084$ eV/átomo) à medida que o diâmetro aumenta. No entanto, essa relação $E_c \times$ diâmetro é diferente para as estruturas (n, n) em comparação as $(0, n)$ e $(n, 0)$. Essa diferença é devido à estrutura atômica dos poros

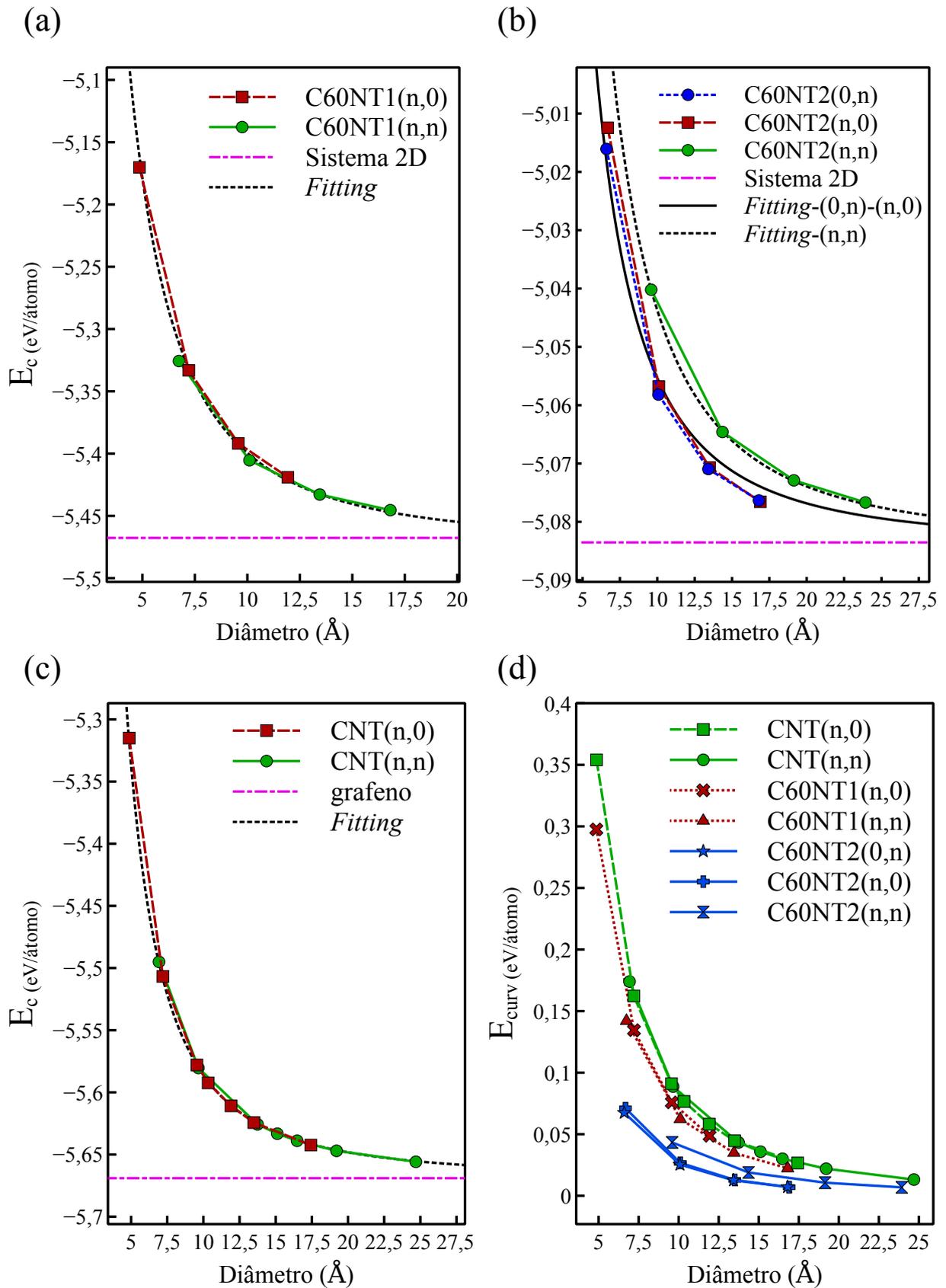


Figura 23: Energia coesiva por átomo (E_c) como uma função do diâmetro para os nanotubos (a) C60NT1s, (b) C60NT2s, e (c) CNTs, respectivamente. (d) Correspondente energia de curvatura por átomo (E_{curv}) em função do diâmetro para os nanotubos C60NTs e CNTs. Adaptado de [34].

na camada da folha-2 que pode resultar em arranjos atômicos mais adequados aos efeitos de torção para uma dada quiralidade. Isso significa que em uma seção transversal do nanotubo, os átomos de carbono nas bordas dos poros (os saturados com hidrogênio) se afastam um pouco da superfície cilíndrica perfeita, como ilustrado na Fig 24. Para tubos com diâmetros similares, observa-se que os poros sofrem menores efeitos de torção para os sistemas $(0, n)$ e $(n, 0)$, uma vez que esses átomos nas bordas saem um pouco da forma cilíndrica, ou seja, não se acomodam ao longo da circunferência do NT. No caso dos (n, n) , os poros estão torcidos ao longo do eixo do NT, de tal maneira que os átomos nas bordas são forçados a se acomodar próximos da forma cilíndrica. Esses efeitos de torção sobre os tubos (n, n) aumentam a energia de coesão desses sistemas em relação aos $(0, n)$ e $(n, 0)$ com diâmetro semelhante. Os dados de energia coesiva dos C60NT2s também se ajustam bem com a curva $E_c = E_0 + A/d^2$. No entanto, devido ao diferente decaimento, o parâmetro A é igual a $2,867 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2$ para os tubos $(0, n)$ e $(n, 0)$, e igual a $4,039 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2$ para o caso (n, n) .

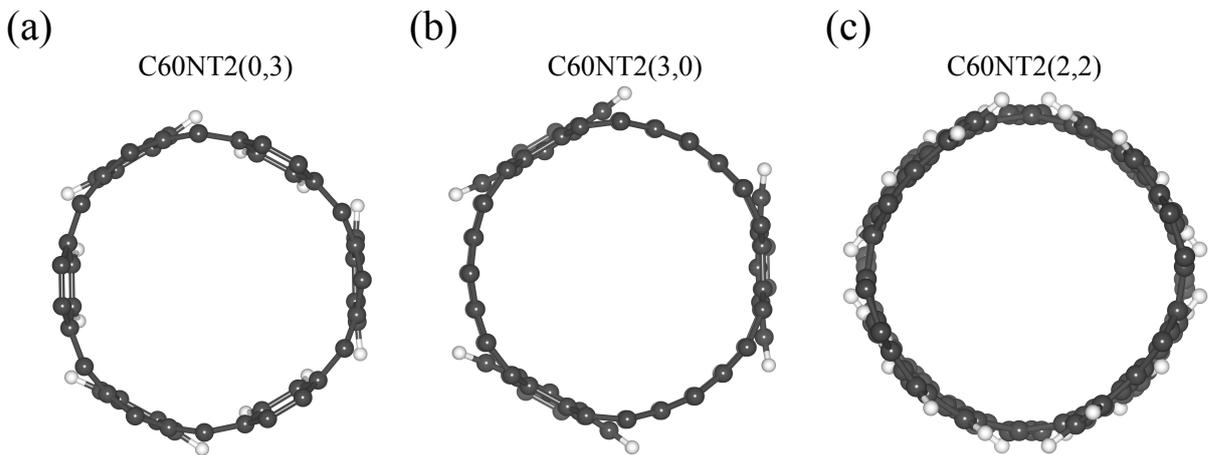


Figura 24: Vistas das seções transversais dos C60NT2s (a) (0,3), (b) (3,0) e (c) (3,3). Observe que os átomos de carbono nas bordas dos poros (saturados com hidrogênio) se afastam um pouco da superfície cilíndrica perfeita [34].

A fim de comparar a estabilidade das estruturas propostas com as de outras estruturas conhecidas, foi calculada a energia coesiva dos nanotubos de carbono convencionais com diâmetros semelhantes aos dos C60NTs estudados. A relação E_c versus diâmetro para os CNTs é mostrada na Fig. 23(c). Observa-se que os CNTs são energeticamente mais estáveis do que os C60NTs e E_c diminui com o aumento do diâmetro, aproximando-se da energia de coesão do grafeno ($E_0 = -5,669 \text{ eV/átomo}$) para os nanotubos largos, como esperado. Esses valores da E_c são bem ajustados com a curva $E_c = E_0 + A/d^2$ com $A = 8,313 \text{ eV} \cdot \text{Å}^2$.

O custo energético para enrolar esses sistemas bidimensionais em nanotubos foi calculado por meio da energia de curvatura por átomo, E_{curv} , definida da seguinte maneira

$$E_{curv} = (E_{tot} - \mathcal{N}E_{2D})/\mathcal{N}, \quad (4.10)$$

onde E_{tot} e E_{2D} são as energias totais do nanotubo e do correspondente sistema 2D. O parâmetro \mathcal{N} é o número de células unitárias do sistema 2D dentro da célula unitária do nanotubo (dado pela Eq. 4.6), e N é o número total de átomos na célula unitária do NT. A Fig. 23(d) apresenta a relação E_{curv} versus diâmetro para os C60NTs e CNTs. Observa-se que para NTs com diâmetros semelhantes, os CNTs possuem maiores valores de E_{curv} do que os C60NTs, principalmente quando comparado com os C60NT2s. Isso sugere que é mais fácil enrolar as folhas de fulereno em nanotubos do que a folha de grafeno. O empacotamento denso dos anéis hexagonais na rede de grafeno resulta em um material mais rígido em comparação com a folha-1, que mostra uma disposição menos densa dos átomos de carbono (ver Fig. 21(a)). Esse comportamento pode ser analisado por meio da densidade atômica superficial (ρ), ou seja, a razão entre o número de átomos e a área da célula unitária do sistema 2D ($N/\text{área}$). Os valores de ρ para o grafeno e folha-1 são $\sim 0,376$ átomos/Å² e $0,358$ átomos/Å², respectivamente. Observa-se que a folha-1 é mais leve do que o grafeno e, portanto, é mais fácil de curvÁ-la em tubos. No caso da folha-2, os seus grandes poros a tornam ainda mais flexível ($\rho = 0,334$ átomos/Å²) do que a folha-1 e, portanto, seus tubos tem os menores valores de E_{curv} como mostrado na Fig. 23(d). Esse comportamento também pode ser estimado por meio do parâmetro A na equação $E_c = E_0 + A/d^2$. Observa-se que os CNTs possuem um valor de A maior que os C60NTs. Uma vez que $A = (E_c - E_0) \cdot d^2$, isso indica que parece ser mais fácil enrolar as folhas de fulerenos em NTs do que o grafeno.

Além da estabilidade energética, foi analisada a estabilidade térmica dos nanotubos através de simulações de dinâmica molecular *ab-initio*. Para este fim, foram considerados os tubos C60NT1(4,0) e C60NT2(0,3) como exemplos representativos. A temperatura de 350 K foi controlada pelo termostato de Nosé em um *ensemble* canônico, conforme implementado no pacote SIESTA. A duração das simulações foi de 6,0 ps com um passo de tempo de 0,5 fs. Observou-se que nenhuma reconstrução estrutural ocorreu durante toda a dinâmica, apenas uma pequena deformação na forma cilíndrica desses tubos, sugerindo uma boa estabilidade térmica para os C60NTs. Esses resultados da estabilidade térmica e energética, juntamente com os avanços das técnicas *bottom-up* na produção controlada de nanotubos [86, 87], sugerem que essas estruturas podem ser sintetizadas futuramente por uso de precursores PAHs.

4.4 Propriedades eletrônicas dos C60NT1s

Passa-se agora para a discussão das propriedades eletrônicas dos C60NTs. Primeiramente será discutido o caso dos C60NT1s. A parte superior da Fig 25 apresenta as estruturas de bandas para os C60NT1s($n, 0$) com $n = 2, 3, 4, 5$, respectivamente. Observa-se que todos os tubos são metálicos, com exceção do (2, 0). Este tubo apresenta um *gap* indireto de 0,29 eV do ponto Γ (Banda de valência) ao ponto Z (Banda de condução). Para os tubos $n > 2$, além do comportamento metálico, observa-se estruturas de bandas similares uns aos outros. Além disso, observa-se que as bandas de fronteiras não se cruzam no nível de Fermi. No caso dos tubos (n, n), as bandas de energia são apresentadas na parte inferior da Fig. 25. Esses sistemas são metálicos e possuem bandas de valência e condução que se cruzam no E_F , diferente dos casos ($n, 0$).

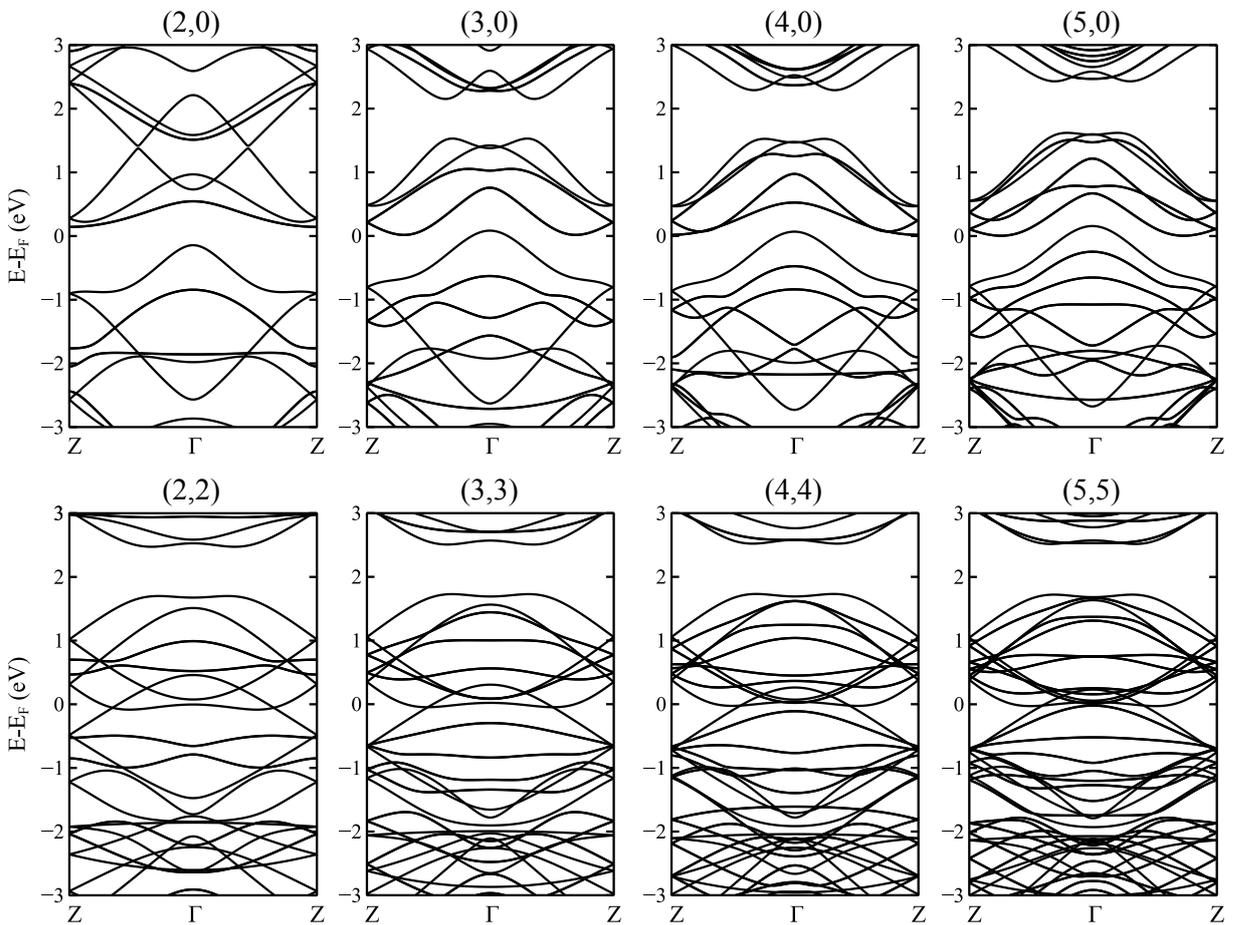


Figura 25: Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT1s obtidas por cálculo direto via DFT. O nível de Fermi é denotado por E_F [34].

As propriedades eletrônicas dos C60NT1s podem ser racionalizadas por meio do método *zone folding* (ZF). Como já discutido na seção 2.3.2, as estruturas de bandas dos nanotubos podem ser obtidas, em primeira aproximação, aplicando-se o método ZF (ou desdobramento de zona) à estrutura de bandas eletrônicas do sistema bidimensional. Para isto, foi

calculada a estrutura de bandas da folha-1 utilizando o mesmo método aplicado aos tubos. As condições de contorno, impostas pelo confinamento eletrônico ao longo da direção circunferencial, resultam em valores discretos do vetor \vec{k} ao longo desta direção. Esta quantização determina um conjunto de vetores \vec{k} do nanotubo permitidos sobre a BZ da folha-1 (linhas de corte). Isto é feito definindo os vetores do espaço recíproco do nanotubo [88]

$$\vec{K}_1 = \frac{n}{n^2 + m^2} \mathbf{b}_1 + \frac{m}{n^2 + m^2} \mathbf{b}_2 \quad (4.11)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{mx}{n^2 + m^2} \mathbf{b}_1 - \frac{nx}{n^2 + m^2} \mathbf{b}_2 \quad (4.12)$$

ao longo dos vetores \vec{C}_h e \vec{T} , respectivamente, com $\mathbf{b}_1 = (2\pi/a, 0)$ e $\mathbf{b}_2 = (0, 2\pi/a)$. O parâmetro x é o máximo divisor comum de n e m . Assim, as linhas de corte são dadas por [34]

$$\mathbf{k} = i\vec{K}_1 + \lambda\vec{K}_2, \quad i = 0, 2, \dots, \mathcal{N} - 1; \quad -\frac{1}{2} < \lambda \leq +\frac{1}{2}. \quad (4.13)$$

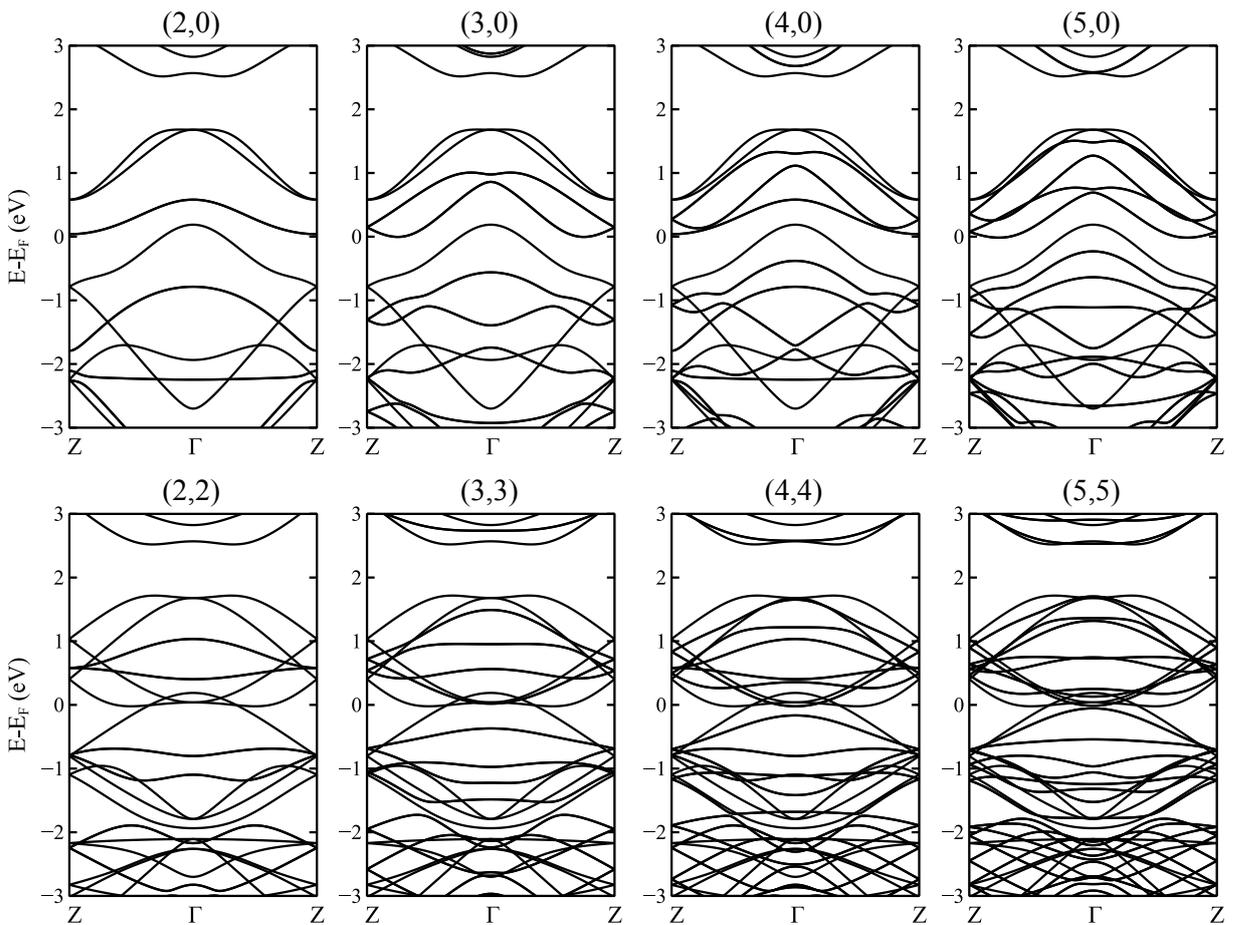


Figura 26: Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT1s obtidas a partir do método *zone folding*. O nível de Fermi é denotado por E_F [34].

O Hamiltoniano da folha-1 é então diagonalizado apenas para essas linhas de corte

no espaço recíproco. Aplicando este procedimento, foram calculadas as bandas de energia aproximadas dos C60NT1s, como mostrado na Fig. 26. Observa-se que todos os tubos apresentam comportamento metálico a partir do método ZF. Este comportamento é esperado devido às propriedades eletrônicas do sistema 2D. As bandas de valência e condução sobre toda a BZ da folha-1 são mostradas na Fig. 27(a), onde o quadrado amarelo representa o nível de Fermi da estrutura, enquanto que na Fig. 27(b) é apresentada a estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria. Observa-se que a banda de valência atravessa o E_F na vizinhança do ponto Γ [32], resultando em uma curva fechada, quase circular, de pontos \vec{k} ao redor desse ponto que possuem estados com energia igual a energia de Fermi. Enquanto a banda de condução atravessa o E_F próximo aos cantos da BZ.

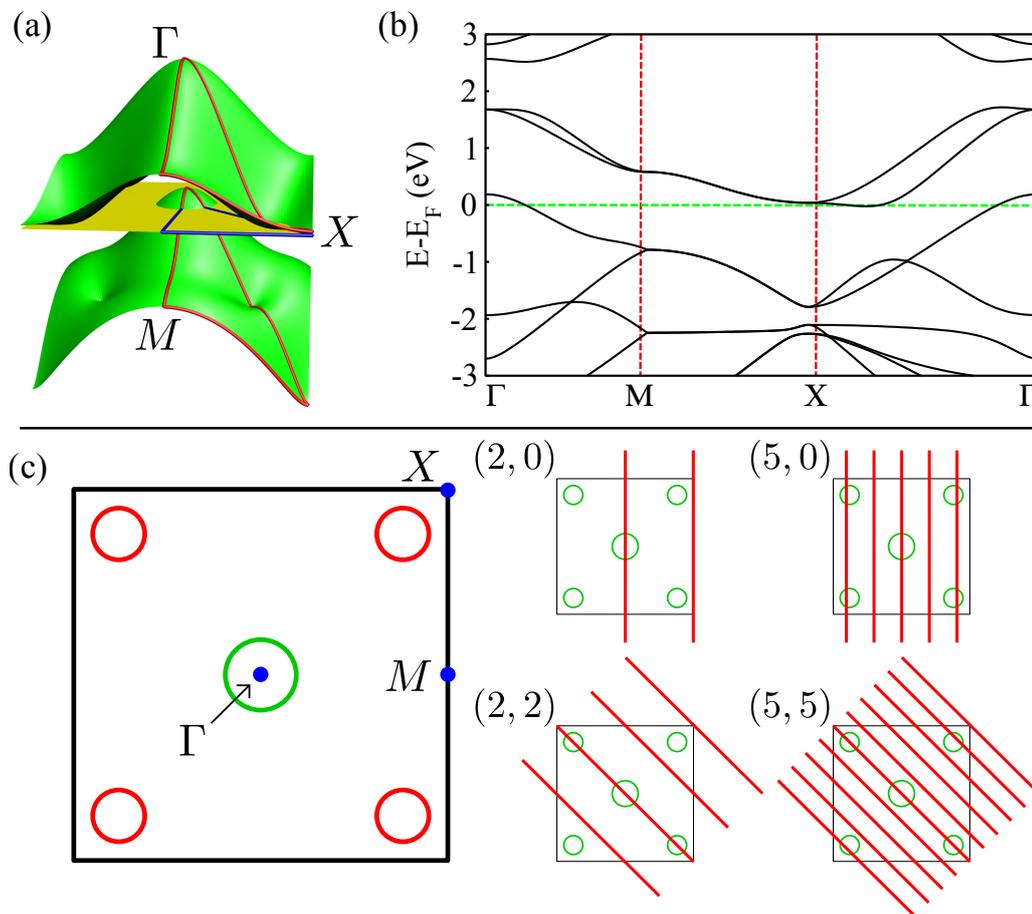


Figura 27: (a) Bandas de valência e condução sobre toda a BZ para a folha-1. (b) Correspondente estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria. (c) Ilustração das projeções das bandas de valência e condução que atravessam o E_F sobre a BZ da folha-1 e das linhas de corte para os C60NT1s (2, 0), (5, 0), (2, 2) e (5, 5) [34].

Na Fig. 27(c) é mostrada uma representação ilustrativa das projeções da banda de valência (círculo em verde) e da banda de condução (círculos em vermelho) que cortam o nível de Fermi sobre a BZ. Se uma linha de corte atravessa um desses círculos, espera-se que o correspondente nanotubo seja metálico. Para ilustrar esse mecanismo, do lado direito da Fig. 27(c)

são mostradas as linhas de corte para os casos $(2, 0)$, $(5, 0)$, $(2, 2)$ e $(5, 5)$. Dessa forma, os C60NT1s sempre terão uma linha de corte que passa pelo ponto Γ . No caso dos tubos (n, n) , a mesma linha de corte que passa pelo ponto Γ também passa na região onde a banda de condução atravessa o E_F . Como consequência, as bandas de valência e condução desses tubos se cruzam no nível Fermi. Isso não acontece para os sistemas $(n, 0)$ porque as linhas de corte que passam próximo aos cantos da BZ são diferentes das que passam pelo ponto Γ . Entretanto, sempre há uma linha de corte atravessando os círculos da Fig. 27(c).

Os resultados obtidos por método ZF concordam com os obtidos via cálculo direto em relação ao comportamento metálico. A única exceção é o sistema $(2, 0)$, que apresenta um *gap* de energia devido à forte reibridização dos orbitais $\sigma - \pi$ induzida pela alta curvatura do tubo. Nesse caso, o método ZF não fornece bons resultados. As bandas são bastantes similares em ambos os cálculos, especialmente para tubos largos, uma vez que nessas estruturas as hibridizações dos orbitais são muito próximas daquelas do sistema 2D. Isso mostra que este simples método ZF pode ser útil para estimar o comportamento eletrônico de NTs largos, sem a necessidade de cálculos que exijam um grande custo computacional, de uma maneira semelhante ao que tem sido feito aos nanotubos de carbono convencionais há décadas [8,47].

4.4.1 Efeito do campo elétrico

Foi investigado o efeito da aplicação de um campo elétrico transversal sobre as propriedades dos nanotubos [34]. Para esta análise, foram utilizados os nanotubos $(4, 0)$ e $(4, 4)$ baseados na folha-1. Um campo elétrico externo induz a formação de um dipolo elétrico, afetando ambas as estruturas atômicas e eletrônicas dos NTs. As Figs. 28(a)-(b) mostram as estruturas de bandas eletrônicas dos C60NT1s sob os campos elétricos de $0,4 \text{ V/\AA}$, $1,2 \text{ V/\AA}$ e $1,6 \text{ V/\AA}$. Comparando com as estruturas de bandas na ausência do campo (ver Fig. 25), os estados são redistribuídos devido à perturbação promovida pelo campo elétrico.

No caso do tubo $(4, 0)$ sob o campo externo de $0,4 \text{ V/\AA}$, observa-se que as bandas próximas ao E_F sofrem um pequeno deslocamento para a região de mais altas energias quando comparado ao caso sem campo (ver Fig. 25). Além disso, ocorre a quebra da degenerescência de algumas bandas. À medida que a intensidade do campo externo aumenta, esses fenômenos ocorrem de maneira mais intensa, como mostrado na Fig. 28(a). Comportamento semelhante é observado para o C60NT1(4, 4), como pode ser visto na Fig. 28(b). Nas Figs. 28(c)-(d) são mostradas as DOS para os tubos $(4, 0)$ e $(4, 4)$, respectivamente, para os casos sem e com campos elétricos de $0,4 \text{ V/\AA}$ e $1,2 \text{ V/\AA}$. Observa-se que em todos os casos o sistema tem caráter metálico. Além disso, quando os tubos são submetidos ao campo de $1,2 \text{ V/\AA}$, há um aumento significativo na DOS no entorno do E_F . Isso significa que nessa configuração os tubos podem atuar como bons injetores de elétrons, caso sejam usados como protótipos de dispositivos

eletrônicos. Porém, cálculos de transporte são necessários para analisar esse comportamento.

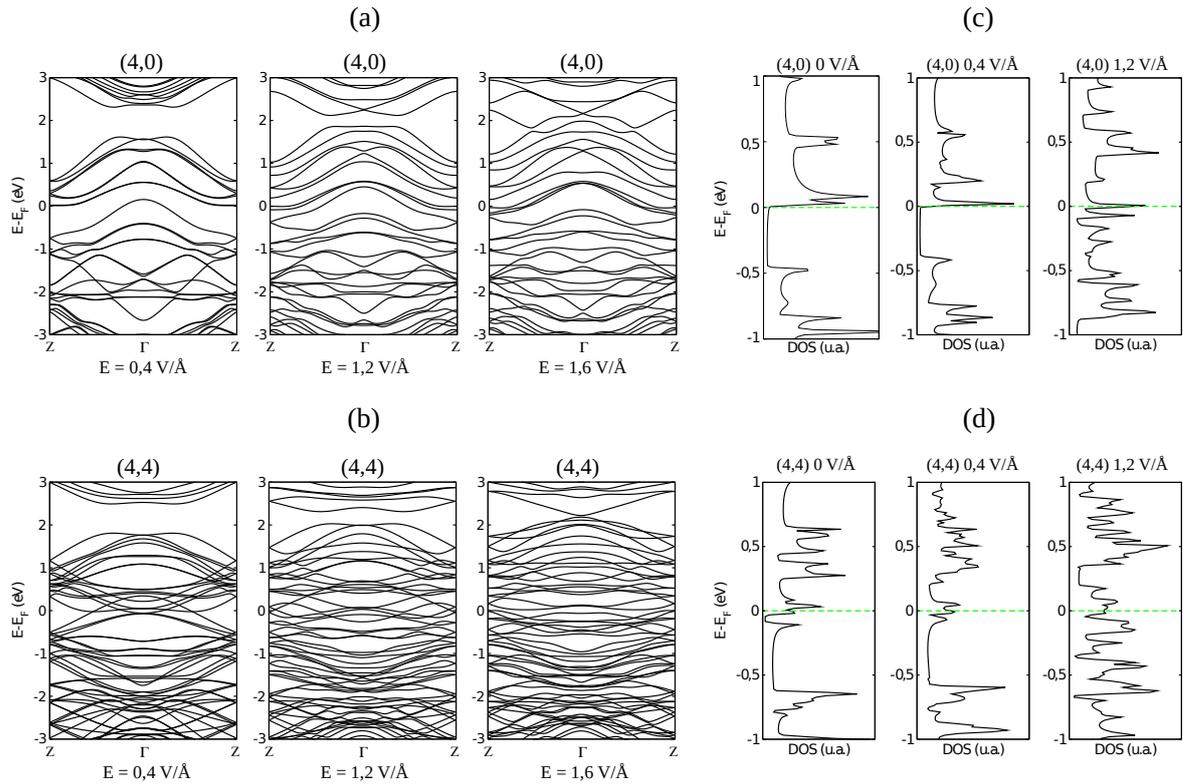


Figura 28: (a) Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT1s (a) (4, 0) e (b) (4, 4) submetidos aos campos elétricos de 0, 4 V/Å, 1, 2 V/Å e 1, 6 V/Å, respectivamente. A DOS para os casos sem e com campo elétrico (0, 4 V/Å e 1, 2 V/Å) dos C60NT1s (c) (4, 0) e (d) (4, 4). O E_F é representado pela linha verde tracejada.

Em trabalhos anteriores, foi mostrado que campos elétricos suficientemente fortes causam uma deformação radial em nanotubos de carbono [89, 90]. A deformação radial pode ser mensurada por meio do parâmetro Δ dado por

$$\Delta = \frac{(b - a)}{d}, \quad (4.14)$$

onde a e b são os comprimentos dos eixos menor e maior de uma seção transversal do NT deformado, respectivamente. O parâmetro d é o diâmetro do C60NT1 relaxado na ausência de um campo elétrico. Na Fig. 29(a) é mostrada a deformação dos tubos (4, 0) e (4, 4) submetidos a diferentes campos elétricos. Uma ilustração dos parâmetros de deformação é mostrada no canto inferior direito da Fig. 29(a).

A deformação para os nanotubos cresce monotonicamente com o aumento do campo elétrico. No entanto, a deformação é mais forte para o tubo (4, 4) em comparação ao sistema (4, 0) para qualquer intensidade do campo, como mostrado na Fig. 29(a). Isso significa que os NTs com diâmetro maior apresentam uma deformação mais sensível devido ao campo elétrico, de maneira semelhante aos nanotubos de carbono convencionais [89–91].

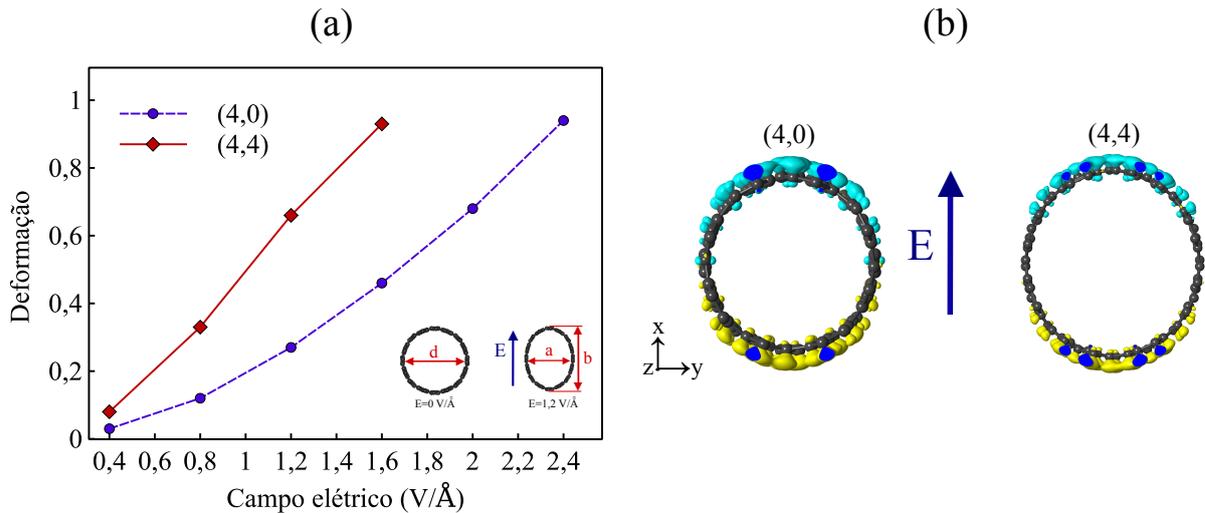


Figura 29: (a) Curva de deformação para os C60NT1s (4, 0) e (4, 4) como uma função do campo elétrico. No canto inferior direito tem-se uma ilustração dos parâmetros a , b e d de deformação radial. (b) Representação da diferença de carga para os tubos (4, 0) e (4, 4) submetidos ao campo elétrico de 0,4 V/Å. As regiões de acúmulo e deficiência de elétrons são representadas nas cores amarela(-) e azul(+), respectivamente. A seta indica a direção da aplicação do campo elétrico. *Isovalue* de $0,008 e \text{Å}^{-3}$ foi usado. Adaptado de [34].

A deformação radial é induzida pela redistribuição de carga ao longo da direção do campo elétrico, ou seja, devido ao dipolo elétrico que influencia nas forças das ligações químicas [89, 90]. Isso porque o excesso e deficiência de elétrons tornam as ligações químicas mais fracas e como consequência, o tubo se deforma na direção perpendicular ao campo elétrico, onde as ligações são mais fortes, para estabilizar a estrutura. Para representar a distribuição espacial da transferência de carga, foi calculada a diferença de densidade de carga entre o C60NT1 sob o campo elétrico 0,4 V/Å e o caso do respectivo tubo deformado na ausência do campo. Esta diferença de densidade de carga é calculada pela seguinte equação

$$\Delta\rho = \rho_E - \rho_0, \quad (4.15)$$

onde ρ_E e ρ_0 são as densidades de carga dos NTs deformados com e sem campo elétrico, respectivamente. Este resultado é mostrado na Fig 29(b) onde as regiões de acúmulo e deficiência de elétrons são representadas nas cores amarela e azul, respectivamente. O dipolo elétrico dos tubos (4, 0) e (4, 4) são 7,11 u.a. e 28,18 u.a., respectivamente. Este resultado mostra que é possível modular as propriedades dos NTs através de um campo elétrico transversal, concordando com trabalhos anteriores sobre a deformação radial dos SWCNTs [89–91].

4.5 Propriedades eletrônicas dos C60NT2s

Nesta seção serão apresentadas as propriedades eletrônicas dos C60NT2s. Nas Figs. 30(a)-(b) são mostradas as estruturas de bandas eletrônicas dos NTs (0, 2) e (0, 5), respectivamente. Esses sistemas são semicondutores de *gap* direto de 0,82 eV e 0,84 eV no ponto Γ , respectivamente. Nas Figs. 30(c)-(d) são mostradas as densidades de estados projetadas (PDOS, do inglês *Projected Density Of States*) sobre os átomos localizados na região longitudinal e transversal em relação ao eixo do NT, conforme definido na parte superior da Fig. 30. Observa-se que as bandas de energia são compostas por níveis com diferentes graus de dispersão. Existem, por exemplo, níveis localizados próximo de $E = -0,70$ eV e $E = -0,92$ eV para os tubos (0, 2) e (0, 5), respectivamente.

Com a finalidade de investigar em maiores detalhes a natureza dos níveis *flat*, foi calculada a densidade de estados local (LDOS, do inglês *Local Density Of States*). Nas Figs. 30(e)-(f) são mostradas a LDOS para o nível *flat* e o máximo da banda de valência (VBM) do C60NT2(0,2), respectivamente. Observa-se que o nível *flat* corresponde aos elétrons que estão fortemente localizados sobre os átomos da região transversal. Esse comportamento é semelhante a níveis de fronteira em nanofitas de *naphthylene- γ* reportadas recentemente [92]. Por outro lado, a LDOS para o VBM está distribuída sobre todo o sistema. Este resultado concorda com a PDOS mostrada na Fig. 30(c), no qual o pico para o nível *flat* é devido principalmente aos átomos da região transversal, enquanto os átomos na região longitudinal têm uma contribuição significativa no entorno do topo da banda de valência. Comportamento semelhante é observado para o C60NT2(0,5) como pode ser visto nas Figs. 30(g)-(h). Comportamento análogo também acontece para os outros nanotubos dessa família.

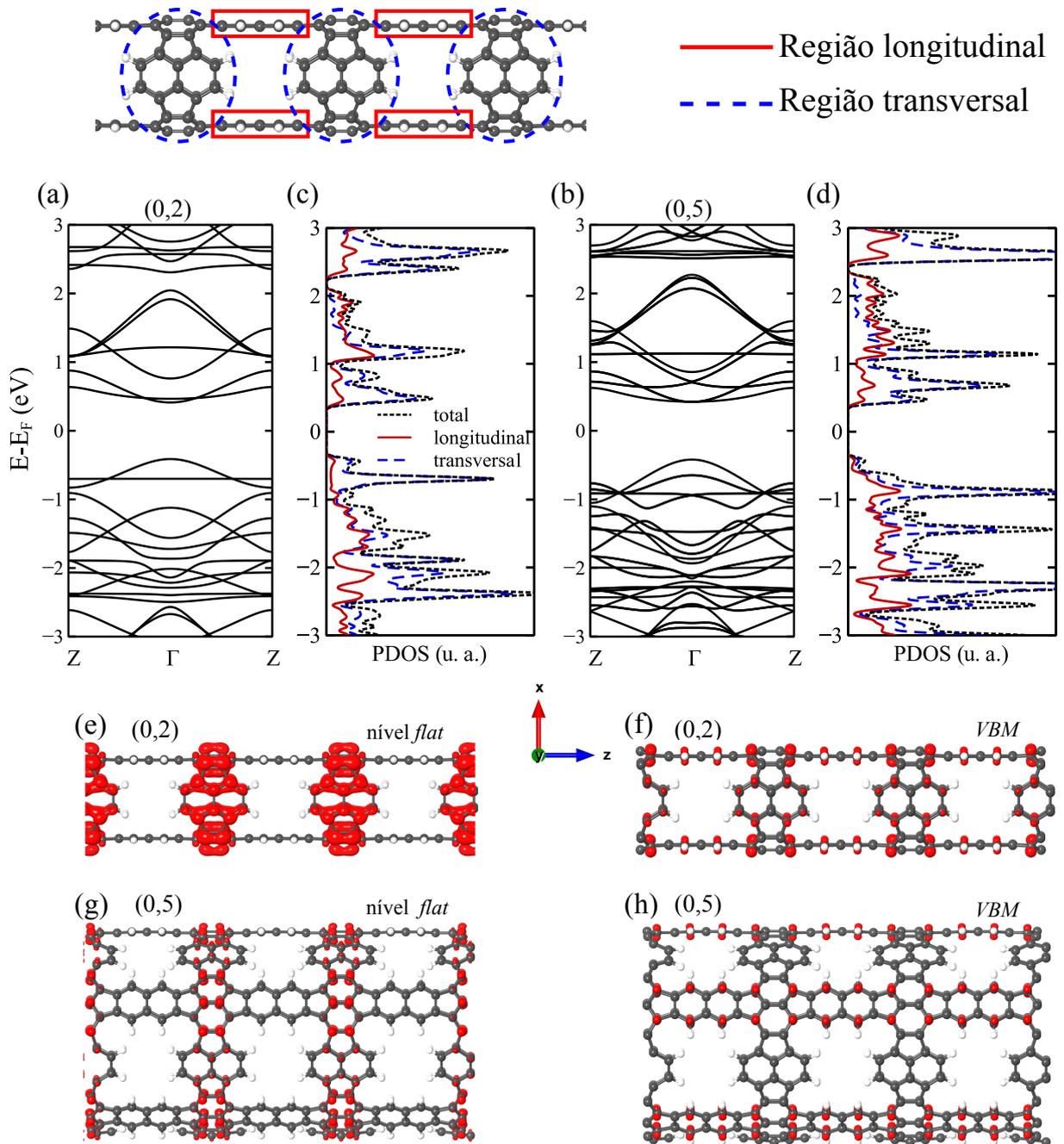


Figura 30: (a)-(b) Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT2s (0, 2) e (0, 5), respectivamente. (c)-(d) Correspondente densidade de estados projetada sobre os átomos localizados na região longitudinal (linha vermelha sólida) e transversal (linha azul tracejada) em relação ao eixo do NT. A DOS total é representada pela linha preta tracejada. (e)-(h) Densidade de estados local (LDOS) para o nível *flat* (em $E = -0,71$ eV e $E = -0,92$ eV para os tubos (0, 2) e (0, 5), respectivamente) e o VBM dos correspondentes NTs. *Isovalue* de $0,002 e\text{\AA}^{-3}$ foi usado. Uma representação das regiões longitudinal e transversal é mostrada na parte superior [34].

A Fig. 31 mostra as estruturas de bandas dos C60NT2s($n, 0$). Comparado ao caso ($0, n$), os sistemas ($n, 0$) apresentam um *gap* de energia mais estreito. Por exemplo, os NTs ($2, 0$) e ($3, 0$) apresentam um *gap* direto no ponto Γ de 0,45 eV e 0,62 eV, respectivamente. Já os sistemas ($4, 0$) e ($5, 0$) têm um *gap* de banda indireto com o mínimo da banda de condução (CBM) e VBM localizados nos pontos Z e Γ , respectivamente. Os valores dos *gaps* indiretos são 0,70 eV e 0,72 eV para os NTs ($4, 0$) e ($5, 0$), respectivamente.

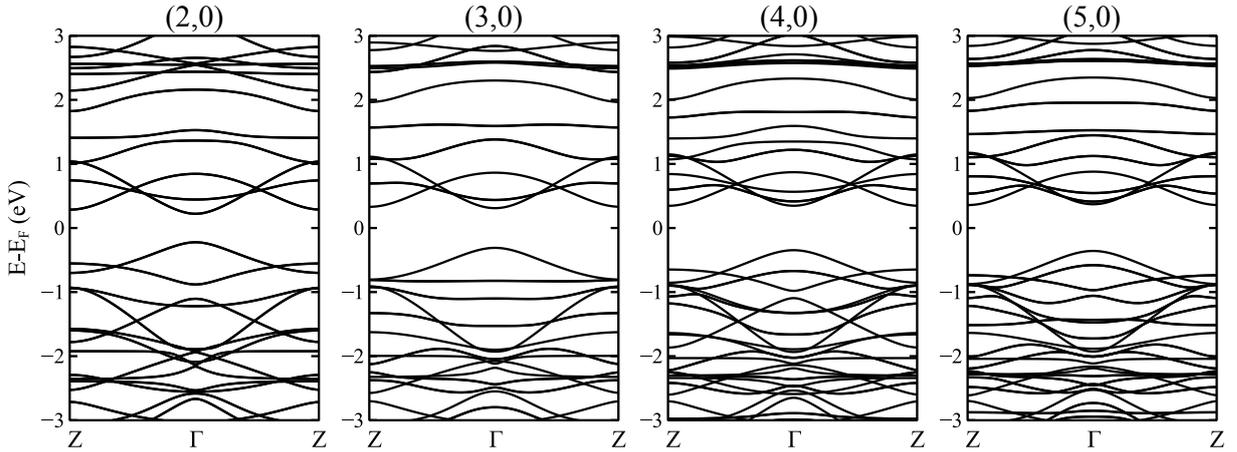


Figura 31: Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT2s($n, 0$) obtidas por cálculo direto via DFT. O nível de Fermi é denotado por E_F .

As estruturas eletrônicas para os C60NT2s(n, n) são apresentadas na Fig. 32. Os NTs ($2, 2$) e ($3, 3$) são semicondutores com *gap* direto no ponto Γ de 0,81 eV e 0,82 eV, respectivamente. Por outro lado, os casos ($4, 4$) e ($5, 5$) apresentam *gap* indireto de 0,79 eV e 0,81 eV, respectivamente. Os estados CBM e VBM são localizados nos pontos Z e Γ , respectivamente, para ambos os NTs ($4, 4$) e ($5, 5$). Para os C60NT2s ($n, 0$) e (n, n), observa-se que o *gap* muda de direto para indireto para os casos $n \geq 4$.

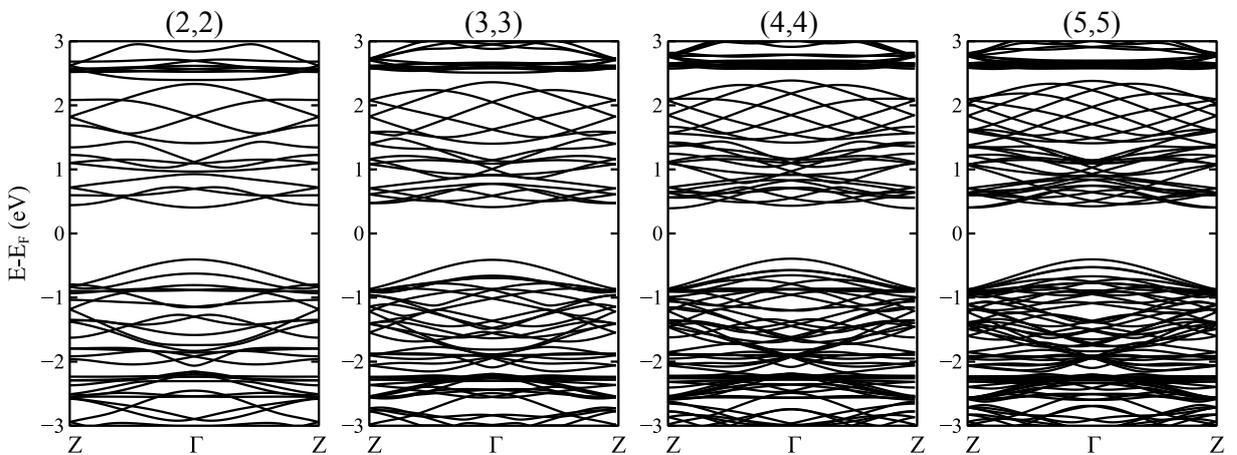


Figura 32: Estrutura de bandas eletrônicas para os C60NT2s(n, n) obtidas por cálculo direto via DFT.

Uma vez que os C60NT2s apresentam poros com bordas de estrutura tipo *zig-zag*,

foram realizados cálculos considerando polarização de *spin* com o objetivo de identificar a possível ocorrência de diferentes configurações de *spin*. No entanto, nenhum estado com *spin* polarizado se mostrou estável para esses sistemas. Isso se dá devido ao *gap* e ao fato de que as bandas de energia próximas ao nível de Fermi são dispersivas.

De maneira semelhante ao que foi feito para os C60NT1s, mais informações sobre o entendimento das propriedades eletrônicas dos C60NT2s podem ser obtidas por uma análise através do método ZF. A partir deste procedimento, espera-se que todos os C60NT2s apresentem caráter semicondutor, uma vez que a folha-2 é um sistema semicondutor. As bandas de valência e condução sobre toda a BZ da folha-2 são mostradas na Fig. 33(a), enquanto que na Fig. 33(b) é apresentada a correspondente estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria. Observa-se que o VBM ocorre no ponto Γ , enquanto o CBM ocorre no ponto M' (apesar de apresentar um mínimo local para a banda de condução no ponto Γ). Na Fig. 33(c) é ilustrada a BZ da folha-2 e as linhas de corte para os NTs com $n = 2$ e 5.

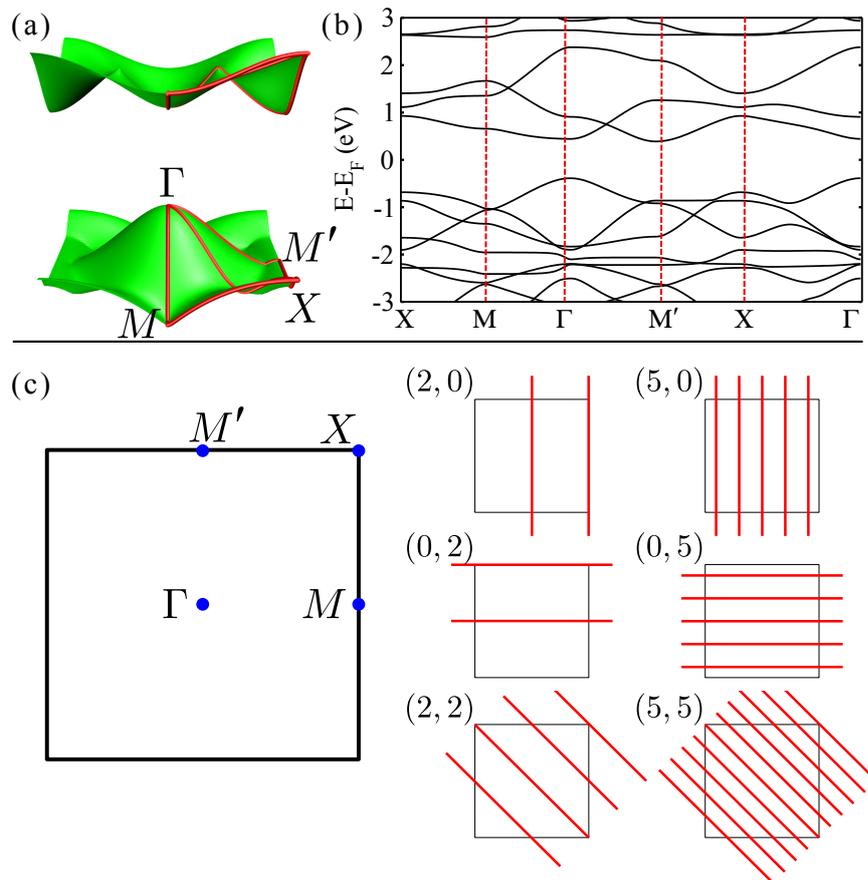


Figura 33: (a) Bandas de valência e condução sobre toda a BZ para a folha-2. (b) Correspondente estrutura de bandas ao longo das linhas de alta simetria. (c) Ilustração da BZ da folha-2 e das linhas de corte para os C60NT2s (0, 2), (0, 5), (2, 0), (5, 0), (2, 2) e (5, 5) [34].

A Fig. 34 mostra as estruturas de bandas eletrônicas para os NTs (0, 2), (0, 5), (2, 0), (5, 0), (2, 2) e (5, 5) calculadas via método ZF. Em conformidade com os cálculos diretos, todos

esses NTs são semicondutores. A característica do *gap* é corretamente prevista pela modelo ZF, e as bandas são semelhantes às dos cálculos diretos, conforme esperado. As principais discrepâncias entre o método ZF e o cálculo direto, surgem para os sistemas (2,0) e (2,2). Esses sistemas mostram um *gap* de energia indireto em vez de um *gap* direto no ponto Γ , como mostrado pelos resultados do cálculo direto. Como discutido para os C60NT1s, esse comportamento é devido às limitações do modelo ZF associado à forte rehibridização induzida pela alta curvatura desses tubos.

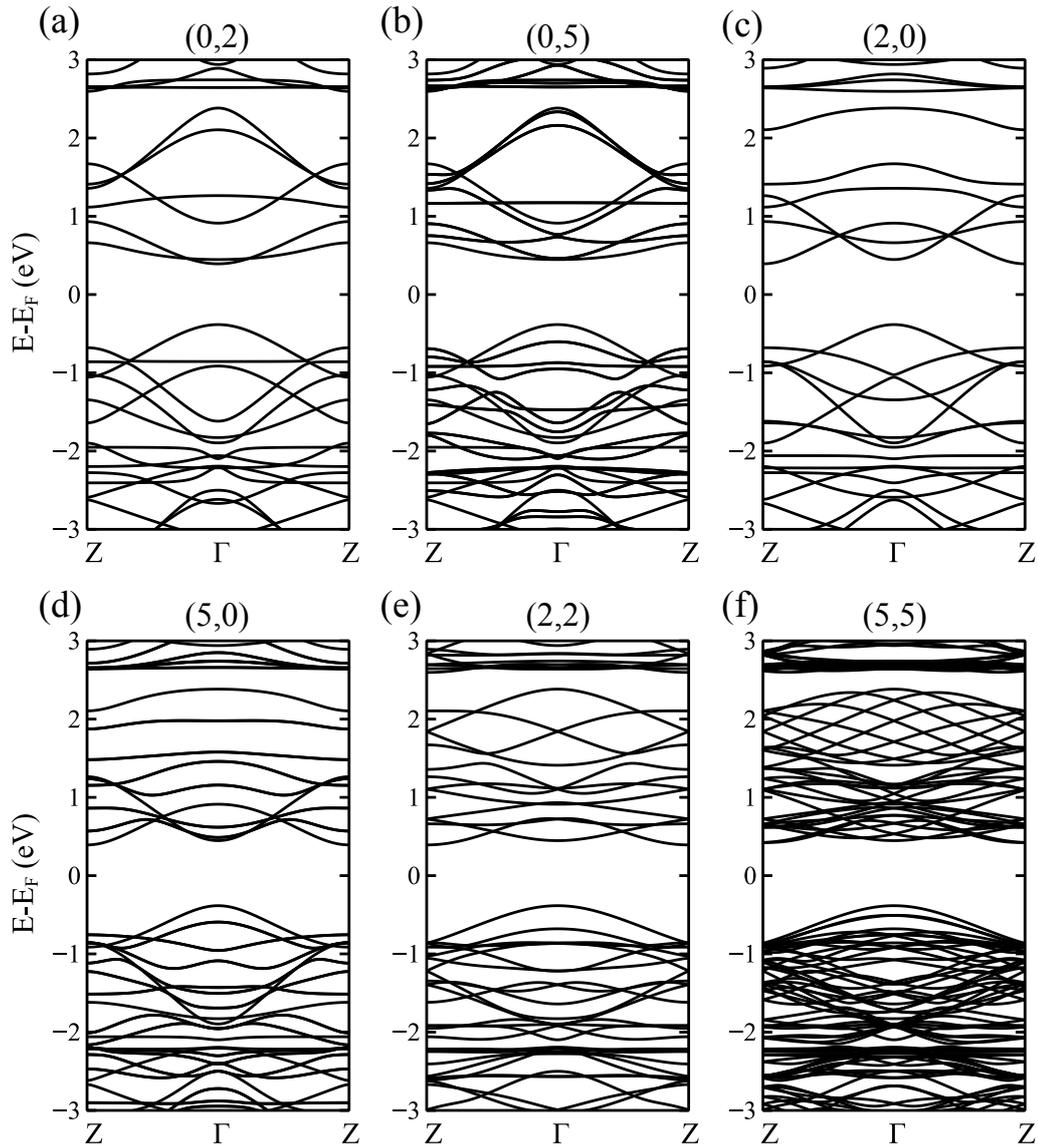


Figura 34: Estruturas de bandas eletrônicas para os C60NT2s (a) (0, 2), (b) (0, 5), (c) (2, 0), (d) (5, 0), (e) (2, 2), (f) (5, 5) obtidas via método *zone folding* [34].

O *gap* direto dos sistemas $(0, n)$ pode ser verificado a partir do método ZF, uma vez que as linhas de corte são paralelas à direção $\Gamma - M$ da BZ da folha-2, conforme é mostrado no lado direito da Fig. 33(c). O VBM do tubo é devido à linha de corte que atravessa o ponto Γ do sistema 2D onde é localizado o VBM da folha-2. Por outro lado, o CBM pode se originar

a partir desta mesma linha ou a partir da linha que passa próximo ao ponto M' da folha-2 (para ambos os casos, o CBM do tubo ocorre em $\vec{k} = 0$). Quando n é par, essa última linha de corte passa exatamente sobre o ponto M' da folha-2, onde está localizado o CBM do sistema 2D, promovendo uma redução no *gap*, como pode ser visto na Fig. 34.

No caso da quiralidade $(n, 0)$, sempre existe uma linha de corte que atravessa simultaneamente os pontos Γ (onde se encontra o VBM do sistema 2D) e M' (onde se encontra o CBM do sistema 2D) da BZ da folha-2, como é mostrado na Fig. 34(c). Isso explica o comportamento indireto do *gap* para os tubos $(n, 0)$ de baixa curvatura. Os NTs (n, n) não possuem linhas de corte que passam simultaneamente no ponto Γ e próximo ao ponto M' , resultando em diferentes valores de vetores \vec{k} para o CBM e VBM. Note que o CBM do tubo $(5, 5)$, a partir do cálculo direto, ocorre para um ponto de baixa simetria na BZ.

4.5.1 Efeito do campo elétrico

Foi investigada também a influência de um campo elétrico externo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos C60NT2s [34]. Os NTs $(0, 3)$, $(3, 0)$ e $(3, 3)$ são os exemplos representativos escolhidos para esta análise. A estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos apresenta mudanças significativas quando submetidos a diferentes campos elétricos. Nas Figs. 35(a,c) são mostradas as bandas de valência e condução dos NTs $(0, 3)$ e $(3, 3)$, respectivamente, na ausência de campo elétrico (linhas vermelhas contínuas) e sob um campo elétrico de $0,20 \text{ V/\AA}$ (linhas azuis tracejadas). Em ambos os casos, o *gap* de energia diminui devido ao campo elétrico. A redução do *gap* é devido à formação de um dipolo elétrico que faz com que os estados CBM e VBM sejam distribuídos ao longo das regiões de alta curvatura, ou seja, são localizados em regiões opostas em relação à direção do vetor campo elétrico [90, 91, 93–95].

Na Fig. 35(b) é mostrado o módulo ao quadrado da função de onda dos estados CBM e VBM para o C60NT2(0, 3) sem e com campo elétrico. Para o C60NT2(0, 3) sem o campo elétrico, os estados CBM e VBM são uniformemente distribuídos sobre toda a estrutura. Quando o campo elétrico é aplicado, o estado CBM desloca-se na direção oposta ao campo elétrico, enquanto o VBM desloca-se na mesma direção. Sob certo campo elétrico, a energia potencial eletrostática aumenta (diminui) para os elétrons que estão localizados na mesma (oposta) direção de aplicação do campo. Isso significa que o VBM (CBM) é deslocado para uma posição de energia mais alta (baixa) devido ao aumento (diminuição) na energia potencial dos elétrons, como consequência ocorre a redução do *gap*, conforme é ilustrado na Fig. 35(a).

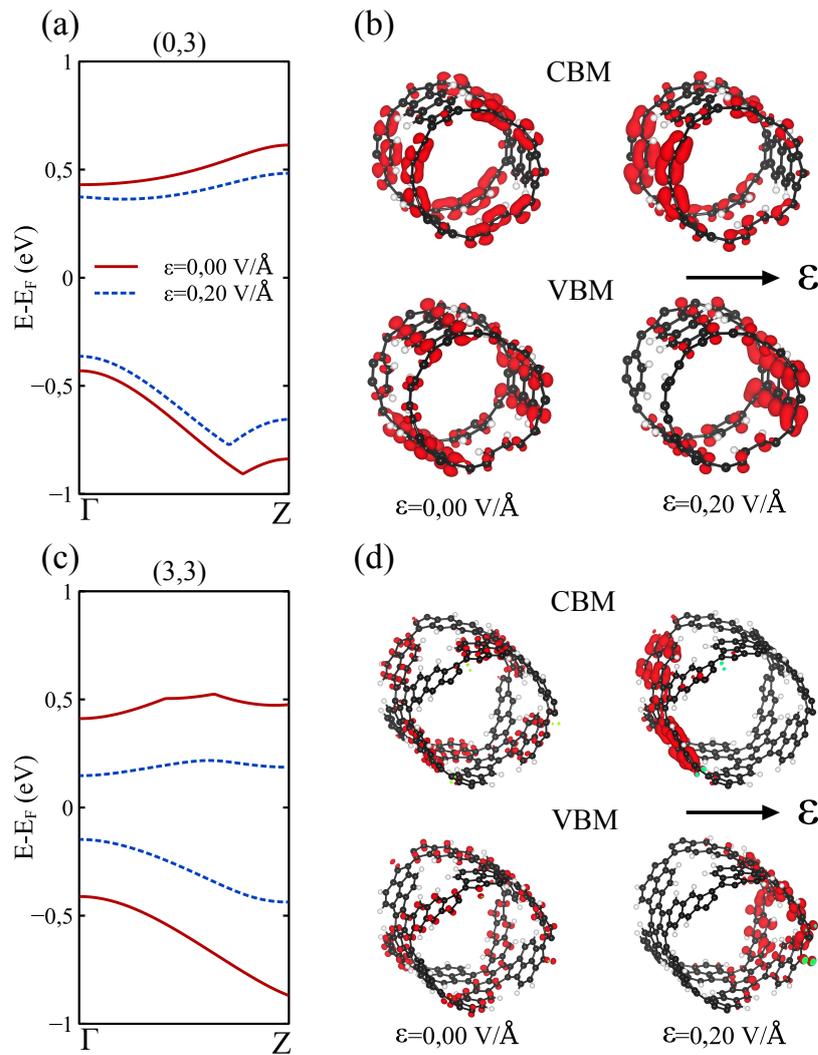


Figura 35: Bandas de valência e condução para os C60NT2s (a) (0, 3) e (c) (3, 3) na ausência de campo elétrico (linhas vermelhas contínuas) e sob um campo elétrico de 0,2 V/Å (linhas azuis tracejadas). Módulo ao quadrado da função de onda para os estados CBM e VBM para os C60NT2s (b) (0, 3) e (d) (3, 3). *Isovalue* de $0.08 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ foi usado [34].

O mesmo ocorre para o C60NT2(3, 3), como mostra a Fig. 35(d). Entretanto, como esse tubo é mais largo, a diferença de potencial entre paredes opostas do NT é maior, fazendo com que os estados CBM e VBM fiquem fortemente localizados em regiões separadas. E como consequência, a redução do *gap* é mais intensa para uma dada intensidade do campo elétrico, uma vez que a energia dos estados CBM e VBM diminui e aumenta, respectivamente, de maneira mais intensa quando comparado à tubos mais estreitos, como mostra a Fig. 35(c). À medida que um crescente campo externo é aplicado, o *gap* de energia diminui e, eventualmente, torna-se zero para uma certa intensidade.

A Fig. 36 apresenta a variação do *gap* em função da intensidade do campo elétrico aplicado. Para os sistemas (0, 3) e (3, 0), o *gap* de energia diminui suavemente com o aumento do campo elétrico, enquanto que para o (3, 3), o mesmo diminui de forma mais abrupta. O *gap* dos NTs (0, 3) e (3, 0) torna-se zero para um campo externo de 0,80 V/Å, enquanto o (3, 3) torna-se metálico quando submetido ao um campo de 0,4 V/Å. Esses resultados mostram como é possível ajustar as propriedades eletrônicas dos C60NT2s aplicando um campo elétrico transversal. Observa-se que quando a intensidade do campo elétrico atinge um valor crítico, o NT sofre uma transição de semicondutor para metal. Este resultado pode ser bastante interessante para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos devido à modulação do *gap* de energia mediante um campo elétrico externo.

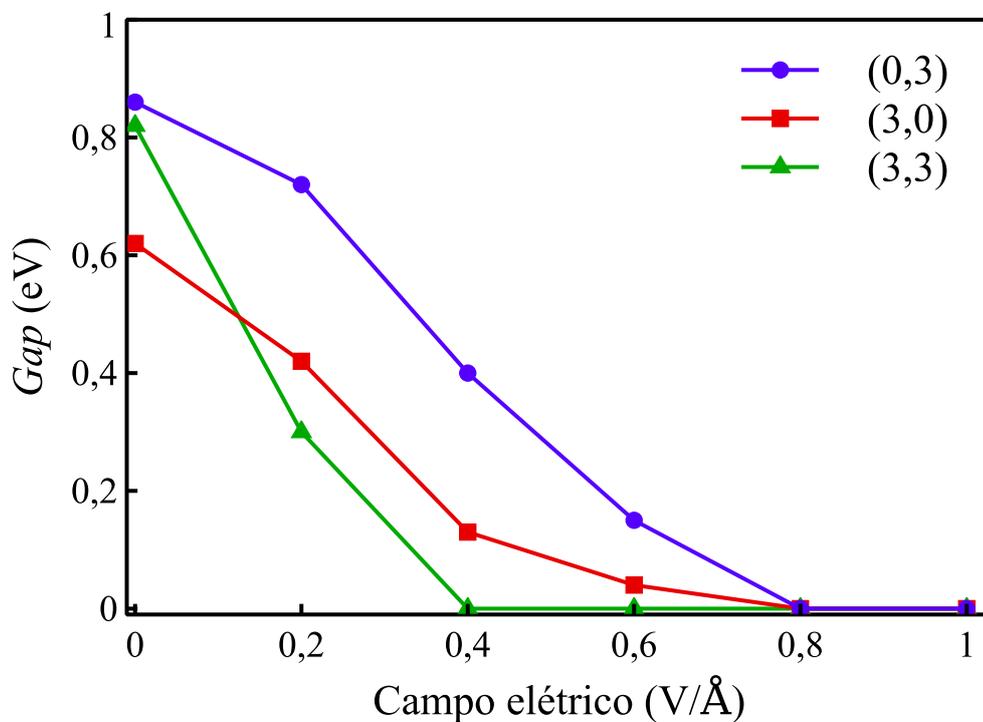


Figura 36: *Gap* de energia em função da intensidade do campo elétrico para os C60NT2s (0, 3) (linha azul com círculos), (3, 0) (linha vermelha com quadrados) e (3, 3) (linha verde com triângulos) [34].

4.6 Considerações dos resultados

Neste capítulo foi apresentado um estudo teórico das propriedades eletrônicas de nanotubos aquirais não convencionais. Esses NTs são conceitualmente construídos a partir de fragmentos de moléculas C_{60} que são obtidos experimentalmente. Foi demonstrado que os NTs apresentam comportamento eletrônico semelhante aos seus correspondentes sistemas 2D, ou seja, os NTs derivados da folha-1 (folha-2) são sempre metálicos (semicondutores). Apenas o C60NT1(2, 0) quebra essa regra devido aos fortes efeitos de reibridização associados à alta curvatura do NT. Esses resultados também foram racionalizados em termos do método *zone folding*. Foi investigada também a influência de um campo elétrico transversal sobre as propriedades dos NTs. Todas as famílias de nanotubos sofrem uma deformação radial devido a um processo de transferência de carga induzida pelo campo elétrico. Essa deformação é significativamente mais forte para tubos largos. Em relação às propriedades eletrônicas, enquanto os C60NT1s mantêm o caráter metálico da folha-1, os C60NT2s sofrem uma transição de semicondutor para metal para determinados valores de campo elétrico, dependendo do diâmetro. Esses resultados podem ser úteis no desenvolvimento de aplicações de nanodispositivos.

5 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS α -GRAFINO DE PAREDE DUPLA (α -DWGNTS)

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de α -grafino de parede dupla. Essas estruturas são conceitualmente consideradas como a combinação de dois nanotubos de α -grafino de parede simples concêntricos. Apesar da intensa pesquisa dedicada aos SWGNTs por quase duas décadas, nenhum estudo sobre nanotubos de grafino de parede dupla tem sido relatado na literatura até o momento. O presente estudo visa investigar a influência das interações de van der Waals (vdW) entre as paredes dos tubos interno e externo sobre as propriedades do nanotubo de parede dupla. Para esta investigação, foram realizadas simulações baseadas na DFT com correção de dispersão conforme implementado no pacote SIESTA [58]. Inicialmente, serão apresentados os detalhes computacionais utilizados para descrever essas estruturas e as interações de vdW. Em seguida, será discutido como estas interações influenciam as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos α -DWGNTs.

5.1 Detalhes computacionais

Assim como no caso dos NTs de C_{60} , a metodologia utilizada foi a da DFT, conforme implementada no pacote SIESTA [58]. Foi utilizado um conjunto de funções de base double- ζ complementada com orbitais de polarização (DZP) para expandir as funções de onda eletrônicas. Foi considerado 400 Ry para o *grid* no espaço real. Para o funcional de troca e correlação, foi adotada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização proposta por PBE [77]. Foi utilizada também uma aproximação para descrever as interações de van der Waals entre as paredes do DWGNT, uma vez que estas não são ligadas quimicamente. A origem dessas interações está na flutuação momentânea da densidade eletrônica de uma camada, dando origem a dipolos e multipolos superiores instantâneos que interagem com os dipolos induzidos de estruturas próximas [96]. A energia de interação, determinada por Fritz London, é dada por $-\frac{C_6}{R^6}$, onde C_6 é uma constante que depende da polarizabilidade e dos potenciais de ionização do átomo [96]. Esse é um efeito de correlação eletrônica não local que os funcionais locais e semi-locais, tais como LDA e GGA, não conseguem descrever com precisão.

A DFT, portanto, não descreve interações de dispersão de forma adequada, sendo uma limitação na descrição de sistemas fracamente ligados, como é o caso das paredes dos DWGNTs. Neste trabalho foi utilizada a proposta de correção empírica de Grimme [97] (DFT-D2), a qual tem sido usada em diversos tipos de sistemas apresentando razoável grau de precisão [98–104]. Na correção DFT-D2, a correlação eletrônica de curto alcance é descrita pelo funcional da DFT, enquanto a correlação de médio e longo alcance é dada pela correção de

Grimme. Nesta aproximação, a energia total é dada por

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}, \quad (5.1)$$

onde E_{KS-DFT} é a energia usualmente obtida do ciclo autoconsistente de Kohn-Shan e E_{disp} é a correção empírica da dispersão, dada através da seguinte expressão

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{Nat-1} \sum_{j=i+1}^{Nat} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}). \quad (5.2)$$

N_{at} é o número de átomos do sistema, C_6^{ij} é o coeficiente de dispersão para o par atômico ij , s_6 é um fator de escala que depende do funcional e conjunto de base usado e R_{ij} é a distância interatômica.

A função f_{dmp} na Eq. 5.2, é uma função de suavização dada por

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}, \quad (5.3)$$

onde R_r é a soma dos raios atômicos de vdW e d é um parâmetro ajustável. O objetivo dessa função é evitar a dupla contagem, ou seja, quando a distância interatômica R_{ij} for típica de ligação covalente, a energia de dispersão E_{disp} será desconsiderada, uma vez que o funcional da DFT inclui a parte do efeito de dispersão de curto alcance. Nesse trabalho, foram utilizados os parâmetros $d = 20$ e $s_6 = 0,75$, os quais são recomendados para cálculos com o funcional GGA-PBE conforme dados pela Ref. [97].

A direção axial dos NTs é ao longo do eixo z e, para evitar interações entre as imagens vizinhas dos DWGNTs, foi considerada uma região de vácuo de 18 Å. Para o relaxamento estrutural, foi utilizada uma amostragem de 20 pontos k da BZ ao longo do eixo do NT. No caso do cálculo das propriedades eletrônicas, o número de pontos k foi aumentado para 200 pontos. A tolerância de convergência energética foi estabelecida em 10^{-4} eV e todos os sistemas foram completamente relaxados até que cada componente do tensor de *stress* fosse menor que 0,1 GPa e o limite superior da força por átomo menor que 0,01 eV/Å.

5.2 Estruturas e estabilidade energética

Foram estudados quatro α -DWGNTs definidos como $(n, 0)@(m, 0)$, com $n = 3, 4$ e $m = n + 3, n + 4$, resultando nos sistemas $(3, 0)@(6, 0)$, $(3, 0)@(7, 0)$, $(4, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$. A escolha de m em termos de n foi feita de tal maneira que a distância entre as paredes concêntricas dos DWGNTs estivesse dentro de um intervalo típico das interações de vdW em estruturas de carbono ($\sim 3,3$ Å) [105]. Para cada sistema α -DWGNT estudado, foram realizadas simulações com (vdW-ON) e sem (vdW-OFF) interações de vdW, com o

objetivo de avaliar a relevância dessas correções de dispersão para a descrição das propriedades estruturais e eletrônicas dos α -DWGNTs. No caso *vdW-OFF*, a interação entre as paredes é dada por forças repulsivas. Quando a correção de *vdW* é considerada (caso *vdW-ON*), a interação é descrita por forças repulsivas e atrativas. E essas forças atrativas (forças de London) são devidas à interação entre os dipolos induzidos originados pela flutuação momentânea da densidade eletrônica. As correspondentes estruturas otimizadas dos sistemas são mostradas na Fig. 37.

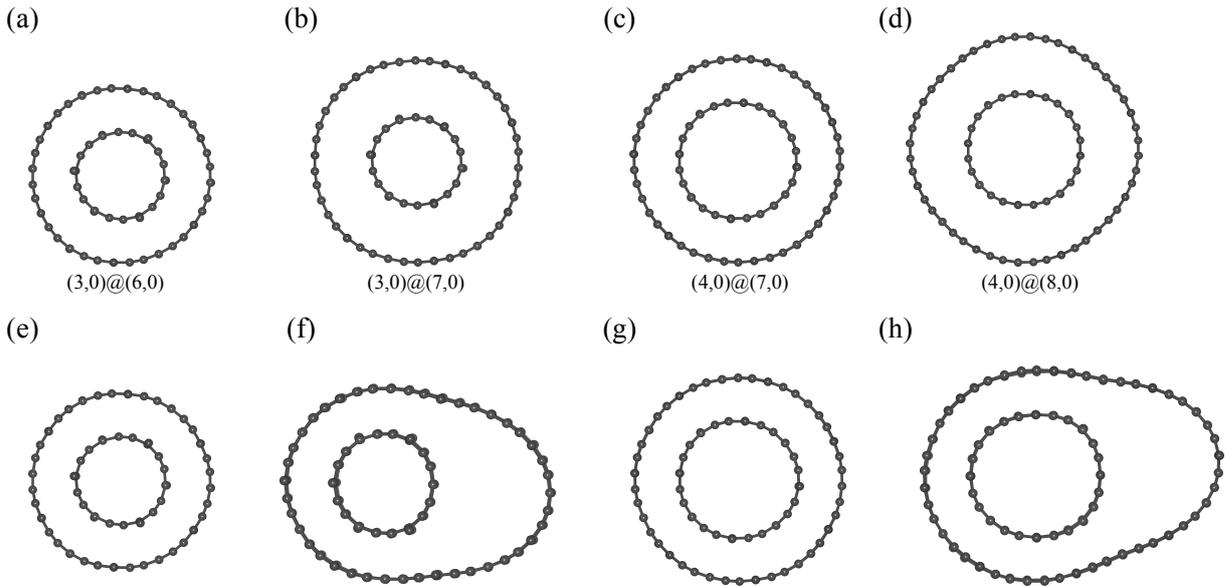


Figura 37: Vistas das seções transversais das estruturas otimizadas dos α -DWGNTs (a)-(d) $(3, 0)@(6, 0)$, $(3, 0)@(7, 0)$, $(4, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$ sem interação de *vdW*, respectivamente. (e)-(h) O mesmo obtido com interação de *vdW*.

Na Tabela 3 são apresentados os diâmetros médios das paredes interna (d_{int}) e externa (d_{ext}) dos α -DWGNTs, juntamente com a distância mínima entre as correspondentes paredes (d_{min}), que é definida como a distância mínima entre um átomo do tubo interno e um átomo do tubo externo. Para uma comparação, também são mostrados os diâmetros dos correspondentes SWGNTs isolados na Tabela 3. Primeiramente serão discutidas as propriedades estruturais dos nanotubos no caso *vdW-OFF*, cujas estruturas otimizadas são mostradas nas Figs. 37(a)-(d). Os valores de d_{int} e d_{ext} são muito próximos dos correspondentes GNTs de parede simples, exceto os casos $(7, 0)$ e $(8, 0)$ dos sistemas $(3, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$, respectivamente. Nesses sistemas, o diâmetro do tubo externo é aproximadamente $0,2 \text{ \AA}$ menor que os dos correspondentes SWGNTs. Essa redução do d_{ext} é resultado do fato de que a folha de α -grafino é significativamente mais flexível do que estruturas como o grafeno, por exemplo [106]. Após examinar as estruturas otimizadas, verifica-se que o comprimento da ligação tripla $C \equiv C$ fica no entorno de $1,25 \text{ \AA}$, enquanto as outras ligações são de aproximadamente $1,41 \text{ \AA}$.

Para investigar com maior precisão as interações entre as paredes dos α -DWGNTs,

Tabela 3: Diâmetro médio dos nanotubos interno e externo e distância mínima entre as paredes dos α -DWGNTs em Å. Os valores entre parênteses são os diâmetros dos correspondentes SWGNTs isolados.

α -DWGNTs	vdW- <i>OFF</i>			vdW- <i>ON</i>		
	d_{int}	d_{ext}	d_{min}	d_{int}	d_{ext}	d_{min}
(3,0)@(6,0)	6,81 (6,77)	13,45 (13,46)	3,31	6,77 (6,74)	13,25 (13,46)	3,24
(3,0)@(7,0)	6,79 (6,77)	15,53 (15,70)	4,14	6,79 (6,74)	deformado	3,08
(4,0)@(7,0)	9,00 (8,98)	15,71 (15,70)	3,34	8,98 (8,98)	15,47 (15,70)	3,24
(4,0)@(8,0)	9,00 (8,98)	17,73 (17,94)	4,11	8,97 (8,98)	deformado	3,10

foi incluída a correção DFT-D2 nos cálculos de DFT [97], conforme descrito na seção 5.1. As estruturas otimizadas utilizando essa correção de vdW são mostradas nas Figs. 37(e)-(h). Observa-se que a forma cilíndrica dos sistemas (3, 0)@(6, 0) e (4, 0)@(7, 0) é preservada. Para esses casos, a diferença entre os raios dos tubos externo e interno dos correspondentes SWGNTs isolados é semelhante à distância entre as camadas da estrutura do α -grafino de bicamada com empilhamento AA ($\sim 3,38$ Å conforme calculado usando os mesmos métodos). Para essa distância entre as paredes dos α -DWGNTs, observa-se que os sistemas são simétricos. No entanto, os tubos externos tem um diâmetro menor em pelo menos 0,2 Å quando comparados aos casos vdW-*OFF*. Dessa forma, os valores da d_{min} para ambos os sistemas diminui para 3,24 Å, enquanto que a diferença $d_{ext} - d_{int}$ diminui de 0,16 Å e 0,22 Å para os casos (3, 0)@(6, 0) e (4, 0)@(7, 0), respectivamente, em comparação com os resultados vdW-*OFF*.

Modificações mais evidentes ocorrem nas estruturas dos sistemas (3, 0)@(7, 0) e (4, 0)@(8, 0) que não apresentam uma forma simétrica. Devido à maior diferença entre os raios dos tubos externo e interno, as forças atrativas entre as paredes tornaram-se mais proeminentes, de tal modo que os tubos internos deslocam-se de modo a se aproximarem das camadas externas, estabelecendo uma distância mínima de $\sim 3,10$ Å entre as camadas. Nessa região observa-se que a parede externa está toda acoplada com a do tubo interno, contribuindo para minimizar a energia (ver Figs. 37(f-h)). Enquanto que do lado oposto ocorre uma grande curvatura somente no tubo externo, com o objetivo de diminuir as tensões nessa região e minimizar a energia do sistema. Esse comportamento não ocorre nos nanotubos de parede dupla à base de grafeno com diâmetros análogos aos DWGNTs aqui estudados, conforme é mostrado na Fig. 38 que foram obtidos usando os mesmos métodos. Isso porque esse comportamento é permitido por uma combinação das interações de vdW e a alta flexibilidade do α -grafino devido ao espaçamento entre os átomos, o que permite um rearranjo dos mesmos nas paredes externas do DWGNTs, levando a uma forma oval desses tubos. A distância mínima entre as paredes dos tubos é um valor intermediário entre a distância das camadas do α -grafino de bicamada com empilhamento AB ($\sim 3,03$ Å) e Ab ($\sim 3,14$ Å) que foram obtidos usando os mesmos métodos. De acordo com os cálculos realizados e em conformidade com trabalho anterior [102], esses dois modos de

empilhamento são estáveis, dos quais o Ab corresponde ao estado fundamental. O comprimento das ligações $C - C$ são semelhantes ao caso *vdW-OFF*, onde para as ligações triplas tem comprimento de cerca de 1,25 Å, enquanto as demais ligações na estrutura têm comprimento por volta de 1,41 Å.

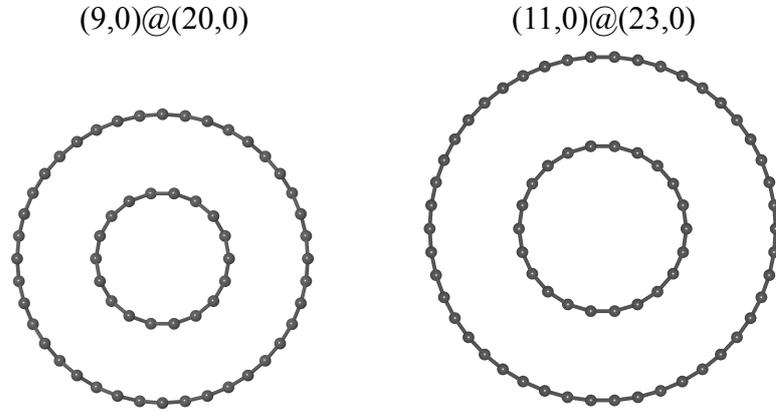


Figura 38: Vistas das seções transversais das estruturas otimizadas com interação de *vdW* para os nanotubos de carbono de parede dupla $(9, 0)@(20, 0)$ e $(11, 0)@(23, 0)$ que possuem diâmetros análogos aos α -DWGNTs $(3, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$, respectivamente.

A estabilidade dessas estruturas foi estimada por meio da energia de formação e por simulações de dinâmica molecular *ab-initio*. A energia de formação por átomo, E_{form} , é calculada a partir da seguinte expressão

$$E_{form} = [E_{DW} - E_{DW(int-ghost)} - E_{DW(ext-ghost)}]/N, \quad (5.4)$$

onde E_{DW} é a energia total do DWGNT e $E_{DW(int-ghost)}$ ($E_{DW(ext-ghost)}$) é a energia total do nanotubo externo (interno) sem considerar o potencial atômico e os elétrons do nanotubo interno (externo). Ou seja, o cálculo da energia do $E_{DW(int-ghost)}$ ($E_{DW(ext-ghost)}$) é feito expandindo as funções de onda eletrônicas do nanotubo externo (interno) com uma base composta pelos orbitais do tubo externo (interno) e dos orbitais centralizados nas posições dos átomos do tubo interno (externo), mas sem o potencial atômico e os elétrons desses átomos. Esse procedimento permite usar o mesmo número de funções de base para o cálculo da energia de cada parte da estrutura, evitando o erro de superposição de base (BSSE do inglês Basis Set Superposition Error), ou seja, uma diminuição artificial no valor da E_{form} [107]. O número total de átomos em uma célula unitária é denotado por N .

A Tabela 4 mostra as energias de formação por átomo para os quatro sistemas estudados sem e com interação de *vdW*. Para os casos *vdW-OFF*, a E_{form} dos DWGNTs $(3, 0)@(6, 0)$ e $(4, 0)@(7, 0)$ possui valores positivos, sugerindo que sua formação é um processo endotérmico. Por outro lado, os DWGNTs $(3, 0)@(7, 0)$ e $(4, 0)@(8, 0)$ possuem valores negativos para E_{form} , portanto são energeticamente mais favoráveis. Analisando os resultados

para os casos vdW-*ON*, observa-se que as energias de formação são significativamente menores quando comparadas aos casos vdW-*OFF*. Para os sistemas $m = n + 3$, a E_{form} não apenas se torna negativa como atinge valores inferiores aos casos $m = n + 4$. Isso acontece devido um mecanismo de competição entre as interações entre as paredes e a deformação do tubo externo, uma vez que este último fator é mais acentuado nos casos $m = n + 4$.

Tabela 4: Energia de formação por átomo E_{form} (meV/átomo) dos α -DWGNTs para os casos vdW-*OFF* e vdW-*ON*.

α -DWGNTs	vdW- <i>OFF</i>	vdW- <i>ON</i>
(3,0)@(6,0)	2,48	-13,96
(3,0)@(7,0)	-0,77	-9,27
(4,0)@(7,0)	2,53	-13,58
(4,0)@(8,0)	-0,73	-9,64

Apesar das interações de vdW entre as camadas dos sistemas $m = n + 4$ terem se mostrado significativas, haja visto que promoveu a deformação do tubo externo, o custo energético dessa deformação aumenta as energias de formação desses DWGNTs em relação aos casos $m = n + 3$. Esses resultados mostram que as interações de van der Waals são fortes o suficiente para desempenharem um papel importante na estabilidade dos sistemas de bicamada de grafino, além de introduzir curvatura adicional nos sistemas através da deformação da parede externa. Como resultado, a inclusão da interação vdW é decisiva para descrever com precisão as propriedades físicas dessas nanoestruturas.

Para avaliar a estabilidade dinâmica à temperatura ambiente dessas nanoestruturas, foram realizadas simulações de dinâmica molecular *ab-initio* para os casos vdW-*ON*, conforme implementado no pacote SIESTA. A temperatura de 300 K foi controlada pelo termóstato de Nosé em um *ensemble* canônico e a duração das simulações foi de 2 ps, com um passo de tempo de 1 fs. Durante toda a dinâmica, nenhuma reconstrução estrutural ocorreu. Além disso, a deformação oval dos tubos externos dos sistemas (3,0)@(7,0) e (4,0)@(8,0) permanece em toda simulação, indicando que mesmo nas estruturas deformadas não ocorre reconstrução ou desprendimento entre as paredes, mantendo assim a sua forma. Foi verificada também a estabilidade térmica dos correspondentes SWGNTs usando os mesmos parâmetros aplicados aos DWGNTs. Durante toda a simulação, não foi observada nenhuma reconstrução nos SWGNTs. Esses resultados sugerem que os sistemas de parede simples e parede dupla estudados são estáveis à temperatura ambiente.

5.3 Propriedades eletrônicas

Primeiramente será discutida a estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos de parede simples envolvidos nos DWGNTs aqui estudados. Na Fig. 39 é apresentada a estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos $(n, 0)$ com $n = 3, 4, 6, 7$ e 8 . Todos estes sistemas apresentam caráter semicondutor com *gap* direto no ponto Γ , concordando com trabalhos anteriores [29,30]. A Tabela 5 mostra os valores dos *gaps* para esses SWGNTs. O *gap* é determinado pelos detalhes da condição de contorno na direção circunferencial dos tubos e pela hibridização dos orbitais σ e π devido à curvatura, uma vez que estes orbitais não são mais ortogonais entre si. Estes nanotubos $(n, 0)$ são classificados de acordo com o *gap* de energia em três famílias conforme o tamanho n : $n = 3i + 2$, $3i + 1$ e $3i$, onde i é um número inteiro. Os sistemas $(n, 0)$ com $n = 3i$ possuem o menor *gap*, seguidos pelos casos $n = 3i + 1$ e $n = 3i + 2$ [30]. Isso é consistente com as condições de contorno no entorno da direção circunferencial do tubo, de maneira semelhante aos nanotubos de carbono convencionais, uma vez que as folhas de α -grafino e grafeno compartilham a característica de ter cones de Dirac nos cantos de sua BZ hexagonal [23].

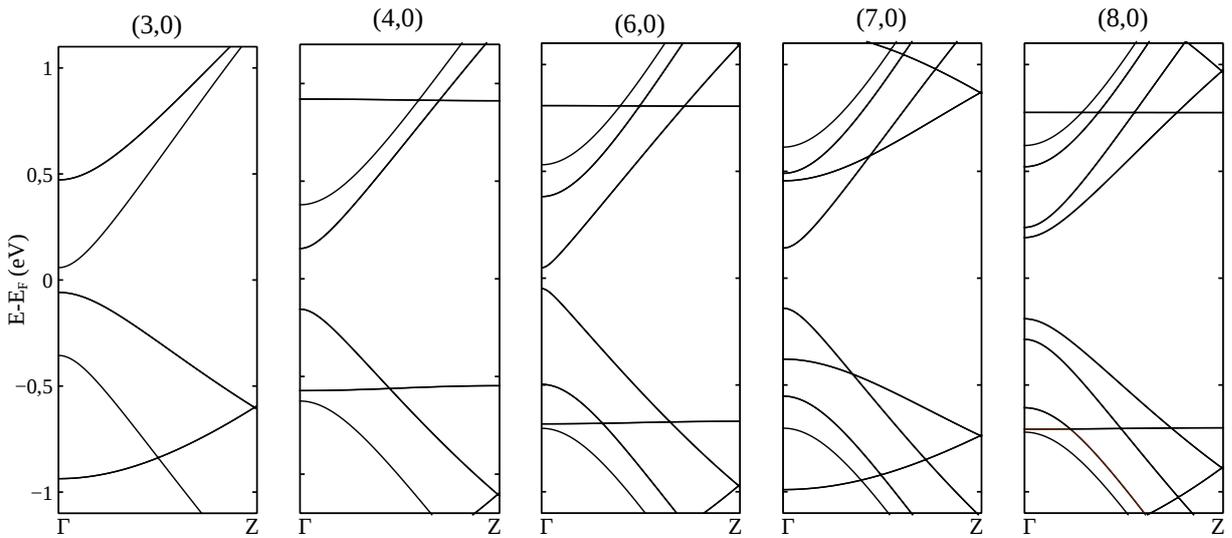


Figura 39: Estrutura de bandas eletrônicas para os α -SWGNTs $(n, 0)$ com $n = 3, 4, 6, 7$ e 8 . O nível de Fermi é denotado por E_F .

Tabela 5: Valores do *gap* de energia para os α -SWGNTs do tipo $(n, 0)$.

SWGNT	<i>gap</i>
(3, 0)	0,12 eV
(4, 0)	0,31 eV
(5, 0)	0,55 eV
(6, 0)	0,10 eV
(7, 0)	0,28 eV
(8, 0)	0,38 eV

No caso dos α -DWGNTs, o *gap* de energia é influenciado pelo acoplamento entre as paredes dos dois SWGNTs constituintes. Os valores do *gap* para esses sistemas sem e com interações de vdW são mostrados na Tabela 6, juntamente com os correspondentes valores dos SWGNTs. A partir dos resultados do caso vdW-*OFF*, observa-se que os *gaps* são mais estreitos quando comparados aos dos SWGNTs isolados. Com a inclusão da correção de dispersão, esses valores dos *gaps* são ainda mais reduzidos, como mostram os resultados do caso vdW-*ON* na Tabela 6. A correção de Grimme não afeta o potencial de troca e correlação, sendo responsável pela interação entre as paredes, resultando nas mudanças estruturais. Portanto, as variações nos valores dos *gaps* dos sistemas entre os resultados do vdW-*OFF* e do vdW-*ON* são devidos a essas deformações.

Tabela 6: Valores do *gap* para os DWGNTs nos casos vdW-*OFF* e vdW-*ON* e para os seus correspondentes SWGNTs.

	NT interno	NT externo	DWGNT (vdW- <i>OFF</i>)	DWGNT (vdW- <i>ON</i>)
(3,0)@(6,0)	0,12 eV	0,10 eV	0,05 eV	0,04 eV
(3,0)@(7,0)	0,12 eV	0,28 eV	0,08 eV	0,05 eV
(4,0)@(7,0)	0,31 eV	0,28 eV	0,16 eV	0,16 eV
(4,0)@(8,0)	0,31 eV	0,38 eV	0,27 eV	0,22 eV

Os resultados para o caso vdW-*ON* mostram que os *gaps* dos DWGNTs podem ser menores em até 60% com relação aos *gaps* dos SWGNTs que os compõem. Para os sistemas $m = n + 4$, observa-se que as mudanças significativas na estrutura atômica em relação à forma circular, promovidas pelas forças atrativas entre as paredes, permite uma maior modulação do *gap*, conforme observado pela diferença entre os dados vdW-*OFF* e vdW-*ON*. A Fig. 40 apresenta as estruturas de bandas dos DWGNTs estudados nos casos vdW-*OFF* (linhas pretas sólidas) e vdW-*ON* (linhas vermelhas pontilhadas). Observa-se que as bandas de energia dos sistemas $m = n + 3$ são fracamente influenciadas pela introdução da correção de Grimme, como esperado, uma vez que os níveis eletrônicos são originados pelos orbitais moleculares provenientes das ligações químicas. Nesses sistemas, as forças dispersivas não se mostraram fortes o suficiente para modificar significativamente os níveis de energia. Isso acontece porque a diferença entre os raios dos tubos externo e interno e o valor de d_{min} para esses sistemas são $\sim 3,24 \text{ \AA}$, valor próximo da distância típica entre as camadas do α -grafino em uma configuração AA de dupla camada ($\sim 3,38 \text{ \AA}$). No entanto, devido à pequena diferença entre os raios dos tubos interno e externo, o empilhamento entre as paredes do α -DWGNT é uma combinação dos diferentes empilhamentos do sistema 2D.

No caso dos sistemas $m = n + 4$, a diferença entre os raios dos SWGNTs que os compõem é maior, permitindo que as interações de vdW, combinadas com a alta flexibilidade do α -GY, promovam mudanças significativas na estrutura atômica dos tubos, especialmente na pa-

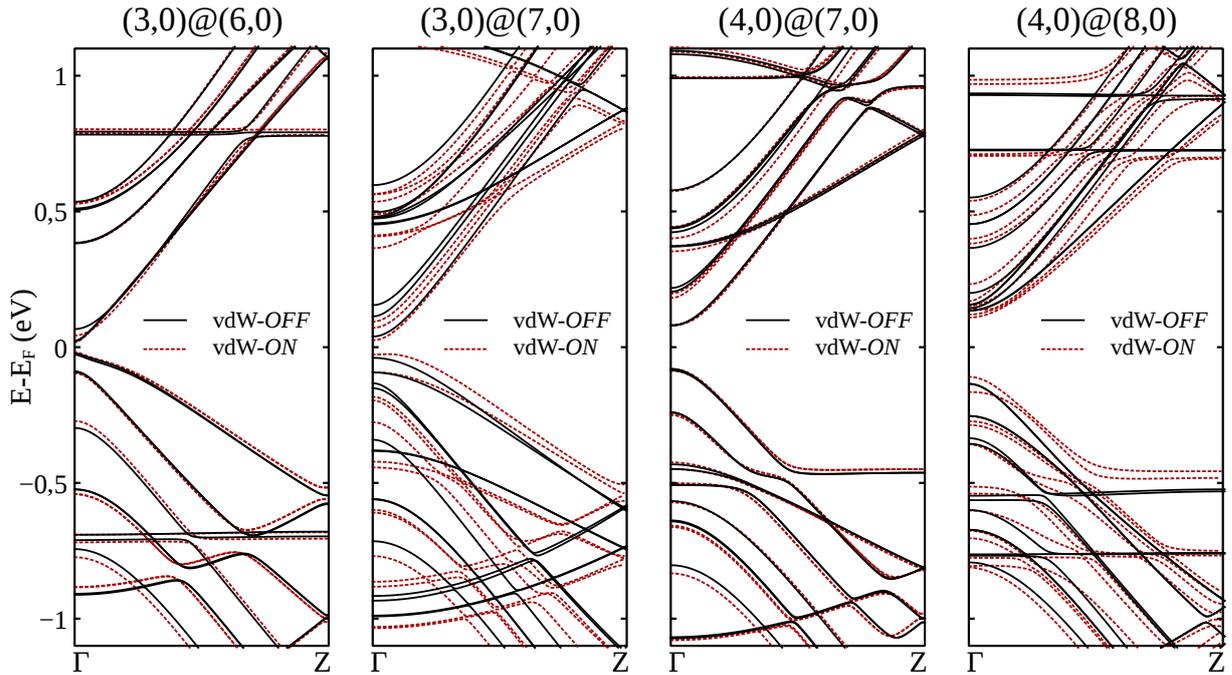


Figura 40: Estrutura de bandas eletrônicas para os DWGNTs estudados nos casos *vdW-OFF* (linhas pretas sólidas) e *vdW-ON* (linhas vermelhas pontilhadas). O nível de Fermi é denotado por E_F .

rede externa. Como já discutido, a introdução das interações de vdW promove uma redução mais significativa no *gap* dessas estruturas quando comparado aos casos $m = n + 3$. Isso acontece devido aos efeitos associados à curvatura local das paredes externas observada nos casos $m = n + 4$. Ou seja, nessas regiões de alta curvatura, em comparação aos casos circulares (*vdW-OFF*), ocorre uma distorção dos anéis hexagonais que promovem mudanças nos ângulos dos orbitais moleculares. Assim, os níveis eletrônicos são influenciados por esses efeitos, verificando-se uma maior hibridização entre os estados dos tubos interno e externo com a correção de dispersão. Por exemplo, para o sistema $(4, 0)@(8, 0)$, os níveis de energia com baixa dispersão no entorno de $-0,50$ eV tornam-se, no caso *vdW-ON*, muito mais hibridizados com a banda de valência do DWGNT, como mostra a Fig. 40.

Essa maior hibridização entre os estados internos e externos das paredes dos DWGNTs, com a introdução das interações de vdW, pode ter implicações significativas em dispositivos eletrônicos. Por exemplo, na possibilidade de inserir esses materiais em configurações de transporte eletrônico, a mistura dos estados da parede interna e externa pode induzir o tunelamento eletrônico de um tubo para o outro. Nesse caso, a inclusão de correções de vdW desempenha um papel importante para descrever com precisão as propriedades físicas desses sistemas, uma vez que os estados de fronteira dos DWGNTs são os mais afetados pela inclusão dessas correções.

Após analisar que nesses sistemas $m = n + 4$ as correções de vdW influenciam

de maneira significativa a estrutura de bandas, será discutido um ponto mais fundamental, que consiste em comparar a estrutura de bandas eletrônicas dos SWGNTs individuais com as configurações de DWGNTs. Foi verificado que as interações entre as paredes promovem mudanças sutis nos níveis eletrônicos dos nanotubos. Na Fig. 41 é mostrada uma combinação da estrutura de bandas dos DWGNTs (no caso vdW-*ON*) com os níveis de energia de seus SWGNTs constituintes. Observa-se que os níveis de energia do DWGNT correspondem a uma hibridização dos estados dos seus correspondentes SWGNTs.

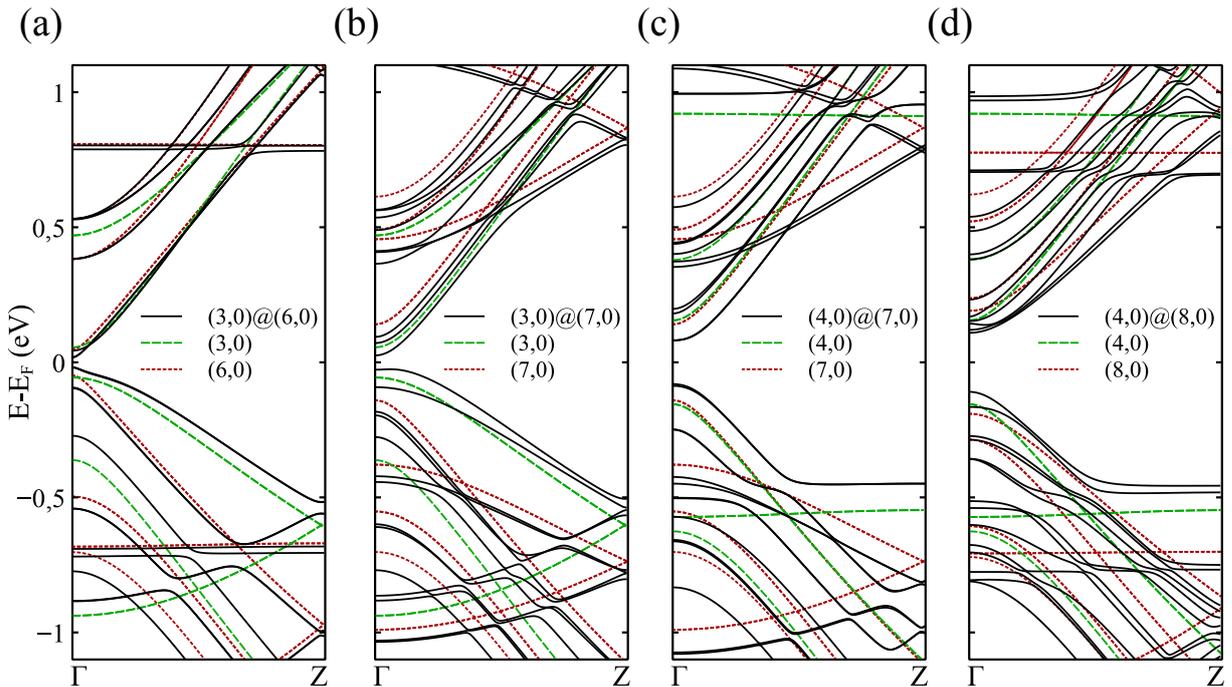


Figura 41: Estrutura de bandas eletrônicas para os DWGNTs (a)-(d) $(3,0)@(6,0)$, $(3,0)@(7,0)$, $(4,0)@(7,0)$ e $(4,0)@(8,0)$, respectivamente, com interação de vdW (linhas pretas sólidas) e para seus correspondentes nanotubos interno (linhas verdes tracejadas) e externo (linhas vermelhas pontilhadas) isolados.

A interação entre as paredes do DWGNT provoca um aumento do caráter de delocalização para os estados de fronteira dos tubos. Para investigar esse comportamento, foi calculada a LDOS do mínimo da banda de condução (CBM) e máximo da banda de valência (VBM) para os sistemas $(3,0)@(7,0)$ e $(4,0)@(8,0)$, como mostrado na Fig. 42. Para o DWGNT $(3,0)@(7,0)$ (Fig. 42(a)), observa-se que embora o CBM e o VBM estejam principalmente distribuídos sobre a parede do tubo interno, esses níveis também se espalham levemente sobre a parede externa, apesar do NT $(7,0)$ possuir um *gap* muito maior ($\sim 233\%$ maior) do que o tubo $(3,0)$. No caso do CBM, uma contribuição significativa da LDOS surge na região de alta curvatura da parede externa (mais distante da parede interna), induzida pela forte hibridização dos orbitais σ e π nessa região devido à maior curvatura local.

No caso do $(4,0)@(8,0)$, como mostra a Fig. 42(b), também observa-se uma de-

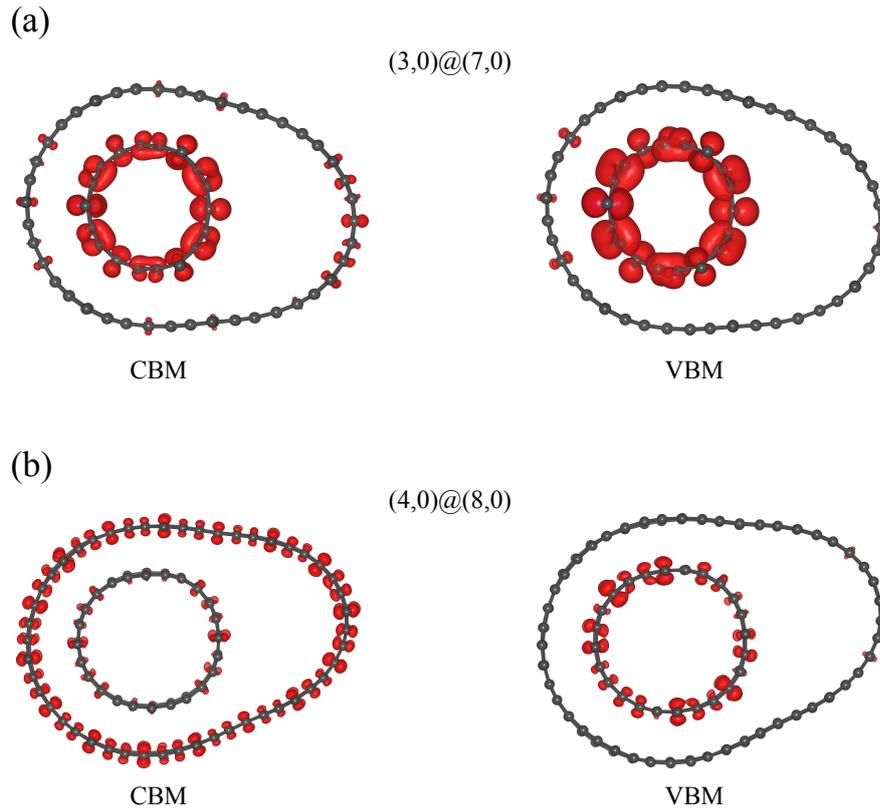


Figura 42: (a) LDOS para o CBM e VBM do DWGNT $(3,0)@(7,0)$. O *isovalue* para a superfície é $0,00005 e\text{\AA}^{-3}$. (b) O mesmo para o DWGNT $(4,0)@(8,0)$, com *isovalue* de $0,00003 e\text{\AA}^{-3}$.

localização dos orbitais de fronteira entre os dois SWGNTs, embora o CBM e VBM estejam principalmente localizados nos NTs externo e interno, respectivamente. Essa delocalização dos estados de fronteira entre as paredes do DWGNT é responsável pelo valor mais estreito do *gap* nessas configurações em relação aos SWGNTs que as compõem. Dessa forma, os estados de fronteira desses sistemas podem se originar de ambos os tubos interno e externo. Para uma maior análise desse comportamento, foi calculada a PDOS sobre os tubos interno e externo para o caso vdW-ON, como apresentada na Fig 43. A partir desses resultados, observa-se um conjunto de singularidades de *van Hove* (vHS) e seu caráter interno e externo.

A partir da PDOS mostrada na Fig. 43, o DWGNT $(3,0)@(7,0)$ é o único sistema em que o CBM e o VBM estão localizados principalmente no NT interno. Isso acontece porque, nesse sistema, os SWGNTs interno e externo isolados têm a maior diferença entre os valores do *gap* de energia: o *gap* do tubo interno é menor em 0,16 eV. Essa característica faz do sistema $(3,0)@(7,0)$ um material desejável para aplicações em nanodispositivos. Uma vez que as propriedades de transporte de dispositivos moleculares podem ser moduladas pelas características da região molecular e pela simetria da conexão entre a molécula e os eletrodos [108, 109], o DWGNT $(3,0)@(7,0)$ pode atuar como um eletrodo e promover um acoplamento seletivo devido ao seu estreito *gap* proveniente exclusivamente do tubo interno.

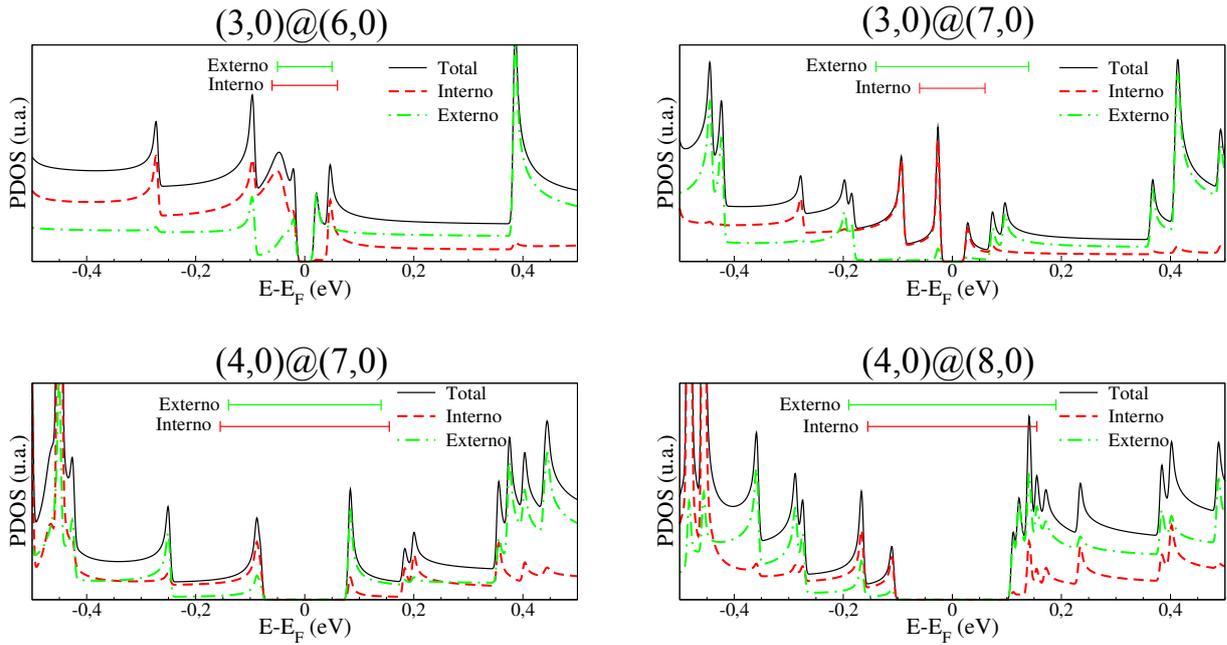


Figura 43: Densidade de estados projetada (PDOS) dos DWGNTs sobre os tubos interno (linhas vermelhas tracejadas) e externo (linhas verdes pontilhadas e tracejadas) juntamente com a densidade de estados total (linhas pretas contínuas) no caso vdW-*ON*.

Em todos os outros DWGNTs estudados, os correspondentes SWGNTs interno e externo isolados possuem valores de *gap* bem próximos, conforme indicado pelas linhas horizontais vermelhas (*gap* do tubo interno) e verdes (*gap* do tubo externo) na Fig. 43. No caso do DWGNT(3, 0)@(6, 0), o topo da banda de valência é uma combinação dos VBMs dos dois tubos constituintes, enquanto o mínimo da banda de condução tem contribuição predominantemente do tubo interno. Isso é diferente para os sistemas (4, 0)@(7, 0) e (4, 0)@(8, 0), onde o VBM (CBM) é principalmente oriundo do tubo interno (externo). Consequentemente, os fenômenos eletrônicos desses DWGNTs podem ser ajustados do tubo interno para o externo ou vice-versa, por meio, por exemplo, de uma tensão de gate.

5.4 Considerações dos resultados

Neste capítulo foram apresentados os resultados de um estudo teórico sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de um conjunto de nanotubos de α -grafino de parede dupla (α -DWGNTs). O acoplamento entre as paredes por interações de van der Waals e a alta flexibilidade da estrutura de α -grafino podem promover uma deformação significativa na parede do tubo externo, enquanto a forma do tubo interno é mantida. A interação entre as camadas dos DWGNTs chega a reduzir um pouco o valor do *gap* de energia e hibridiza os estados de ambos os tubos. Como consequência, os sistemas apresentam conjuntos específicos de singularidades de *van Hove*, especialmente para os estados de fronteira, de tal modo que o VBM e o CBM

possam ser ajustados para pertencer ao tubo interno ou externo pela escolha dos SWGNTs que compõem o nanotubo de parede dupla. Essa propriedade fornece um meio de controlar as propriedades dos DWGNTs, para que possam ser usados como protótipos de dispositivos eletrônicos. Além disso, esses resultados podem fornecer uma base para futuras pesquisas experimentais e teóricas sobre estruturas coaxiais de grafino, um tópico que ainda não foi explorado na literatura. No próximo capítulo, as relações entre propriedades estruturais e eletrônicas de estruturas de grafino continuarão a ser discutidas, porém referente ao colapso de NTs de α -GY de parede simples.

6 NANOTUBOS DE α -GRAFINO DE PAREDE SIMPLES: COLAPSO E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de α -grafino de parede simples (α -SWGNTs) colapsados. O interesse do trabalho não é um estudo dinâmico de um processo gradual de transformação de um tubo circular para uma forma colapsada. O objetivo é identificar sob que condições o α -SWGNT torna-se estável e mais estável energeticamente do que o NT cilíndrico. Para o estudo dessas nanoestruturas, foram realizadas simulações baseadas na DFT com correção de dispersão DFT-D2 [97], conforme implementado no pacote SIESTA [58]. Inicialmente, visando dar embasamento à interpretação dos resultados para os NTs colapsados, serão apresentados os detalhes computacionais do método aplicado nesse trabalho e as formas possíveis de deformar radialmente um NT. Em seguida, serão discutidas as estruturas bidimensionais de α -grafino de bicamada e sua estabilidade energética. Depois, serão apresentadas as estruturas dos α -SWGNTs colapsados e a análise da estabilidade energética e do comportamento eletrônico desses sistemas.

6.1 Detalhes computacionais

A metodologia utilizada, de maneira semelhante aos capítulos 4 e 5, também é baseada na DFT, conforme implementada no pacote SIESTA [58]. Foi utilizado um conjunto de funções de base double- ζ , complementado com orbitais de polarização (DZP) para expandir as funções de onda eletrônicas. Escolheu-se o valor de 400 Ry para o *grid* no espaço real. Para o funcional de troca e correlação, foi adotada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização proposta por PBE [77]. As interações de van der Waals entre as paredes superior e inferior do NT deformado foram descritas por meio da correção de Grimme [97]. Essa aproximação DFT-D2 foi descrita no capítulo 5 e tem sido usada com sucesso para descrever a deformação radial de nanotubos de carbono convencionais (aqueles que têm como estrutura base o grafeno) de parede simples [101, 110, 111].

A direção axial dos NTs foi escolhida ao longo do eixo z e uma região de vácuo de 20 Å foi usada para evitar as interações entre as imagens vizinhas. Um conjunto de 30 pontos k foi utilizado para integrações sobre a BZ. Ambas as células unitárias e coordenadas atômicas foram completamente relaxadas sem nenhuma restrição até que o limite superior da força por átomo fosse menor que 10^{-3} eV/Å. Esse parâmetro de relaxamento foi baseado em recente trabalho que investigou o diâmetro limite para o colapso dos SWCNTs [111].

6.2 Deformação radial de CNTs

Os nanotubos de carbono convencionais (que têm o grafeno como estrutura base) são bastante rígidos e resistentes na direção axial [112, 113]. Por exemplo, os CNTs possuem alto módulo de Young (~ 1 TPa) e alta resistência à tração (~ 63 GPa). Essas propriedades combinadas com a baixa densidade ($\sim 1,3$ g/cm³), tornam os CNTs excelentes candidatos para atuarem como fibra de reforço em nanocompósitos para uso em aplicações automotivas e aeroespaciais [114]. Por outro lado, na direção radial o módulo de Young diminui rapidamente com o aumento do diâmetro, apresentando um valor de ~ 300 GPa para um diâmetro de ~ 25 Å [115]. Isso significa que é possível modular as propriedades mecânicas e eletrônicas dos CNTs por meio de deformação radial, uma vez que é mais provável alterar a forma estrutural do NT ao longo da direção perpendicular ao eixo para tubos de grande diâmetro. Três possíveis maneiras de promover essa deformação são:

- Aplicação de um campo elétrico externo;
- Pressão uniaxial por meio de uma ponta de um microscópico de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*);
- Pressão hidrostática.

Um campo elétrico externo transversal ao eixo do NT promove uma redistribuição de carga que pode induzir uma deformação radial, conforme foi discutido no capítulo 4 sobre os efeitos da aplicação de um campo elétrico nas propriedades dos C60NTs. Trabalhos mostram que a deformação radial cresce com o aumento da intensidade do campo aplicado. Porém, a deformação é mais forte para tubos mais largos para qualquer intensidade de campo elétrico [34, 89–91]. Além disso, os NTs podem sofrer uma transição de fase de semicondutor para metal para determinados valores de campos elétricos, como foi mostrado para o caso dos C60NT2s no capítulo 4.

No caso do microscópico de força atômica, usa-se a ponta do AFM para deformar o tubo e estudar os efeitos desta deformação mecânica sobre a condutância [116, 117]. Nesses tipos de experimento, os NTs interagem eletricamente com os eletrodos e mecanicamente com a ponta do AFM. Existem duas classes desses tipos de experimento: (1) um NT suspenso é deformado com uma ponta de AFM e (2) o NT é deformado sobre um substrato devido à ponta do AFM. No primeiro caso, é construído um dispositivo de SWCNT suspenso sobre um substrato e em contato com dois terminais metálicos [116], como ilustrado na Fig. 44(a). Observa-se que existe uma região vazia no substrato que está posicionada no centro do comprimento do NT. Na Fig. 44(b) é mostrado que a ponta do AFM é posicionada justamente no centro do NT para poder empurrá-lo no sentido da região vazia, promovendo um desvio θ (deformação

mecânica) em relação à posição de equilíbrio. O processo de empurrar e retirar a ponta do AFM é repetido algumas vezes e, em cada passo, calcula-se a condutância em função do desvio θ [116]. Os resultados mostram que a condutância do SWCNT diminui em mais de duas ordens de grandeza quando a ponta do AFM detecta $\theta \sim 14^\circ$, conforme mostra a Fig. 44(c). Isso significa que é possível modificar as propriedades de transporte dos SWCNTs através de deformação mecânica. No entanto, os trabalhos reportam que este tipo de experimento é de difícil implementação, sendo complicado de se diferenciar a influência da deformação radial e axial sobre a condutância [116, 117].

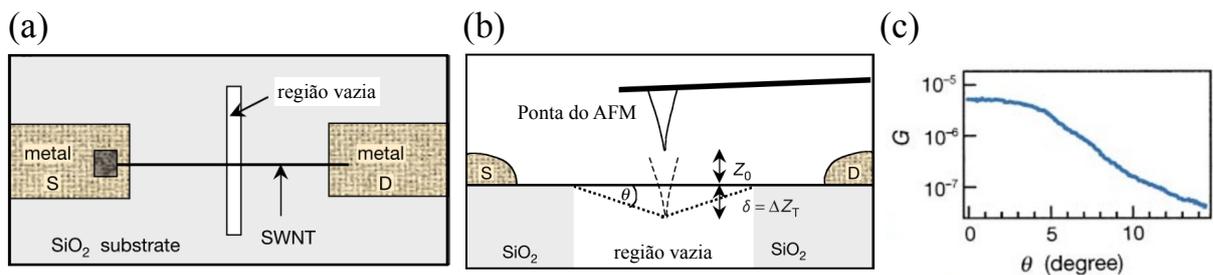


Figura 44: (a) Vista superior da representação esquemática do dispositivo constituído de um SWCNT suspenso sobre um substrato para medidas eletromecânicas (relação deformação *versus* condutância). (b) Vista lateral da representação do experimento. A ponta do AFM é posicionada para empurrar o SWCNT em direção à região vazia, promovendo uma deformação θ em relação à posição de equilíbrio. (c) Condutância (G) do SWCNT como uma função da deformação θ . Adaptado de [116].

Na segunda classe de experimentos, o dispositivo é constituído de um NT suportado por um substrato isolante e rígido [117]. Os dois eletrodos são metálicos, porém um deles é a própria ponta do AFM, como ilustrado na Fig. 45(a). Um ponto ao longo do comprimento do NT é escolhido para posicionar a ponta do AFM e, em seguida, a amostra é deslocada em direção à ponta. Para cada passo desse movimento, aplica-se uma tensão e mede-se simultaneamente a força (F_N) e a condutância. Trabalhos mostram que nesses experimentos, a mudança na condutância está associada exclusivamente à deformação radial [117, 118]. A Fig. 45(b) mostra a condutância como uma função da força para tensões de 0 V e 2 V. Foi observado que para 0 V a condutância aumenta à medida que a força aumenta, atingindo seu máximo em $F = 50$ nN. Os autores mostraram que um *gap* abre e fecha durante a deformação do nanotubo. Além disso, os intensos picos na condutância estão relacionados aos detalhes da deformação do NT e do contato entre a ponta e o NT [117]. Trabalhos teóricos têm reproduzido este tipo de deformação e mostrado a transição de metal para semicondutor para SWCNTs do tipo *armchair* [119, 120]. Por exemplo, na Ref. [119] a ponta do AFM e o substrato foram modelados por meio de uma folha de grafeno [119], enquanto que, na Ref. [120], utilizou-se um *cluster* de átomos de lítio para simular a ponta do AFM.

Os SWCNTs também podem ser deformados radialmente através de pressão hi-

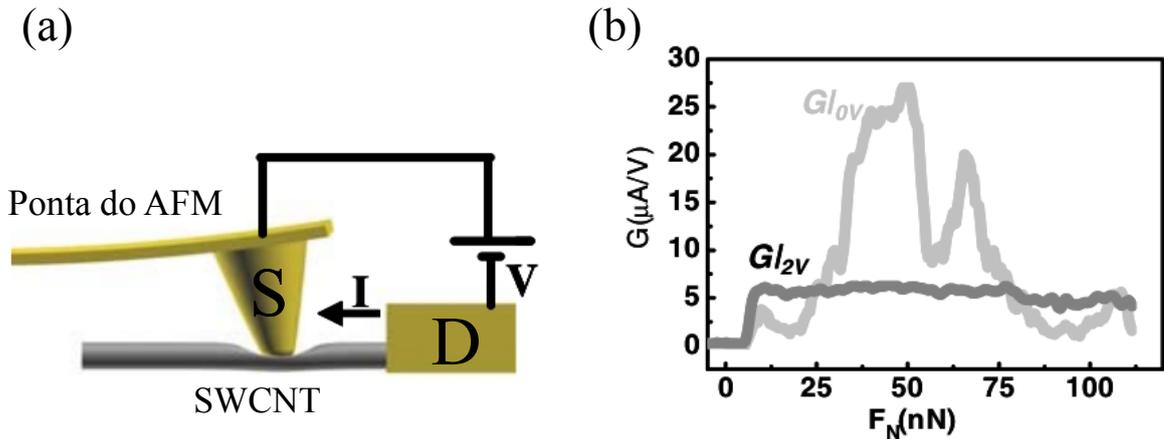


Figura 45: (a) Vista lateral da representação esquemática do experimento onde o SWCNT é depositado sobre um substrato e empurrado em direção à ponta do AFM, sofrendo deformação radial. (b) Condutância (G) para tensões 0 V (linha cinza) e 2 V (linha preta) como uma função da força aplicada pela ponta. Adaptado de [117].

drostática [121–124]. A espectroscopia Raman é a técnica mais usada para caracterizar as propriedades físicas dos NTs submetidos a alta pressão. Quando esta técnica é associada ao uso de uma célula de diamante, é possível caracterizar tubos submetidos a pressões extremamente elevadas, mas com boas condições de uniformidade [121, 122, 125]. Vários trabalhos teóricos, com diferentes metodologias, também têm sido realizados para investigar os CNTs submetidos à pressão hidrostática [101, 123, 124, 126, 127]. Estudos experimentais e teóricos mostram que os SWCNTs em feixes sofrem transições de fase estruturais na sua seção transversal quando submetidos à compressão radial [121–124, 126, 128].

A Fig. 46 mostra uma representação das transições na seção transversal dos SWCNTs organizados em feixes. Essa transição depende do diâmetro, de tal modo que para NTs de diâmetro pequeno, a seção transversal muda de circular para oval, conforme ilustrado na Fig. 46(b). Por outro lado, nos NTs de diâmetro grande, a seção transversal tende a deformar-se hexagonalmente devido às interações de vdW entre os tubos (ver Fig. 46(c)). À medida que a pressão continua aumentando, a seção transversal dos tubos tende a colapsar para uma forma de amendoim (*peanut shape*) ou de cilindro mais achatado (*racetrack shape*), devido à forte atração de vdW entre as paredes opostas (ver Fig. 46(d)). Vários trabalhos têm mostrado que a pressão radial necessária para o colapso, tanto para SWCNTs em feixes como isolados, depende do inverso do diâmetro ao cubo, $P \propto d^{-3}$ [123–127]. O termo colapso significa que a deformação do NT é irreversível, ou seja, mesmo removendo o fator externo responsável pela deformação, a seção transversal do NT não recupera a forma cilíndrica.

A Fig. 47(a) mostra a seção transversal de um NT deformado ao longo de uma direção ortogonal ao eixo. A parte central dessa estrutura se assemelha a uma bicamada de grafeno, enquanto os extremos são bordas com alta curvatura. O colapso de um SWCNT depende,

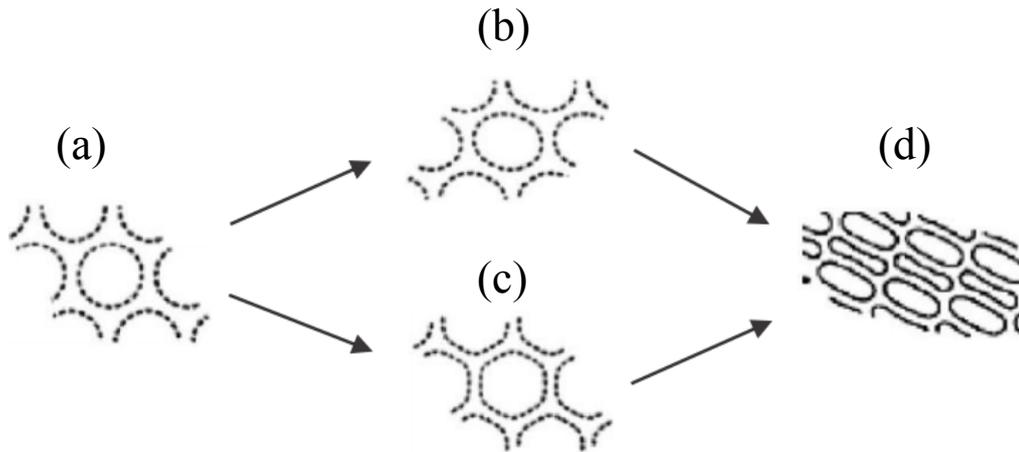


Figura 46: Representação esquemática da transição estrutural na seção transversal do SWCNT em feixe quando submetido à pressão radial. (a) Seção transversal é circular sem pressão externa. Aplicando uma pressão radial, a seção transversal (b) dos NTs de diâmetro pequeno sofre uma transição para a forma oval e (c) dos NTs de diâmetro grande sofre uma transição para a forma hexagonal. (d) Para pressões elevadas, a seção transversal para ambos os tubos apresenta uma forma de amendoim (*peanut shape*) ou de cilindro mais achatado (*racetrack shape*). Adaptado de [122].

principalmente, do balanço energético entre a energia de superfície, descrita pelas forças do tipo vdW entre as paredes opostas, e a energia associada à curvatura nas bordas. A competição entre essas energias depende do diâmetro do NT. Deste modo, trabalhos mostram que para SWCNTs com diâmetro menor que 22 Å, os efeitos associados à energia de curvatura das bordas são mais fortes, e como resultado, o NT recupera a forma circular quando removida a pressão externa. Isso significa que para NTs com diâmetro menor que 22 Å, a deformação radial é reversível, ou seja, somente a forma circular do NT é estável [101, 110, 111]. No entanto, para NTs com diâmetro maior que 22 Å, as interações de vdW entre as paredes opostas são mais proeminentes e conseqüentemente o NT sofre o colapso, ou seja, a deformação é irreversível [101, 110, 111].

As Figs. 47(b)-(c) mostram as energias totais por átomo (ϵ_T) para os SWCNTs do tipo *armchair* e *zig-zag*, respectivamente, nas configurações circular (linha com símbolos pretos) e colapsada (linha com símbolos brancos). Esses resultados foram obtidos a partir de cálculos de dinâmica molecular clássica e DFT, com correções adicionadas para reproduzir os dados experimentais [111]. Observa-se que para NTs de ambas as quiralidades, com diâmetro ≥ 22 Å, tanto a forma circular quanto a colapsada são estáveis, mas a configuração cilíndrica corresponde ao estado fundamental. Por outro lado, o estado colapsado é energeticamente mais favorável para nanotubos de diâmetro maior que 51 Å. Isso significa que a forma natural de NTs largos é a colapsada [101, 110, 111]. Na parte superior das Figs. 47(b)-(c) são mostradas,

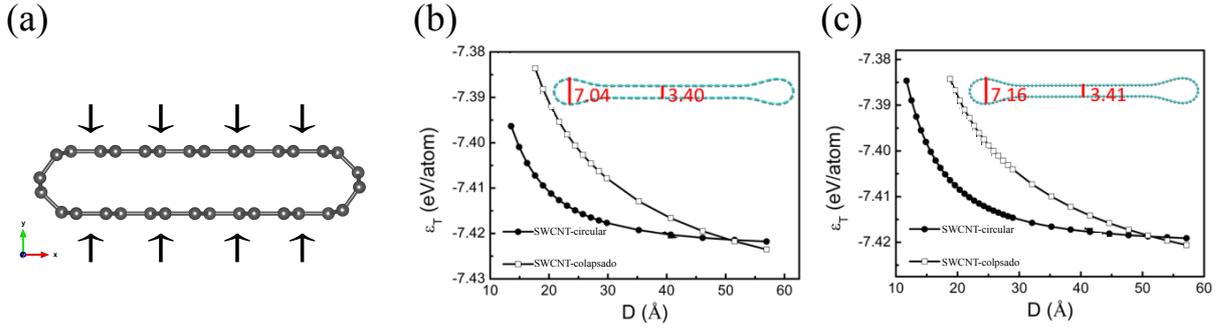


Figura 47: (a) Representação da seção transversal do SWCNT(8,8) deformado por meio de compressão uniaxial mostrando uma região de bicamada e bordas com alta curvatura. (b)-(c) Energias totais por átomo (ε_T) para os SWCNTs *armchair* e *zig-zag*, respectivamente, nas configurações circular (linha com símbolos pretos) e colapsada (linha com símbolos brancos) como uma função do diâmetro do NT circular. Adaptado de [111].

como exemplo, as estruturas atômicas colapsadas na forma *racetrack* para os correspondentes NTs. Observa-se que nessa forma *racetrack*, a parte central do NT colapsado é semelhante a uma bicamada de grafeno, enquanto as regiões das bordas são análogas a NTs de alta curvatura. A distância entre as paredes opostas na região central e a altura da curvatura da borda são $\sim 3,40 \text{ \AA}$ e $7,0 \text{ \AA}$, respectivamente. Esses valores estão de acordo com os dados experimentais [111].

As propriedades eletrônicas dos SWCNTs podem ser moduladas por meio de pressão hidrostática e estudos têm mostrado uma transição metal-semicondutor para tubos do tipo *armchair* [101, 110, 127]. Por exemplo, na Ref [101] foram desenvolvidos cálculos baseados no método DFT-D2 mostrando que um *gap* de 70 meV e 131 meV se abre no nível de Fermi para o SWCNT(30,30) deformado na forma de amendoim (*peanut shape*) e cilindro achatado (*racetrack shape*), respectivamente. As estruturas de bandas para o NT nas formas circular e deformadas são mostradas nas Figs. 48(a)-(c), respectivamente.

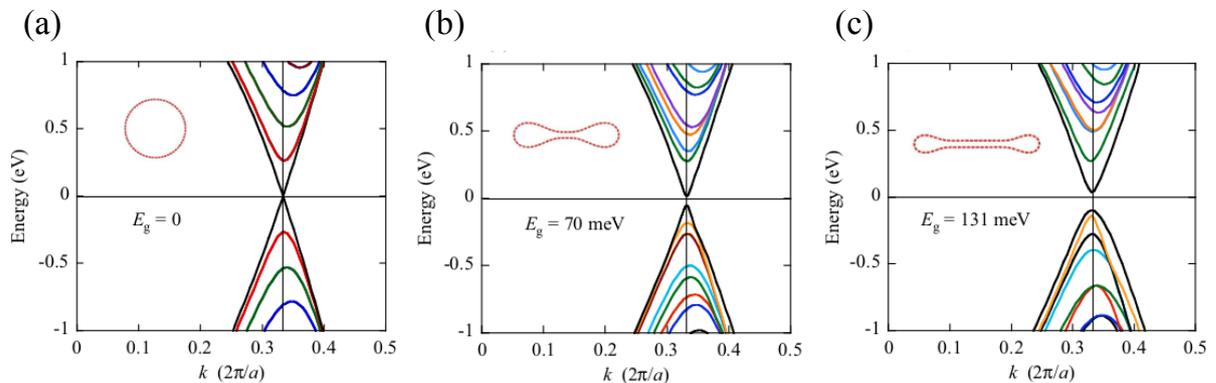


Figura 48: Estruturas de bandas para o SWCNT(30,30) com seção transversal na forma (a) circular, (b) amendoim (*peanut shape*) e (c) cilindro achatado (*racetrack shape*). Adaptado de [101].

Uma vez que parte da estrutura do CNT colapsado se assemelha a uma região de bicamada, um comportamento semelhante pode ser esperado no caso dos NTs de α -grafino. Dessa forma, na próxima seção serão revisados os sistemas de duas camadas de α -grafino antes da discussão dos resultados dos α -SWGNTs colapsados.

6.3 Sistemas de bicamada de α -grafino: estrutura atômica e estabilidade energética

Dois camadas de α -grafino podem ser empilhadas de diferentes modos, de maneira semelhante ao grafeno de bicamada [102]. A estrutura atômica do grafeno possui dois átomos não equivalentes e sua rede cristalina pode ser vista como duas subredes interconectadas. Dessa forma, na configuração de duas camadas, por exemplo, é comum usar o termo empilhamento AA (AB), se a subrede A de uma camada estiver sobre a subrede A (B) da outra camada. No caso da estrutura de α -grafino, existem quatro átomos não equivalentes, dos quais dois têm hibridização sp^2 e os outros têm hibridização sp [102]. A Fig. 49(a) mostra a célula unitária do α -grafino de monocamada indicando os átomos não equivalentes como A, B, a e b. Nesse sentido, existem seis diferentes modos de empilhamento nos quais alguns tipos de átomos (A, B, a e b) da camada superior estão sobre os átomos (A, B, a e b) da camada inferior [102]. A Fig. 49(b) mostra os diferentes modos de empilhamento chamados de AA, Ab, Aa, AB, ab e aa. Por exemplo, o empilhamento Ab significa que o átomo do tipo A de uma camada está sobre o átomo do tipo b da outra camada.

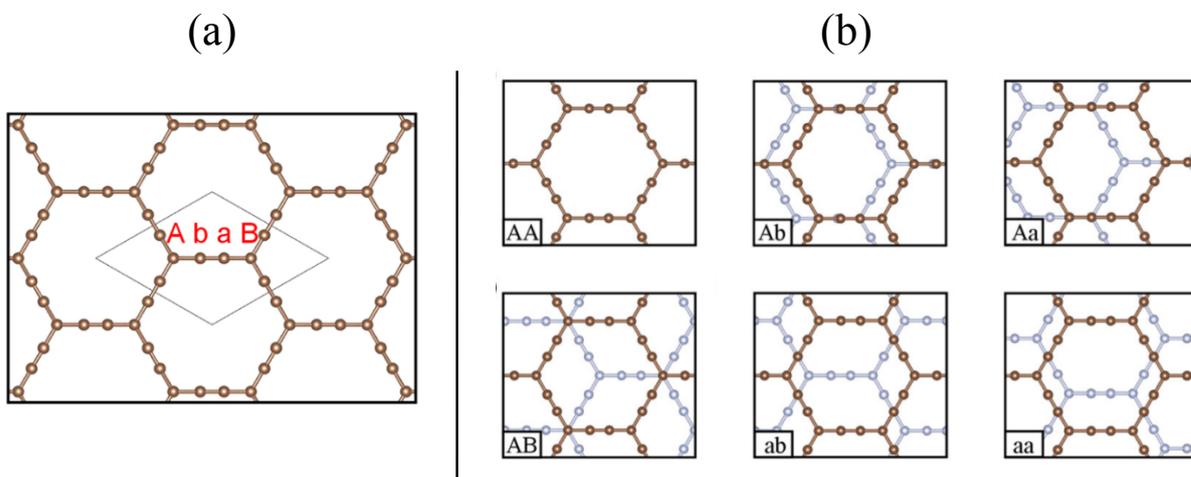


Figura 49: (a) Representação da estrutura atômica do α -grafino de monocamada. O losango em preto representa a célula unitária, mostrando os quatro átomos não equivalentes como A, B, a e b. (b) Representação dos seis diferentes modos de empilhamento para o α -grafino de bicamada. Os átomos das camadas diferentes são coloridos em cores distintas. Adaptado de [102].

Os α -SWGNTs colapsados aqui estudados apresentaram uma região de bicamada que se assemelha às configurações AA, AB, Ab e ab. Por esta razão, serão discutidos aqui somente as propriedades dessas configurações. Esses sistemas de bicamada foram simula-

dos usando os mesmos parâmetros aplicados aos NTs. A tabela 7 apresenta os valores do parâmetro de rede e da distância entre as camadas para cada modo de empilhamento. Observa-se que o parâmetro de rede é pouco afetado pela configuração de empilhamento e apresenta uma variação máxima de 0,6% (entre as configurações AB-Ab e ab-Ab). Por outro lado, a distância entre as camadas (d_c) depende consideravelmente do modo de empilhamento e aumenta aproximadamente com o número de átomos sobrepostos entre as camadas devido à repulsão eletrostática [102]. Na configuração AA, todos os átomos equivalentes estão sobrepostos. Como consequência, uma forte repulsão ocorre e isso faz com que as camadas se distanciem, estabelecendo a maior distância de equilíbrio entre as configurações de bicamada.

Tabela 7: Valores do parâmetro de rede (a), da distância entre as camadas (d_c), do desvio em relação à configuração AA (δ) e da energia de coesão por átomo (E_c) para as estruturas de bicamada de α -grafino AA, AB, Ab e ab.

Sistema	a (em Å)	d_c (em Å)	δ (em Å)	E_c
AA	7,039	3,386	0	-8,504
AB	7,037	3,029	4,075	-8,510
Ab	7,043	3,139	1,591	-8,512
ab	7,037	3,245	6,727	-8,505

A fim de melhor analisar a relação repulsão \times distância entre as camadas, foi calculado o desvio de cada configuração em relação ao modo AA. Esse parâmetro foi chamado de δ e corresponde a menor distância entre retas paralelas que atravessam perpendicularmente os átomos do tipo A nas duas camadas, os quais deveriam estar sobrepostos no caso AA. As Figs. 50(a)-(d) ilustram o cálculo de δ para as configurações AA, AB, Ab e ab, respectivamente. As retas e os átomos do tipo A, que deveriam estar sobrepostos, são coloridos nas cores verde escuro e vermelha, respectivamente. No caso do modo AA, os átomos equivalentes estão sobrepostos, logo esse parâmetro δ é igual a zero porque a mesma reta atravessa ambos os átomos A, conforme ilustrado na Fig. 50(a). Os valores de δ para todas as configurações são apresentados na tabela 7. Nota-se que os modos de empilhamento AB e ab apresentam os maiores valores de δ . Isso acontece porque estas são as configurações com menos átomos sobrepostos.

A estabilidade desses sistemas foi investigada por meio da energia de coesão por átomo, E_c , definida a partir da seguinte equação

$$E_c = (E_{tot} - n \cdot E_i)/n, \quad (6.1)$$

onde E_{tot} é a energia total do sistema, E_i a energia de um átomo de carbono isolado e n o número total de átomos na célula unitária. Os valores da E_c para as bicamadas são mostrados na tabela 7. Observa-se que a configuração Ab corresponde ao modo de empilhamento mais favorável. Esse resultado está de acordo com trabalho anterior que tem mostrado o modo de

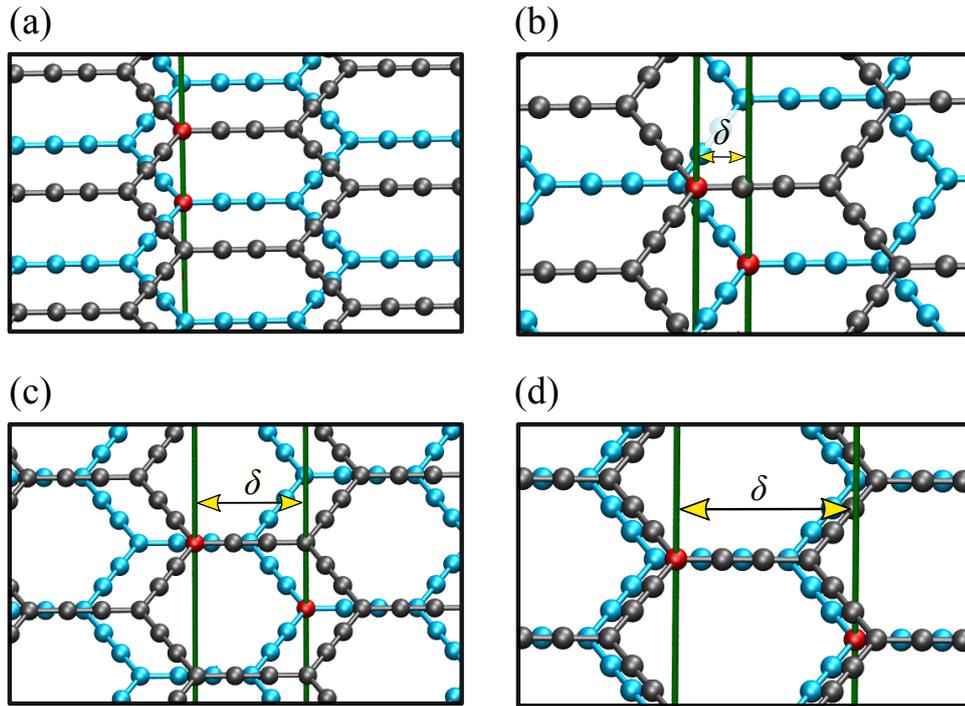


Figura 50: (a)-(d) Representação esquemática do desvio δ para as configurações AA, Ab, AB e ab, respectivamente. O valor δ representa a menor distância (em Å) entre duas retas que atravessam perpendicularmente os átomos do tipo A nas duas camadas. As retas e os átomos do tipo A considerados para o cálculo do δ , são coloridos nas cores verde e vermelha, respectivamente. O valor de δ é 0 para o modo de empilhamento AA.

empilhamento Ab como o estado fundamental para o α -grafino de bicamada através do método DFT-D2 [102]. Além disso, o mesmo trabalho reporta que as configurações Ab e AB são estáveis, enquanto as demais são instáveis [102]. A partir da tabela 7, nota-se que a menor diferença entre os valores da E_c corresponde aos casos AA e ab, a qual é de 0,1%.

Agora que foram apresentados os modos de empilhamento para a estrutura de α -grafino de bicamada, na próxima seção serão discutidas as estruturas dos α -SWGNTs colapsados e a estabilidade energética desses NTs.

6.4 Estrutura e estabilidade energética dos α -SWGNTs colapsados

Foi estudada a deformação de α -SWGNTs com quiralidade do tipo *armchair*(n, n) com tamanho n variando de 3 a 8. A deformação é introduzida ao longo de uma das direções ortogonais ao nanotubo, onde a distância entre os átomos das paredes opostas é reduzida até 2,5 Å e, em seguida, a estrutura é completamente relaxada. O valor dessa distância foi escolhido como sendo menor que a distância entre as paredes opostas de SWCNTs colapsados [101, 110]. Neste trabalho, o interesse não está no estudo dinâmico de um processo gradual de transformação de um tubo circular para uma forma achatada. O objetivo aqui é identificar sob que condições o α -SWGNT torna-se metaestável e mais estável que a configuração circular.

Nesses NTs do tipo *armchair*, as paredes achatadas podem ser organizadas de maneira análoga aos modos de empilhamento AA, AB e modos intermediários. No entanto, foram considerados somente os modos AA e AB como configurações iniciais para os cálculos. Os NTs colapsados mostraram preferência para configurações intermediárias, de tal modo que as diferentes configurações entre as paredes opostas foram classificadas em quatro, a saber: AA, Ab (com desvio β), AB (com desvio β) e ab (com desvio β). As três últimas configurações apresentam um pequeno desvio, chamado de β , em relação aos correspondentes modos de empilhamento para a estrutura α -grafino de bicamada [102]. Esse parâmetro β foi calculado de maneira semelhante ao desvio δ das estruturas de bicamadas. Nesse caso, β corresponde à menor distância entre as retas que atravessam os dois átomos de camadas diferentes que não estão alinhados para o correspondente modo de empilhamento.

A Tabela 8 apresenta os modos de empilhamento inicial e relaxado e os desvios β para os α -SWGNTs estudados. Observa-se que para os NTs (3, 3) e (4, 4), a configuração AA se manteve, enquanto AB convergiu para uma configuração ab com desvios β de 0,63 Å, e 0,69 Å para os NTs (3, 3) e (4, 4), respectivamente. Para os tubos maiores ($n \geq 5$), a configuração inicial AA convergiu para Ab com um valor de β que diminui com o aumento do tamanho do tubo, exceto para os tubos (7, 7) e (8, 8) que possuem $\beta \sim 0,59$ Å. No entanto, o modo AB se mostrou estável com um desvio β que também diminui com o aumento do diâmetro do NT, sendo $\sim 0,04$ Å para o caso (8, 8). Esses resultados estão em conformidade com a estabilidade da estrutura α -grafino de bicamada, uma vez que os modos de empilhamento AB e Ab são estáveis, com a última correspondendo à configuração do estado fundamental a partir do funcional GGA-PBE com correção de Grimme (DFT-D2) [102]. A análise da estabilidade dos nanotubos será abordada em breve.

Os NTs colapsados com configurações AA e Ab apresentaram uma forma *peanut* e *racetrack*, respectivamente. Na Fig. 51(a) é mostrada a seção transversal dos NTs (4, 4) AA e (5, 5) Ab. A estrutura desses tubos foi dividida em duas regiões: (I) uma região central e (II) uma região de borda, conforme ilustrado na Fig. 51(a). Isso não acontece para os modos AB e ab, como pode ser visto na Fig. 51(b). Nessas configurações há ligação acetilênica na borda e devido à alta curvatura dessa região, essa ligação se dobra de tal maneira que os planos contendo os orbitais sp^2 dos átomos ligantes são rotacionados para que os orbitais π fiquem alinhados.

Tabela 8: Configurações de empilhamento entre as camadas e parâmetros geométricos para os α -SWGNTs colapsados.

α -GNT	Empilhamento entre as camadas		d_{min} (em Å)	d_{cav} (em Å)
	Inicial	Relaxada		
(3, 3)	AA	AA	3,60	4,60
	AB	ab ($\beta = 0,63$ Å)	3,20	
(4, 4)	AA	AA	3,18	5,02
	AB	ab ($\beta = 0,69$ Å)	3,17	
(5, 5)	AA	Ab ($\beta = 0,24$ Å)	3,12	4,95
	AB	AB ($\beta = 0,68$ Å)	3,13	
(6, 6)	AA	Ab ($\beta = 0,10$ Å)	3,14	4,90
	AB	AB ($\beta = 0,10$ Å)	3,04	
(7, 7)	AA	Ab ($\beta = 0,59$ Å)	3,12	4,90
	AB	AB ($\beta = 0,07$ Å)	3,04	
(8, 8)	AA	Ab ($\beta = 0,57$ Å)	3,14	4,87
	AB	AB ($\beta = 0,04$ Å)	3,04	

Foi calculada, para cada α -SWGNT, a distância entre as paredes (d_{min}), a qual é definida como a distância mínima entre dois átomos de paredes opostas. No caso dos tubos com configurações AA e Ab, foi calculada também a altura da cavidade das bordas d_{cav} , conforme ilustrado na Fig. 51(a). Os valores para d_{min} e d_{cav} são apresentados na Tabela 8. Observa-se que o valor d_{min} para os NTs com $n \geq 5$ é bem próximo da distância entre as camadas da estrutura de bicamada para a correspondente configuração, conforme mostrado na Tabela 7. O valor de d_{cav} é próximo de $\sim 5,00$ Å para todos os nanotubos, exceto para o caso (3, 3).

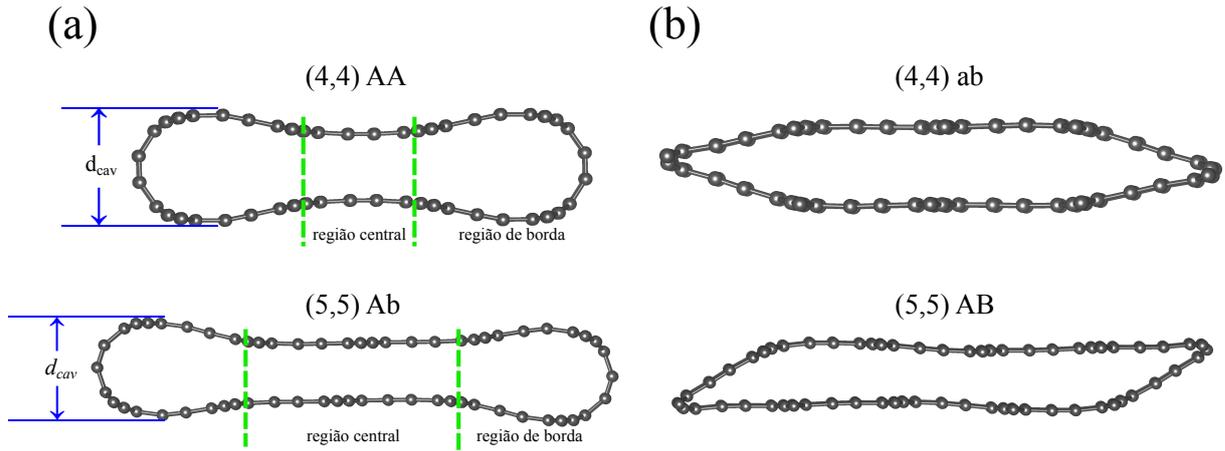


Figura 51: (a) Representação esquemática da (I) região central de bicamada e da (II) região de borda para os NTs (4, 4) AA e (5, 5) Ab. (b) Estruturas atômicas dos NTs (4, 4) ab e (5, 5) AB.

A estabilidade dos α -SWGNTs colapsados foi analisada através da energia coesiva por átomo, E_c , calculada a partir da Eq. 6.1. A Fig. 52 apresenta os valores de energia coesiva por átomo como uma função do diâmetro para os NTs circulares e colapsados. Para os casos colapsados, foi utilizada a nomenclatura da configuração de empilhamento inicial, ou seja, foi calculada a E_c para os casos AA e AB com os dados das correspondentes estruturas colapsadas. Observa-se que a E_c dos α -SWGNTs circulares diminui com o aumento do diâmetro, aproximando-se da energia de coesão da estrutura de monocamada ($E_c = -8,479$ eV/átomo) para NTs largos, como esperado.

De acordo com a Fig. 52, nota-se que para α -SWGNTs com diâmetro > 11 Å, tanto a forma circular quanto a colapsada são estáveis. Porém, a configuração circular corresponde ao estado fundamental. Os tubos colapsados com empilhamento AA são energeticamente menos estáveis do que os casos AB. Esse resultado era esperado, uma vez que esse modo de empilhamento AA é o menos estável ($E_{coe} = -8,504$ eV/átomo) da estrutura de bicamada, conforme mostrado pela linha verde na Fig. 52. No caso dos tubos colapsados com empilhamento AB, observa-se que essa configuração é energeticamente mais estável do que a circular para $n \geq 6$. Isso indica que a estrutura colapsada do α -SWGNT com quiralidade *armchair* é energeticamente preferencial em relação à forma cilíndrica para um diâmetro ≥ 23 Å. Isso mostra que a forma natural de NTs de α -grafino largos é a colapsada. Além disso, observa-se que o tubo (8, 8) colapsado no modo AB tem uma energia coesiva menor do que a monocamada. Isso é esperado, uma vez que o limite assintótico dos tubos colapsados é a correspondente estrutura de bicamada, a qual é mais estável do que a monocamada.

O próximo passo é discutir como o colapso influencia as propriedades eletrônicas dos α -SWGNTs. No entanto, primeiramente será apresentado o comportamento eletrônico dos sistemas de bicamada e dos SWGNTs circulares.

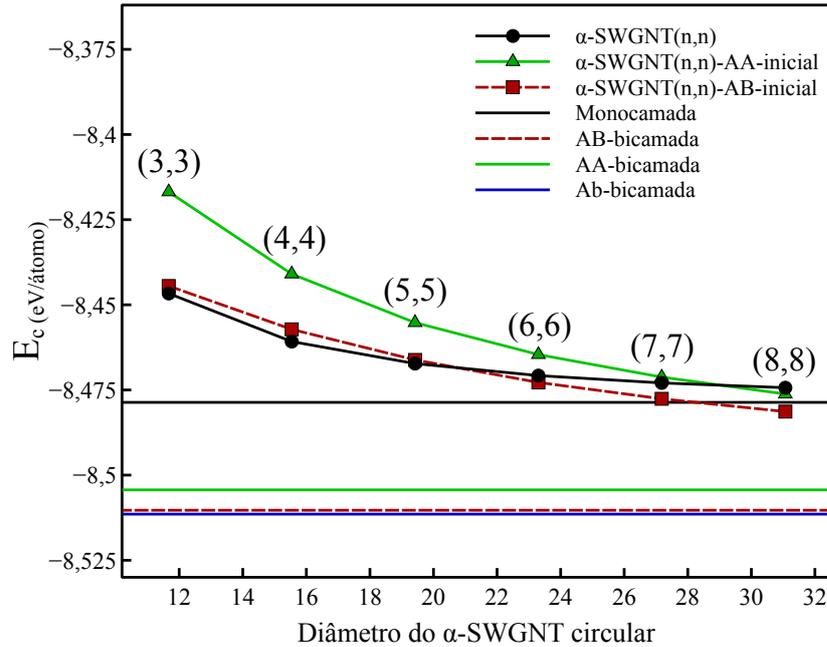


Figura 52: Energia coesiva por átomo (E_c) como uma função do diâmetro para os α -SWGNTs circulares e colapsados. Os valores da E_c para os tubos colapsados foram obtidos utilizando os dados relaxados, mas usando a nomenclatura da configuração inicial AA (linha verde sólida) e AB (linha vermelha tracejada). As correspondentes energias coesivas por átomo da estrutura α -grafino de monocamada e bicamada também são mostradas.

6.5 Sistemas de bicamada de α -grafino: estrutura de bandas eletrônicas

As estruturas de bandas para os sistemas α -grafino de monocamada e bicamada AA são mostradas nas Figs. 53(a)-(b), respectivamente. Na monocamada de α -GY, as bandas de valência e condução se tocam no nível de Fermi exatamente nos vértices da BZ, apresentando uma dispersão linear em torno desses pontos K (Cone de Dirac). Quando duas camadas são empilhadas, o número de bandas de energia é dobrado e a degenerescência das mesmas é quebrada devido às interações entre as camadas [102]. Deste modo, as propriedades eletrônicas da estrutura de bicamada dependem fortemente do modo de empilhamento [102].

A partir da Fig. 53(b), observa-se que no caso AA, os cones de Dirac nos vértices da BZ da monocamada são divididos em dois, um acima e outro abaixo do E_F . Desta forma, as bandas fazem uma interseção quase circular com o E_F e, como consequência, a configuração AA é um sistema metálico [102]. As Figs. 54(a)-(c) mostram as estruturas de bandas para as bicamada AB, Ab e ab, respectivamente. Para a estrutura AB, as interações entre as camadas transformam as bandas lineares próximas ao E_F da monocamada em parabólicas, as quais são degeneradas no E_F no entorno dos vértices da BZ. Desta forma, este modo de empilhamento possui um *gap* zero, sendo classificado como um semicondutor de *gap* nulo [102].

No modo de empilhamento Ab, os cones de Dirac da monocamada também são divididos em dois, porém não se posicionam mais nos vértices da BZ. Esses cones estão localizados

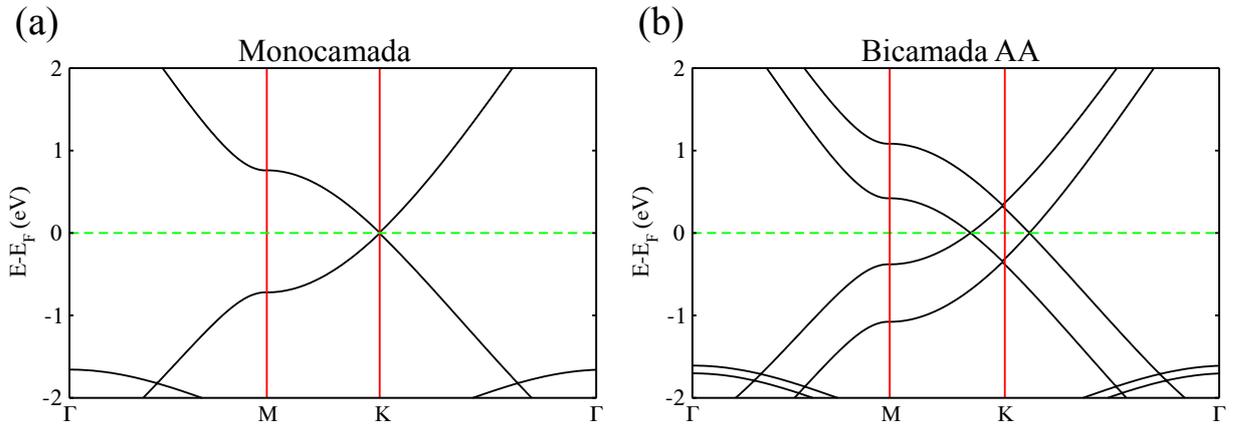


Figura 53: Estruturas de bandas para os sistemas α -grafino de (a) monocamada e (b) bicamada AA, respectivamente. O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F .

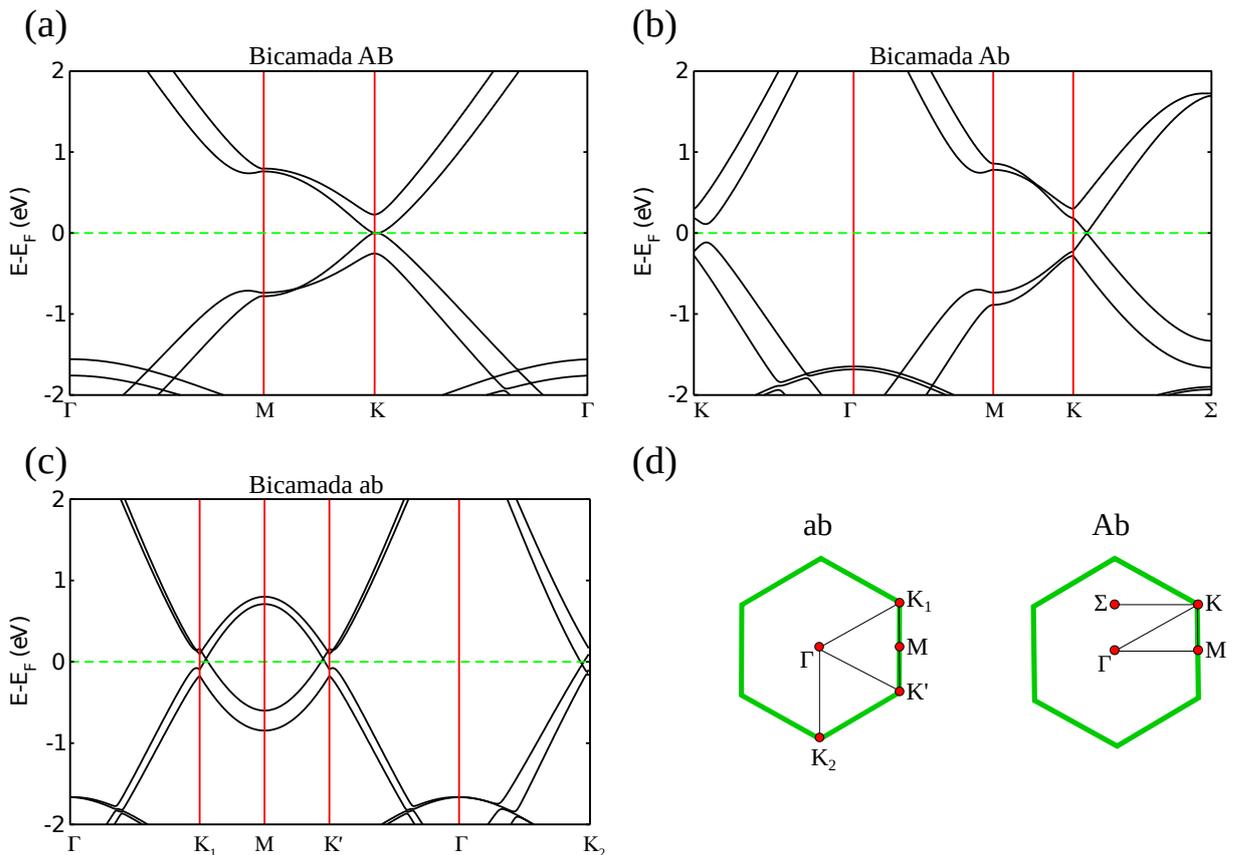


Figura 54: Estruturas de bandas para os sistemas α -grafino de bicamada (a) AB, (b) Ab e (c) ab, respectivamente. O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F . (d) Ilustração da BZ para os sistemas ab e Ab, mostrando os pontos ao longo dos quais foram calculadas as bandas de energia.

no E_F ao longo da direção $K - \Sigma$. A Fig. 54(d) mostra a BZ da configuração Ab indicando os pontos ao longo dos quais as bandas de energia foram calculadas. O ponto Σ corresponde ao vetor $\frac{(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)}{6}$. Essa configuração de empilhamento apresenta quatro cones de Dirac na BZ e é um semiconductor de *gap* nulo, de maneira análoga à monocamada [102]. Na configuração ab, os cones nos vértices da BZ da monocamada também são divididos em dois. Porém, esses cones atravessam o E_F , resultando em uma configuração metálica, conforme é mostrado na Fig. 54(c). Na Fig. 54(d) é mostrado o caminho usado para calcular a estrutura de bandas para o modo ab.

6.6 Propriedades eletrônicas dos α -SWGNTs

Passa-se agora para a discussão das propriedades eletrônicas dos α -SWGNTs. Primeiramente será mostrado o caso dos NTs circulares. A Fig. 55 apresenta as estruturas de bandas dos NTs (n, n) no formato cilíndrico com $n = 3, 4, 5, 6$ e 7 . Todos estes sistemas são metálicos devido às duas bandas lineares que atravessam o E_F . Observa-se que as bandas de energia exibem uma larga degenerescência na extremidade da BZ, onde $k = \frac{\pi}{a}$ (ponto Z). Além disso, esses tubos possuem algumas bandas degeneradas ao longo de toda a BZ, as quais são marcadas por pontos vermelhos na Fig. 55. Uma modificação esperada na estrutura de bandas dos NTs deformados é a quebra da degenerescência, uma vez que a deformação radial diminui a simetria desses sistemas.

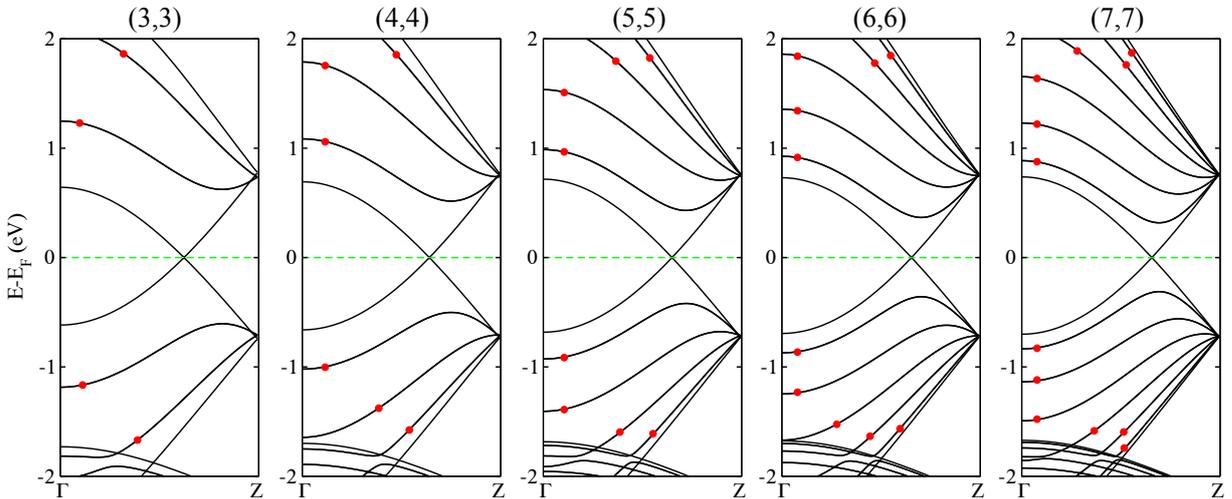


Figura 55: Estruturas de bandas para os α -SWGNTs (n, n) com $n = 3, 4, 5, 6$ e 7 . O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F . As bandas degeneradas são marcadas com um ponto vermelho.

Depois de apresentar o comportamento eletrônico dos α -SWGNTs (n, n) circulares e das estruturas 2D, serão discutidas a partir de agora as propriedades eletrônicas dos nanotubos colapsados. De acordo com trabalhos anteriores, as propriedades eletrônicas dos NTs de car-

bono convencionais podem ser fortemente modificadas pela deformação radial. Por exemplo, o colapso induz uma transição de metal para semiconductor nos CNTs *armchair* [101, 110, 129]. Os α -SWGNTs colapsados aqui estudados apresentam um comportamento metálico ou semiconductor que depende do tamanho do NT. As Figs. 56(a)-(b) mostram as estruturas de bandas para os tubos (3, 3) e (4, 4) nas configurações de empilhamento AA e ab. Em todos os casos, o caráter metálico dos tubos circulares é preservado. Além disso, observa-se que o colapso quebra a degenerescência das bandas dos NTs cilíndricos. No caso dos NTs com tamanho $n \geq 5$, o colapso induz uma transição metal-semiconductor.

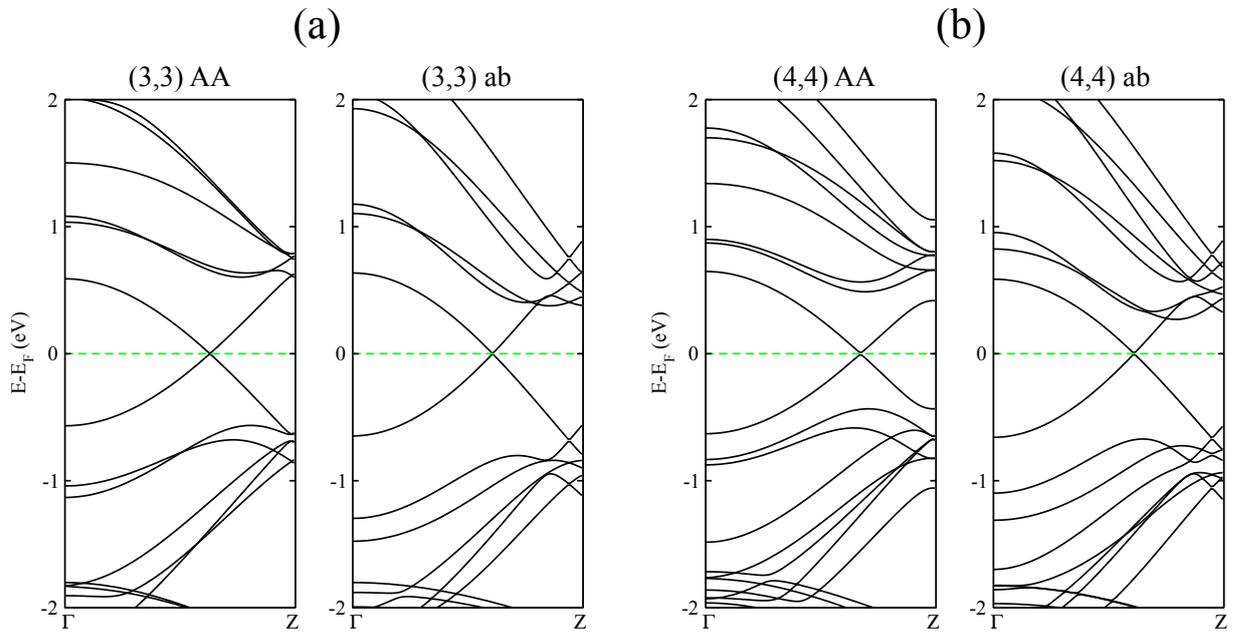


Figura 56: Estruturas de bandas nas configurações de empilhamento AA e ab para os SWCNTs (a) (3, 3) e (b) (4, 4), respectivamente. O nível de Fermi (representado pela linha verde tracejada) é denotado por E_F .

As estruturas de bandas do NT (5, 5) nas duas configurações de empilhamento são mostradas na Fig. 57(a). Esses sistemas são semicondutores diretos com *gap* de energia apresentando um valor de ~ 230 meV para o caso Ab e ~ 80 meV para o sistema ab. Trabalhos anteriores, baseados na aproximação GGA-PBE com correção de dispersão DFT-D2, sugerem que a origem do *gap* em CNTs *armchair* colapsados é uma combinação de dois efeitos: o confinamento quântico e a transferência de carga. Esta última se dá devido à interação entre as paredes achatadas e ao formato das bordas circulares [101, 110]. A análise desses efeitos sobre a transição eletrônica dos NTs aqui estudados foi realizada por meio da LDOS e da carga de Mulliken. Foram considerados para esta investigação os NTs (4, 4) e (5, 5), uma vez que o primeiro corresponde ao maior NT colapsado com caráter metálico e o segundo é o menor sistema que sofre a transição metal-semiconductor.

A Fig. 57(b) apresenta a LDOS no entorno do E_F para o tubo (4, 4) com empi-

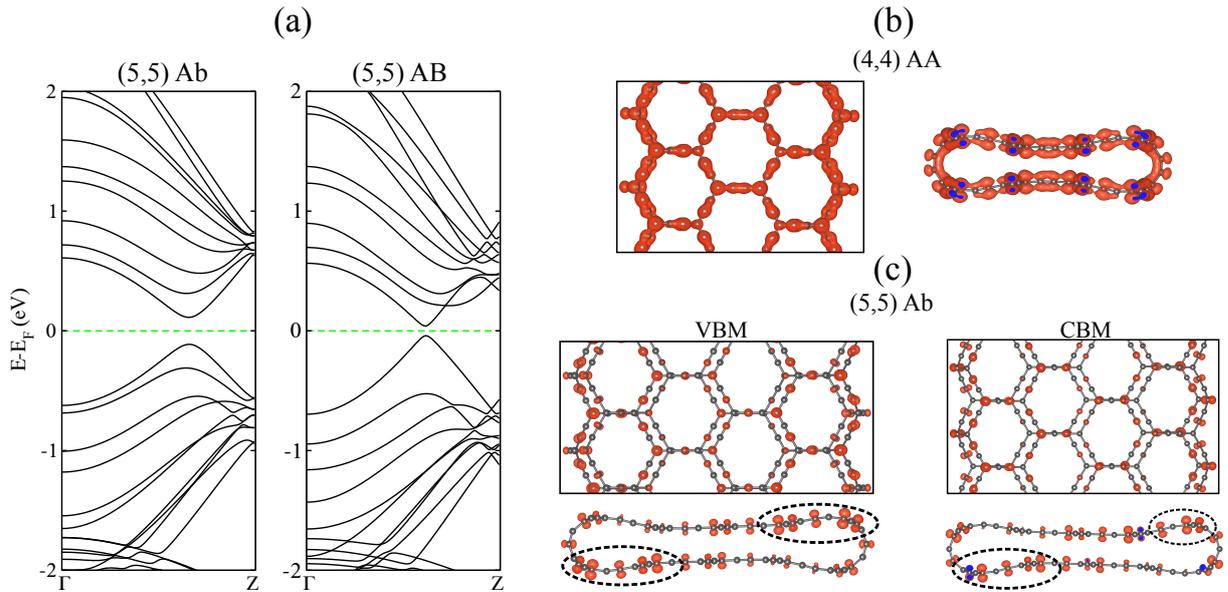


Figura 57: (a) Estruturas de bandas nas configurações de empilhamento Ab e AB para o SWGNT (5, 5). LDOS para os tubos (b) (4, 4) AA entorno do E_F e (c) (5, 5) Ab para os estados VBM e CBM. O *isovalue* para a superfície é $0,0008 e\text{\AA}^{-3}$.

lhamento AA. Observa-se que a LDOS está distribuída sobre toda a estrutura, e apresenta um caráter típico de estados π . Isso indica uma delocalização eletrônica nesse sistema, o que está de acordo com a estrutura de bandas (ver Fig. 56(b)), que mostra a natureza metálica da estrutura. Na Fig. 57(c) é mostrada a LDOS dos estados VBM e CBM para o NT (5, 5) com empilhamento Ab. Observa-se que esses estados não estão distribuídos sobre todo o sistema. Nota-se que para ambos os estados, uma contribuição significativa da LDOS surge próxima à região de borda, a qual é indicada pelos círculos tracejados na Fig. 57(c). Esse comportamento indica que os elétrons estão parcialmente confinados principalmente na região de borda, devido à hibridização dos orbitais σ - π nessa região induzida pela alta curvatura e à interação entre as camadas na borda.

A distribuição espacial particular dos estados VBM e CBM indica que pode existir uma redistribuição significativa da carga total. Dessa forma, foi calculada a carga de Mulliken para essas estruturas semicondutoras. A Fig. 58 mostra a representação gráfica da redistribuição de carga de Mulliken para o NT (5, 5) nas configurações Ab e AB em comparação com o caso circular. Observa-se, que para os dois casos, as redistribuições de carga estão mais concentradas nos átomos com hibridização sp , principalmente naqueles átomos que se encontram nas bordas. É então sugestivo que essa diferença na distribuição de carga e o confinamento quântico devido à curvatura das bordas são responsáveis pela origem do *gap* de energia nesses sistemas.

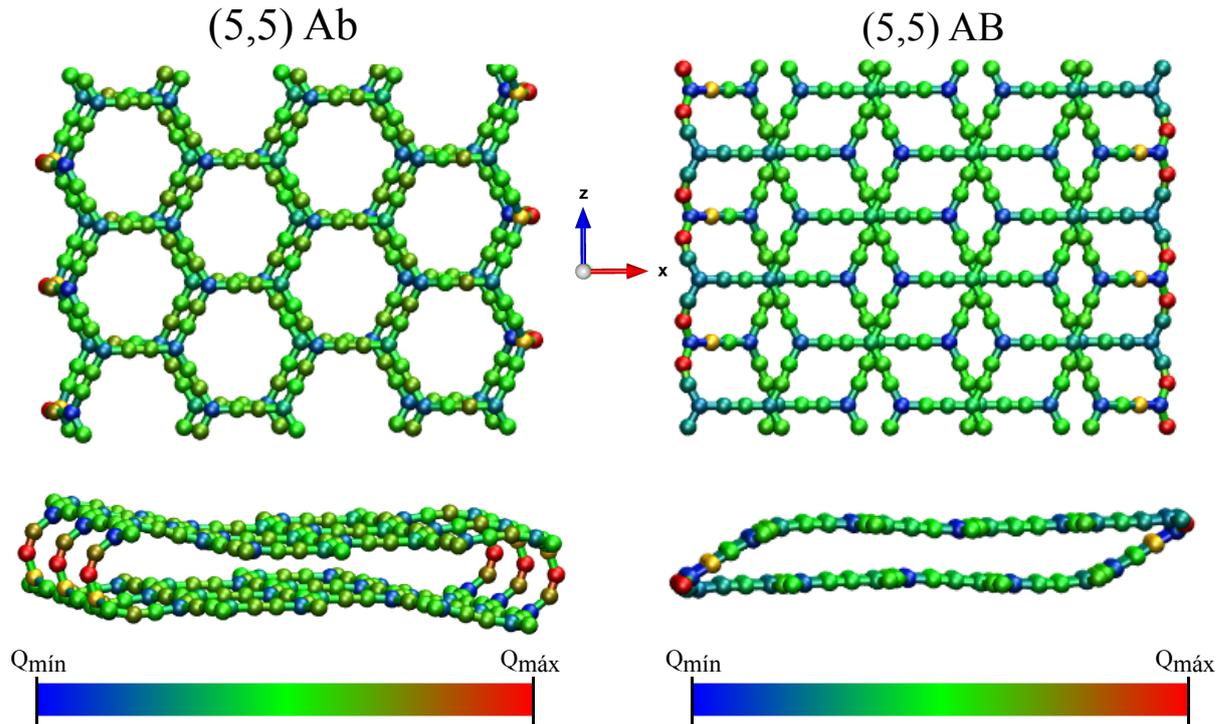


Figura 58: Representação em cores da redistribuição de carga de Mulliken para o SWGNT (5, 5) nas configurações Ab e AB em comparação ao caso circular. A diferença de carga máxima e mínima são representadas nas cores vermelho e azul, respectivamente.

A Fig. 59 apresenta as estruturas de bandas para os nanotubos (6, 6), (7, 7) e (8, 8) nos seus diferentes modos de empilhamento. Esses sistemas, independente da configuração de empilhamento, são semicondutores de *gap* direto. A Tabela 9 mostra os valores dos *gap* para esses SWGNTs. Observa-se que os tubos colapsados nos modos Ab apresentam sempre maiores valores de *gap*. Isso pode estar associado ao formato das bordas desses tubos com alta curvatura que permite um maior confinamento dos elétrons quando comparado ao caso AB. O sistema (7, 7) na configuração Ab é o tubo colapsado com maior valor de *gap* de energia entre os NTs estudados (~ 301 meV), enquanto o tubo (5, 5) AB possui o menor valor de *gap* de ~ 80 meV. Como mostrado na discussão da estabilidade energética, a forma natural de α -SWGNTs(n, n) largos ($n \geq 6$) é a colapsada. Deste modo, espera-se que esses NTs devam ser primariamente classificados como semicondutores (forma colapsada) e não metálicos (forma circular).

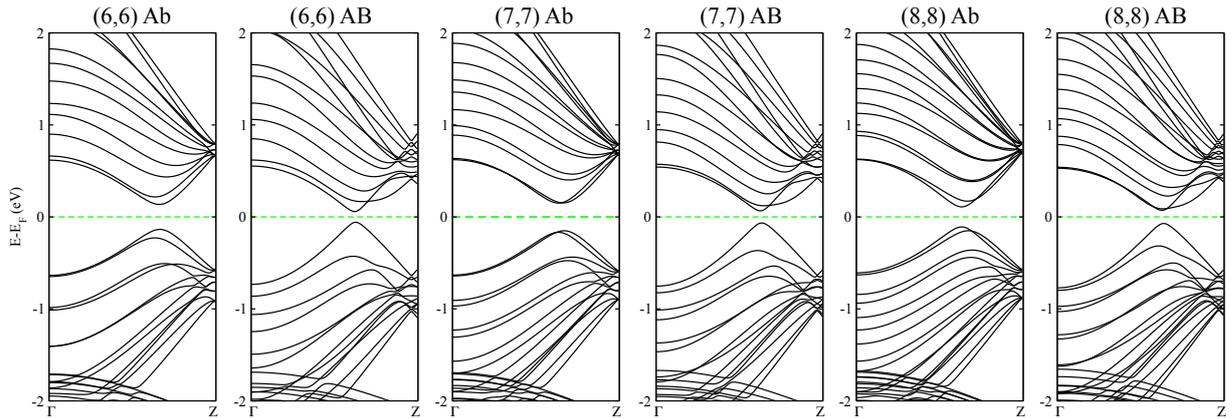


Figura 59: (a) Estruturas de bandas para os SWGNTs (6, 6), (7, 7) e (8, 8) nos seus diferentes modos de empilhamento.

Tabela 9: Valores do *gap* de energia para os SWGNTs (5, 5), (6, 6), (7, 7) e (8, 8) nos diferentes modos de empilhamento.

α -SWGNT	Empilhamento	<i>gap</i> (meV)
(5, 5)	Ab	230
	AB	80
(6, 6)	Ab	270
	AB	120
(7, 7)	Ab	301
	AB	130
(8, 8)	Ab	218
	AB	143

A transição de fase metal-semicondutor dos sistemas (6, 6), (7, 7) e (8, 8) também está associada aos efeitos de confinamento e transferência de carga e não a fatores relacionados ao empilhamento das paredes do tubo. Na Fig. 60 é mostrada a representação gráfica da redistribuição de carga de Mulliken para os tubos (6, 6) e (7, 7) na configuração AB. Em ambos os casos, verifica-se que a carga é fortemente redistribuída nos átomos *sp* da borda, de maneira semelhante ao tubo (5, 5) (ver Fig. 58). Nos nanotubos de carbono convencionais colapsados os elétrons estão confinados na região de bicamada e não na borda, como observado nos α -SWGNTs aqui estudados. Esse comportamento diferente acontece porque nos α -SWGNTs a altura da cavidade é menor ($\sim 5 \text{ \AA}$) do que nos CNTs (entre 7 \AA e 8 \AA). Essa menor distância entre as camadas na região de borda permite uma maior interação e como consequência, o processo de transferência de carga ocorre da região de bicamada para a borda no caso dos nanotubos de α -grafino.

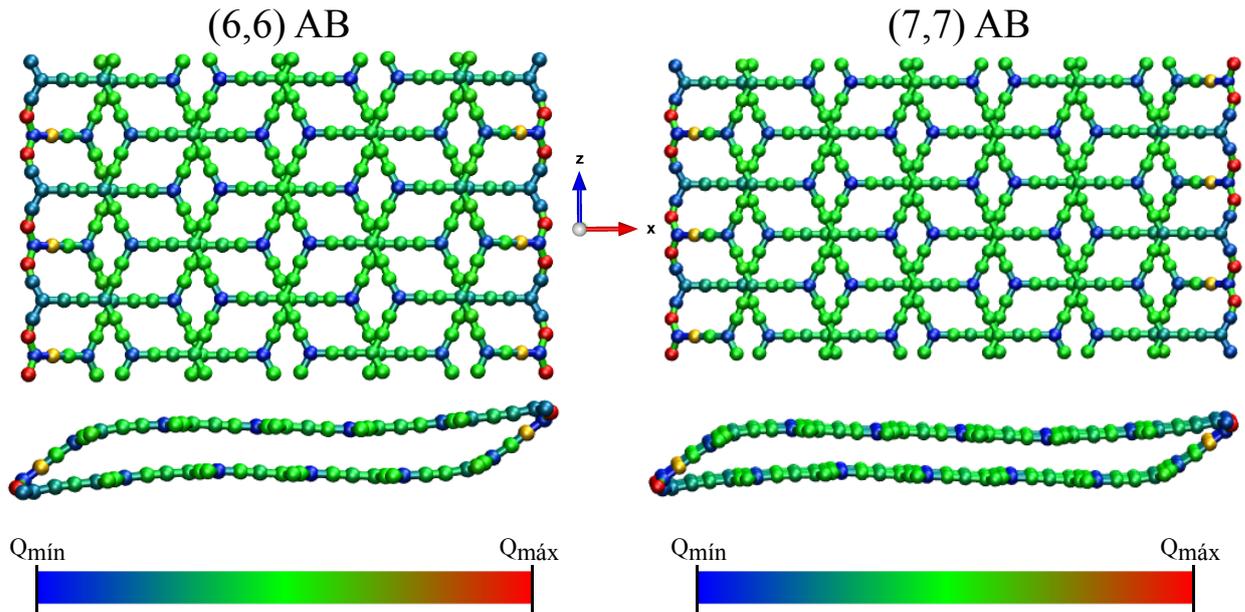


Figura 60: Representação em cores da redistribuição de carga de Mulliken para os SWCNTs (6,6) e (7,7) na configuração AB em comparação aos casos circulares. A diferença de carga máxima e mínima são representadas nas cores vermelho e azul, respectivamente.

Esses resultados mostram como é possível ajustar as propriedades eletrônicas dos α -SWCNTs por meio de deformação radial. Observa-se que para um determinado diâmetro (≥ 19 Å), o NT sofre uma transição de metal para semicondutor independente dos modos de empilhamento entre as camadas. O modo de empilhamento, por sua vez, apenas modula o *gap*, dos quais o empilhamento Ab apresenta os maiores valores. Além disso, os resultados mostram que os α -SWCNTs do tipo *armchair* aqui estudados com $n > 5$ em sua configuração mais estável são de fato semicondutores (forma colapsada) e não metálicos (forma circular). Esses NTs colapsados podem ser bons candidatos em aplicação de nanodispositivos eletrônicos devido ao comportamento semicondutor e possível modulação do *gap* de energia mediante seus modos de empilhamento.

6.7 Considerações dos resultados

Neste capítulo foram apresentados os resultados de um estudo sobre o colapso de nanotubos de α -grafino de parede simples com quiralidade *armchair*. A deformação foi modelada através de duas configurações iniciais de empilhamento (AA e AB), tendo suas estruturas sido completamente relaxadas. Os dados de energia coesiva mostraram que o α -SWCNT colapsado é energeticamente mais estável do que o correspondente NT cilíndrico quando o diâmetro é ≥ 23 Å. As propriedades eletrônicas também foram investigadas e indicaram que os NTs colapsados sofrem uma transição de fase metal-semicondutor para um diâmetro ≥ 19 Å, com valores do *gap* que dependem da configuração de empilhamento. A origem do *gap* de ener-

gia pode ser explicada por meio do confinamento quântico e transferência de cargas, devido à curvatura das bordas, restando ao empilhamento entre as paredes o papel de modular o *gap*. Os resultados mostram que os α -SWGNTs(n, n) largos podem ser naturalmente classificados como semicondutores, uma vez que para $n > 5$, a forma colapsada é mais estável que a circular. Esses resultados indicam que os NTs colapsados podem ser usados como protótipos de dispositivos eletrônicos devido ao caráter semicondutor e possível ajuste do *gap* mediante seus modos de empilhamento. Além disso, esses resultados podem fornecer uma base para futuras pesquisas experimentais e teóricas sobre a deformação radial e colapso dos NTs de grafinos, um tópico que ainda não foi explorado na literatura.

7 TRIPENTAFENOS: ALÓTROPOS METÁLICOS 2D DE CARBONO BASEADOS NA MOLÉCULA DE ACEPENTALENO

Neste capítulo será apresentado um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de três nanocarbonos hipotéticos. Essas estruturas são chamadas aqui de tripentafenos e são conceitualmente construídas por meio da concatenação de moléculas de acepentaleno dehidrogenadas. Inicialmente, serão apresentados os detalhes computacionais utilizados para investigar essas nanoestruturas. Em seguida, serão descritas as estruturas dos tripentafenos propostos e a estabilidade das mesmas. Depois serão apresentadas as propriedades eletrônicas desses sistemas calculadas a partir da DFT e as bandas de energia aproximadas dos correspondentes nanotubos obtidas através do método ZF.

7.1 Detalhes computacionais

Como no caso dos capítulos 4, 5 e 6, a metodologia utilizada é baseada na DFT, conforme implementada no pacote SIESTA [58]. Foi utilizado um conjunto de funções de base double- ζ complementada com orbitais de polarização (DZP) para expandir as funções de onda eletrônicas. Foi considerado 400 Ry para o *grid* no espaço real. Para o funcional de troca e correlação, foi adotada a aproximação do gradiente generalizado (GGA) com a parametrização proposta por PBE [77]. Os sistemas 2D foram separados de suas imagens periódicas por uma região de vácuo de 30 Å na direção vertical. Um conjunto de 48 x 48 (36 x 36) pontos *k* (*Monkhorst-Pack*) foi usado para integrações da BZ para o sistema com menor (maior) célula primitiva, com o objetivo de usar uma densidade uniforme de pontos. Todas as estruturas foram completamente relaxadas usando uma tolerância de força máxima em cada átomo de 0,01 eV/Å e uma tolerância para o tensor de *stress* de 0,1 GPa.

Cálculos de fônons foram realizados utilizando-se um esquema de diferenças finitas conforme implementado no código Phonopy [130]. As constantes de força foram calculadas utilizando o código GPAW [131], usando uma base de ondas planas para as funções de onda eletrônicas com energia de corte de 500 eV. A aproximação GGA na formulação PBE foi adotada para o funcional de troca e correlação. Um conjunto de 5 x 5 (4 x 4) pontos *k* foi considerado para o tripentafeno com menor (maior) célula primitiva. Antes de fazer o cálculo dos fônons, foi verificada a simetria dos sistemas através do código Phonopy para que cada uma das estruturas fossem simetrizadas corretamente em seu grupo espacial *p6mm*. Em seguida, os cálculos de fônons foram realizados usando uma supercélula 3 x 3 com distância de deslocamento de 0,02 Å para cada um dos átomos das estruturas. As correspondentes estruturas de bandas de fônons foram obtidas após a aplicação da regra da soma acústica, conforme

implementada no Phonopy [130].

7.2 Estrutura e estabilidade dos tripentafenos

Neste capítulo será apresentado o estudo de três alótropos bidimensionais de carbono conceitualmente construídos por unidades básicas constituídas por três pentágonos. Esse bloco básico é semelhante a uma molécula de acepentaleno dehidrogenada, como ilustrado na Fig. 61(a), o qual é chamado nesse trabalho de unidade TP e as correspondentes estruturas 2D são chamadas de tripentafenos (TPHs, do inglês *Tripentaphenes* [35]). Duas estruturas construídas dessas unidades de TPs já foram propostas na literatura, nas quais os TPs são conectados por anéis hexagonais e heptagonais de carbono e foram chamadas de C65 [132] e C57 [133], respectivamente. Uma representação dessas estruturas C65 e C57 é mostrada nas Figs. 61(b)-(c), respectivamente. Os tripentafenos aqui propostos são classificados de acordo com a junção dos TPs, a saber em [35]:

- α - quando a conexão é feita diretamente pelos pentágonos;
- β - quando a conexão é por meio de anéis hexagonais;
- σ - quando a conexão é por meio de anéis quadrados.

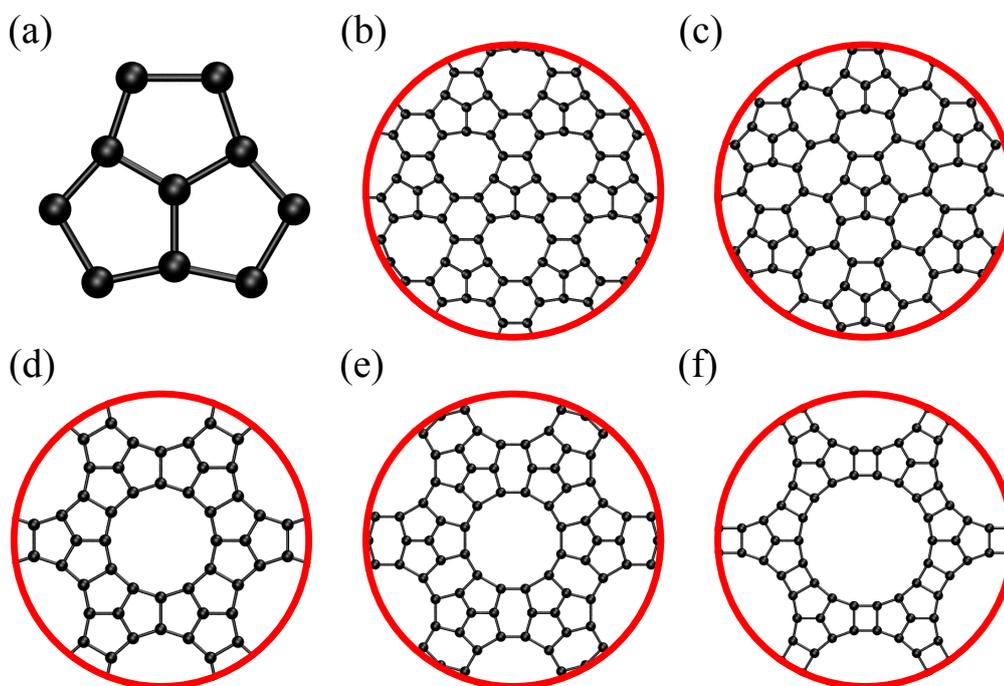


Figura 61: (a) Unidade básica TP que compõem os tripentafenos e representações das correspondentes estruturas atômicas dos TPHs (b) C65 [132], (c) C57 [133], (d) α -TPH, (e) β -TPH e (f) σ -TPH [35].

As Figs. 61(d)-(f) ilustram as estruturas atômicas dos sistemas α -, β - e σ -TPH, respectivamente. Os casos α e σ foram propostos na Ref. [134], mas suas propriedades eletrônicas não foram investigadas. Observa-se que esses TPHs possuem poros muito maiores que os maiores anéis de carbono dos TPHs dos tipos C65 e C57, como mostra a Fig. 61. Todas as estruturas TPHs aqui estudadas tem rede hexagonal, com parâmetros de rede iguais a 7,19 Å, 8,53 Å e 9,65 Å, para os casos α -, β e σ , respectivamente. Esses sistemas pertencem ao grupo espacial $p6mm$, de modo semelhante ao grafeno. Diferentemente, os TPHs estudados anteriormente têm suas simetrias descritas pelos grupos de simetria $p3m1$ (C65) [132] e $p31m$ (C57) [133]. A representação dos grupos de simetria, juntamente com as correspondentes estruturas, para esses sistemas são mostradas na Fig. 62, onde o losango em vermelho também representa as células primitivas dos sistemas.

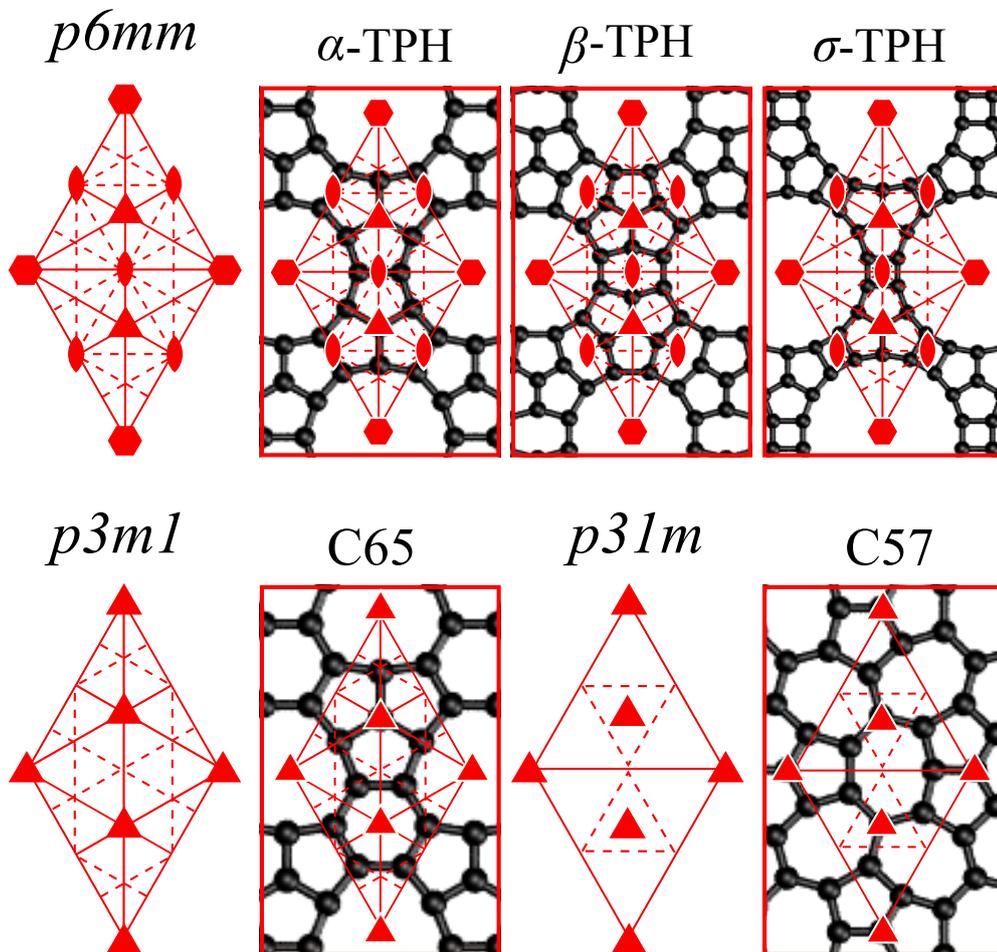


Figura 62: (Painel superior) Representação do grupo de simetria $p6mm$ juntamente com as estruturas α -, β - e σ -TPH associadas a este grupo. (Painel inferior) Representação do grupo de simetria $p3m1$ ($p31m$) juntamente com a estrutura C65 (C57) associada a este grupo [35].

A Fig. 63 mostra as dimensões dos poros dos tripentafenos. Os casos α e β possuem poros dodecagonais de dimensões similares (5,63 Å x 5,47 Å e 5,66 Å x 5,70 Å, respectivamente), enquanto o σ -TPH possui poros octadecagonais, com dimensões 8,12 Å x 8,27 Å.

A presença desses largos poros nos TPHs fazem dessas estruturas potenciais candidatos na filtração seletiva de compostos químicos, como proposto anteriormente para um outro alótropo de carbono com moléculas de CO [135]. Nesse sentido, a estrutura σ pode permitir o fluxo de moléculas maiores devido aos seus poros mais largos. Além disso, todos os três sistemas estudados mostraram uma configuração plana estável, conforme mostrado nas Figs.63(d-f) a vista lateral das estruturas α -, β - e σ -TPH, respectivamente.

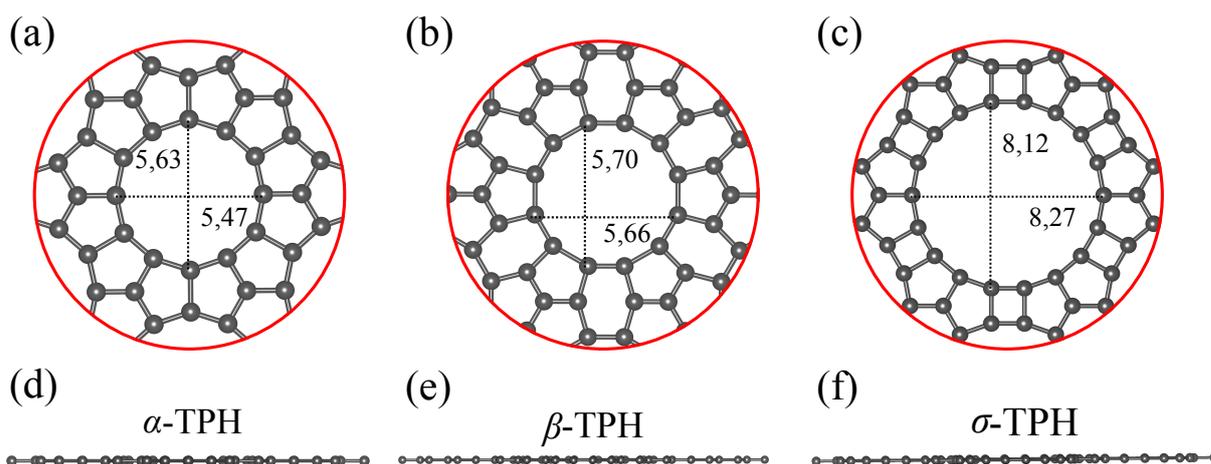


Figura 63: Estrutura atômica e dimensões (em Å) para os poros do (a) α -TPH, (b) β -TPH e (c) σ -TPH. (d-f) Vistas laterais dos α -, β - e σ -TPH, respectivamente. Adaptado de [35].

Esses três sistemas têm uma densidade atômica superficial ρ menor que a dos TPHs estudados anteriormente. Os valores de ρ para α -, β - e σ -TPH são $\sim 0,313$ átomos/Å², $0,317$ átomos/Å² e $0,248$ átomos/Å², respectivamente, enquanto o valor correspondente para o C65 (C57) é $0,351$ átomos/Å² ($0,366$ átomos/Å²). Esses sistemas também são mais leves do que o grafeno e o graphane, os quais possuem $\rho \sim 0,376$ átomos/Å² e $\sim 0,710$ átomos/Å² (ou $\sim 0,355$ sem contar os átomos de hidrogênio), respectivamente. Os valores de ρ e dos parâmetros de rede dos TPHs, grafeno, graphane e outras estruturas 2D de carbono são mostrados na Tabela 10. Observa-se que os TPHs estudados são mais pesados que o α -, β -, γ -grafino [136], grafidino [136] e grafenileno [135], exceto o σ -TPH que é mais leve que o γ -grafino e grafenileno, devido aos seus grandes poros. Por outro lado, o α -naftileno [137] tem densidade superficial atômica próxima à dos α -, e β -TPHs.

Tabela 10: Parâmetro de rede a (em Å) e densidade superficial atômica ρ (em átomos/Å²) para o α -, β -, σ -, C57-, C65-TPHs e outras estruturas 2D de carbono [35].

Sistema	a	ρ
Grafeno	2,48	0,376
Graphane	2,55	0,710 (0,355)
α -TPH	7,19	0,313
β -TPH	8,53	0,317
σ -TPH	9,65	0,248
C65-TPH	5,735	0,351
C57-TPH	6,155	0,366
α -grafino	7,05	0,186
β -grafino	9,58	0,227
γ -grafino	6,95	0,287
Grafidino	9,56	0,227
Grafenileno	6,82	0,298
α -naftileno	10,37	0,322

Primeiramente serão discutidas as propriedades estruturais do α -TPH. Esse sistema é altamente simétrico, pois toda a sua estrutura atômica pode ser caracterizada por apenas três átomos não equivalentes, os quais foram marcados como 1, 2 e 3, conforme indicado pelas setas vermelhas na Fig. 64(a). Esses átomos formam três tipos diferentes de ligações interatômicas, definidas da seguinte forma:

- d_{11} - ligação entre dois átomos do tipo 1, que corresponde às ligações entre dois TPs vizinhos;
- d_{12} - ligação entre os átomos 1 e 2, que corresponde aos lados dos poros dodecagonais;
- d_{23} - ligação entre os átomos 2 e 3, que corresponde às ligações envolvendo o átomo central do TP.

Esses comprimentos de ligação assumem os valores de $\sim 1,55$ Å, $1,44$ Å e $1,42$ Å, respectivamente, como mostrado na Fig. 64(a). Todos os átomos de carbono do α -TPH possuem hibridização sp^2 , ou seja, cada átomo tem três orbitais híbridos sp^2 no plano e um orbital $2p_z$ perpendicular ao plano. Assim, esses átomos fazem ligações simples e duplas para se estabilizarem. O comprimento das ligações d_{12} e d_{23} possui valor intermediário entre o comprimento de uma ligação $C - C$ simples ($\sim 1,54$ Å) do diamante [138] e uma ligação dupla ($\sim 1,34$ Å) da molécula de etileno, além de serem semelhantes à ligação $C - C$ no grafeno. Isso indica que existe uma delocalização eletrônica entre essas ligações, ou seja, não se sabe quais dessas são simples e quais são duplas. Já a ligação do tipo d_{11} tem um comprimento bem próximo da ligação simples ($1,54$ Å). Portanto, devido à hibridização e ao perfil do comprimento das

ligações, na estrutura do α -TPH ocorre o mecanismo de ressonância, ou seja, esta estrutura é melhor caracterizada por um híbrido de ressonância.

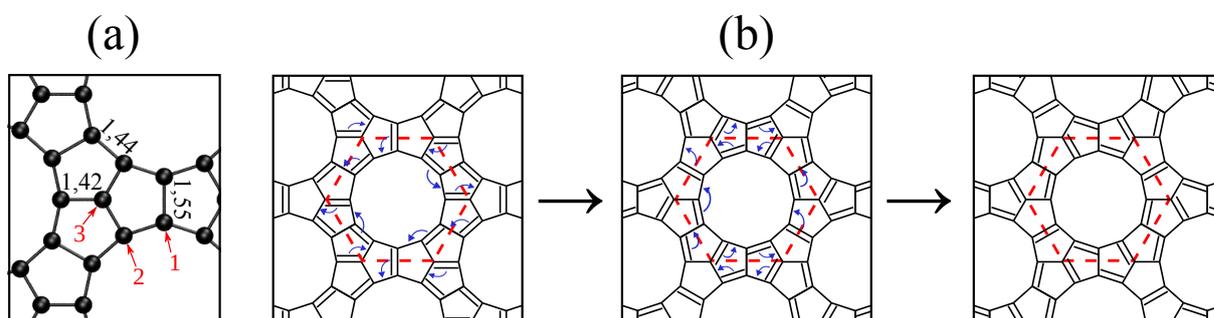


Figura 64: (a) Uma parte da estrutura do α -TPH mostrando os três átomos não equivalentes (indicados por setas vermelhas) e todos os três diferentes comprimentos de ligação (em Å). (b) As três possíveis formas de ressonância com as setas azuis curvas indicando o movimento dos elétrons π de uma estrutura para outra.

Foram identificadas três possíveis formas de ressonância para o híbrido, como mostrado na Fig. 64(b), com a unidade de repetição mínima ilustrada pelo hexágono vermelho tracejado. Essas formas diferem somente na localização dos elétrons π e o movimento dos elétrons de uma estrutura para outra é representado por setas curvas, como ilustrado na Fig. 64(b). Para esses movimentos, foi considerado a estrutura de ressonância da esquerda da Fig. 64(b) como ponto de partida. As formas de ressonância foram construídas de acordo com a hibridização dos átomos, ou seja, considerando que cada átomo de carbono só pode realizar uma ligação do tipo dupla e duas simples. Dessa forma, a ligação d_{11} também participa da ressonância.

O mecanismo de ressonância não ocorre na correspondente molécula de acepentaleno, conforme mostra a Fig. 65(a), onde as três ligações análogas a d_{11} não são idênticas, com uma delas correspondendo a uma ligação simples e as outras duas sendo ligações duplas, como ilustrado no diagrama representado na Fig. 65(b). Esses resultados indicam que a delocalização dos elétrons na estrutura do α -TPH torna o sistema 2D mais estável que a molécula, uma vez que a ressonância possibilita delocalizar a carga, estabilizando a estrutura [139].

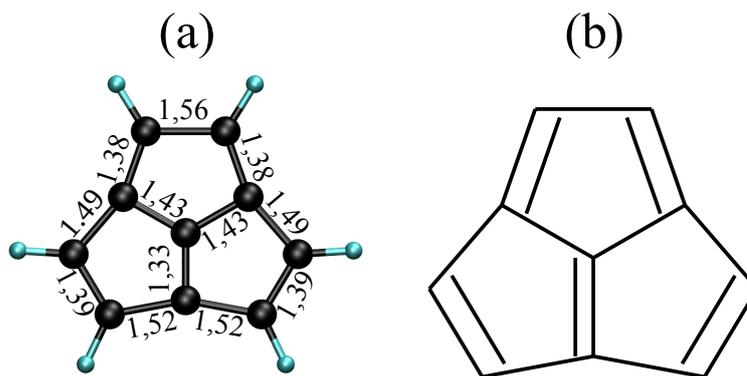


Figura 65: (a) Estrutura atômica de uma molécula de acepentaleno mostrando os comprimentos das ligações $C - C$ (em Å) e (b) configuração de ligações simples e duplas para a molécula de acepentaleno. Adaptado de [35].

O β -TPH também possui uma simetria que resulta em apenas três átomos não equivalentes para a estrutura, conforme indicado pelas setas vermelhas na Fig. 66(a). No entanto, esta estrutura apresenta quatro tipos diferentes de ligação $C - C$, definidas da seguinte forma:

- d_{11} - ligação compartilhada por pentágonos e dodecágonos;
- d'_{11} - ligação compartilhada por hexágonos e dodecágonos;
- d_{12} - ligação compartilhada por pentágonos e hexágonos;
- d_{23} - ligação envolvendo o átomo central do TP.

Na Fig. 66(a) são mostrados os valores desses comprimento de ligação. Cada anel de 12 lados tem comprimentos de ligação alternando entre $d_{11} \sim 1,60 \text{ \AA}$ e $d'_{11} \sim 1,44 \text{ \AA}$. Os anéis hexagonais são alongados, com duas ligações d_{11} alternadas com pares de ligações $d_{12} \sim 1,47 \text{ \AA}$ (compartilhadas com as unidades TP). As ligações que envolvem o átomo central de TP são $d_{23} \sim 1,34 \text{ \AA}$. De maneira análoga ao α -TPH, o perfil do comprimento das ligações d'_{11} , d_{12} e d_{23} indica a delocalização dos elétrons π , ou seja, essas ligações são caracterizada pelo mecanismo de ressonância. Entretanto, as ligações d_{11} são consideradas sempre simples, de acordo com a hibridização dos átomos e com o maior comprimento dessas ligações.

Observa-se que a ligação d_{23} é significativamente mais curta no caso β quando comparado com as suas correspondentes nos casos α ($1,42 \text{ \AA}$) e σ ($1,44 \text{ \AA}$). Isso ocorre provavelmente porque a conexão entre os TPs na estrutura β é feita através de anéis hexagonais alongados. Essa distorção do anel dificulta o acoplamento dos orbitais p_z no hexágono e promove uma sobreposição mais intensa entre esses orbitais dos átomos da unidade TP. Essas características podem ser vistas através da densidade de carga na Fig. 66(b), onde observa-se que as densidades de elétrons ao longo das ligações d_{23} são significativamente maiores quando comparadas às outras ligações.

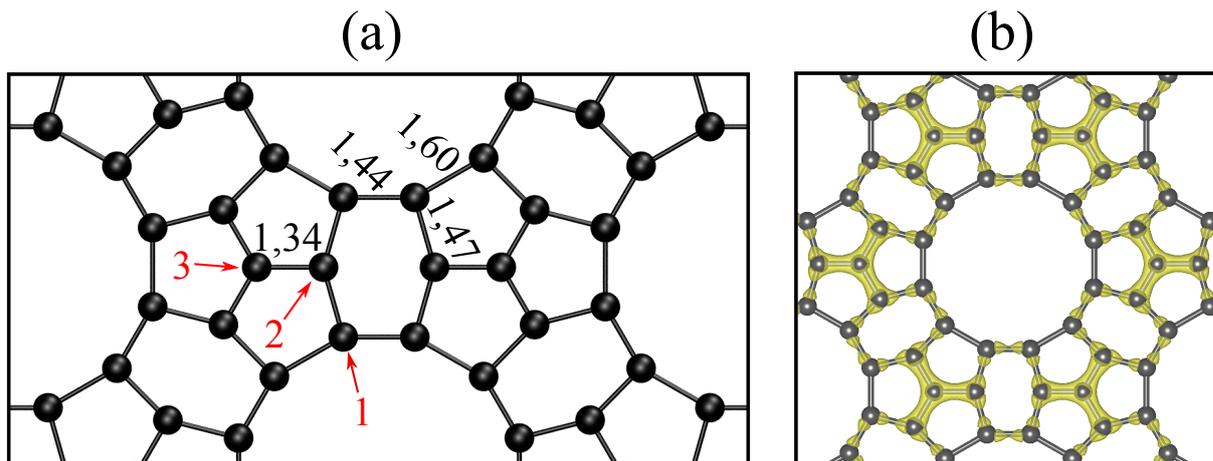


Figura 66: (a) Uma parte da estrutura do β -TPH mostrando os três átomos não equivalentes (indicados por setas vermelhas) e todos os quatro diferentes comprimentos de ligação (em Å). (b) Densidade de carga para o β -TPH. *Isovalue* de $0,26 e\text{\AA}^{-3}$ foi usado. Adaptado de [35].

Foram identificadas seis possíveis formas de ressonância para o híbrido, como ilustrado na Fig. 67, com a unidade de repetição mínima representada pelo hexágono vermelho tracejado. Essas estruturas foram definidas de maneira semelhante ao sistema α , ou seja, cada átomo só pode fazer uma ligação do tipo dupla e duas simples. Todas as formas de ressonância só foram possíveis de serem identificadas considerando as ligações d_{11} sempre simples, concordando com o comprimento mais alongado dessas ligações.

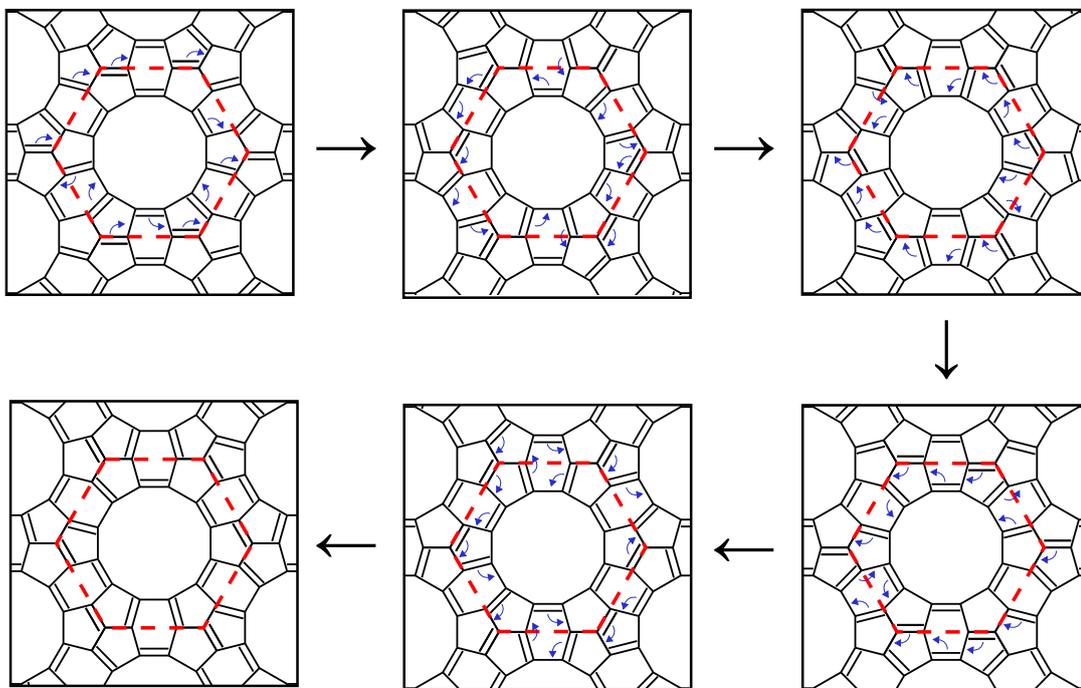


Figura 67: As seis possíveis formas de ressonância para o β -TPH, onde as setas azuis curvas indicam o movimento dos elétrons π de uma estrutura para outra. Adaptado de [35].

Na estrutura do σ -TPH, as unidades de TPs são conectadas por anéis quadrados,

resultado no tripentafeno com maior parâmetro de rede ($a = 9,65 \text{ \AA}$). Além disso, o σ -TPH possui poros de 18 lados significativamente maiores que os dodecágonos dos casos α e β . Essa diferença pode permitir uma filtragem controlada de diferentes compostos químicos baseado no tamanho dos poros dos TPHs. De maneira semelhante ao sistema β , o σ -TPH possui três átomos não equivalentes (indicados pelas setas vermelhas na Fig. 68(a)) que formam quatro tipos diferentes de ligações interatômicas da seguinte forma:

- d_{11} - ligação compartilhada por pentágonos e quadrados;
- d'_{11} - ligação entre dois pentágonos de unidades TPs vizinhas;
- d_{12} - ligação compartilhada por pentágonos e octadecágonos;
- d_{23} - ligação envolvendo o átomo central do TP.

Esses comprimentos de ligação são $d_{11} \sim 1,53 \text{ \AA}$, $d'_{11} \sim 1,43 \text{ \AA}$ e $d_{12} \sim d_{23} \sim 1,44 \text{ \AA}$, conforme ilustrado na Fig. 68(a). O comprimento das ligações d'_{11} , d_{12} e d_{23} indica que esta estrutura pode ser caracterizada por um híbrido de ressonância, de maneira semelhante aos sistemas α e β . Três formas de ressonância foram identificadas para o σ -TPH, conforme é ilustrado na Fig.68(b), onde a unidade mínima de cada forma é destacada pelo hexágono vermelho tracejado. Observe-se que as ligações d_{11} são consideradas sempre simples, de maneira semelhante ao sistema β , permitindo identificar as três formas de ressonância para a estrutura.

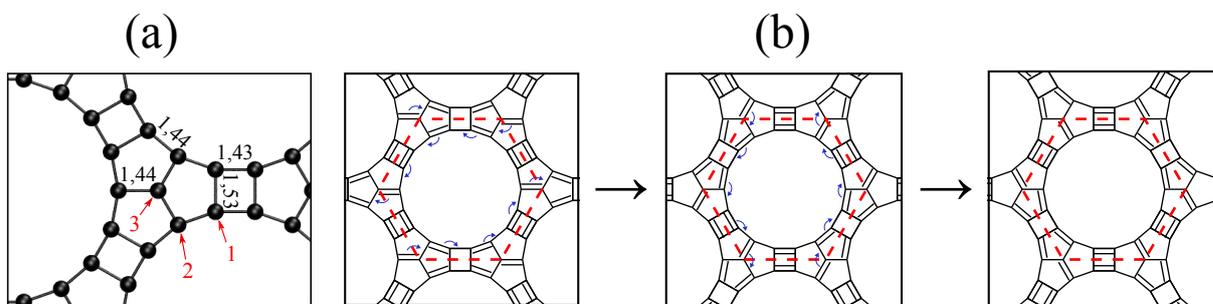


Figura 68: (a) Uma parte da estrutura do σ -TPH mostrando os três átomos não equivalentes (indicados por setas vermelhas) e todos os quatro diferentes comprimentos de ligação (em \AA). (b) As três possíveis formas de ressonância com as setas azuis curvas indicando o movimento dos elétrons π de uma estrutura para outra. Adaptado de [35].

Foi investigada também a possível ocorrência de corrugação nessas estruturas de TPHs, uma vez que a presença de pentágonos pode gerar uma curvatura no plano. Para isso, foram aplicados deslocamentos aleatórios fora do plano nos sistemas planares relaxados e, em seguida, as estruturas foram novamente relaxadas. Dos três TPHs estudados, apenas o sistema β não retornou à configuração plana [35]. As unidades de TP no β -TPH sofrem uma corrugação alternada para cima e para baixo, conforme mostra a vista lateral desta configuração

na Fig. 69(a). Essa corrugação quebra o mecanismo de ressonância introduzido para explicar a distribuição dos comprimentos de ligação na estrutura planar. As três ligações envolvendo o átomo central da unidade de TP (d_{23}) no β -TPH corrugado não apresentam o mesmo comprimento, duas delas têm um comprimento de $\sim 1,43$ Å, e a outra é mais curta ($\sim 1,38$ Å), de maneira semelhante ao que acontece na molécula de acepentaleno.

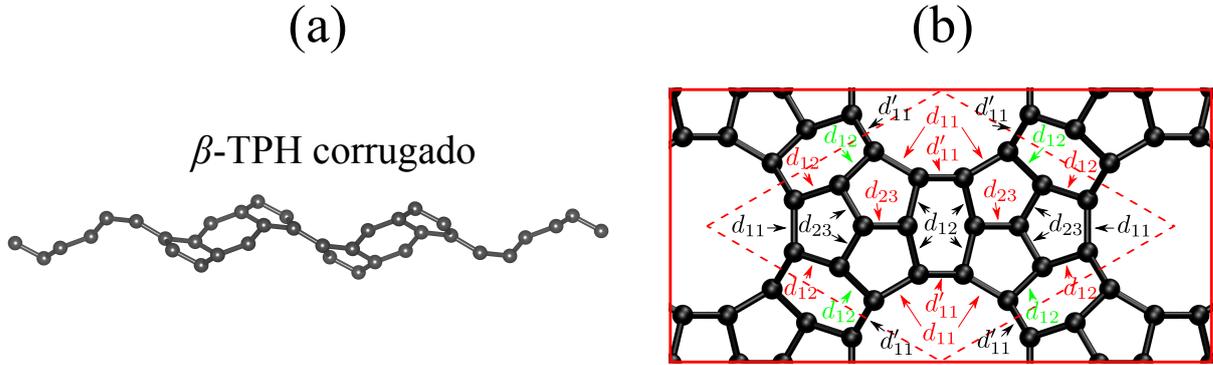


Figura 69: (a) Vista lateral do β -TPH corrugado. (b) Uma parte da estrutura β -TPH corrugado mostrando todas as diferentes ligações que são indicadas como d_{11} , d'_{11} , d_{12} e d_{23} . As ligações mais curtas, intermediárias e mais longas de cada tipo são coloridas em vermelho, verde e preto, respectivamente. Adaptado de [35].

As outras ligações d_{11} , d'_{11} e d_{12} também assumem valores diferentes. No caso das ligações d_{11} (d'_{11}), um terço têm um comprimento de $\sim 1,49$ Å ($\sim 1,43$ Å), enquanto dois terços possuem um valor de $\sim 1,47$ Å ($\sim 1,47$ Å). Para as ligações d_{12} , um terço delas têm um comprimento maior (menor), de $\sim 1,49$ Å ($\sim 1,45$ Å), e as restantes têm um valor intermediário de $\sim 1,46$ Å. As localizações dessas ligações são mostradas na Fig. 69(b), onde as ligações mais curtas (mais longas) de cada tipo são representadas por símbolos vermelhos (pretos), com o caso intermediário das ligações d_{12} representadas em verde. O parâmetro de rede do sistema corrugado é reduzido para $7,73$ Å, aproximadamente 9,4% menor do que o caso plano. Deste modo, a densidade atômica superficial ρ é aumentada para $0,386$ átomos/Å² e isso torna o β -TPH corrugado mais pesado do que os TPHs C65 e C57, e o grafeno. Como consequência da quebra da ressonância, o sistema perde o caráter hexagonal de sua rede, uma vez que os dois vetores da rede agora formam um ângulo de $\sim 60,8^\circ$. Isso muda a estrutura para uma geometria retangular centrada e, como consequência, a simetria reduzida da estrutura é agora descrita pelo grupo cm .

A estabilidade dos tripentafenos foi analisada por meio da energia coesiva por átomo, E_c , usando a seguinte fórmula

$$E_c = (E_{tot} - n \cdot E_i)/n, \quad (7.1)$$

onde E_{tot} é a energia total do sistema, E_i é a energia de um átomo de carbono isolado e n o

número total de átomos na célula unitária. A Tabela 11 apresenta os valores da E_c e os correspondentes parâmetros de rede para os TPHs, fulereno C_{60} e outras estruturas de carbono 2D com simetria hexagonal, calculados pelos mesmos métodos. Dentre estas estruturas, o grafeno e o grafidino já foram sintetizados, de modo que o intervalo definido por suas energias coesivas pode ser considerado uma boa indicação para a viabilidade experimental de nanoestruturas de carbono.

Tabela 11: Energia coesiva por átomo E_c (em eV/átomo) e parâmetro de rede (em Å) para diferentes estruturas 2D de carbono [35].

Sistema	E_c	parâmetro de rede
α -TPH	-8,94	7,19
β -TPH-plana	-8,72	8,53
β -TPH-corrugada	-8,77	7,73
σ -TPH	-8,66	9,65
Grafeno	-9,52	2,48
Fulereno	-9,13	
C65-TPH	-9,11	5,74
C57-TPH	-9,06	6,16
α -grafino	-8,46	7,05
β -grafino	-8,56	9,58
γ -grafino	-8,80	6,95
Grafidino	-8,63	9,56
Grafenileno	-8,88	6,82
α -naftileno	-8,96	10,37

A partir dos dados da Tabela 11, observa-se que os três TPHs estudados apresentam valores de E_c intermediários entre o grafeno e o grafidino. O caso α é o TPH com a menor energia coesiva, sendo também menor que as estruturas 2D de carbono com hibridizações $sp + sp^2$ tais como o α -grafino, β -grafino, γ -grafino e grafidino [136]. Além disso, é um pouco mais (menos) estável que o grafenileno [135] (α -naftileno) [137], constituído de átomos de carbono sp^2 , que também possuem poros dodecagonais. Os resultados também sugerem que os sistemas β e σ têm estabilidade semelhante a outras estruturas de carbono relatadas anteriormente na literatura, como mostra a Tabela 11. Em relação aos TPHs C65 e C57, as estruturas α , β e σ possuem maiores energias coesivas. Além disso, observa-se que a versão corrugada do β -TPH é a configuração preferida para esta rede, pois possui E_c menor do que a configuração plana.

A estabilidade dinâmica de todas as estruturas de TPH estudadas foi avaliada por meio das bandas de dispersão de fônons mostradas na Fig. 70, onde é possível observar a ausência de frequências complexas, que convencionalmente seriam mostradas como frequências negativas na representação gráfica, demonstrando assim a estabilidade dinâmica desses sistemas, incluindo o caso β em suas configurações estruturais plana e corrugada. Isso indica que a configuração β -TPH plana corresponde a um mínimo local.

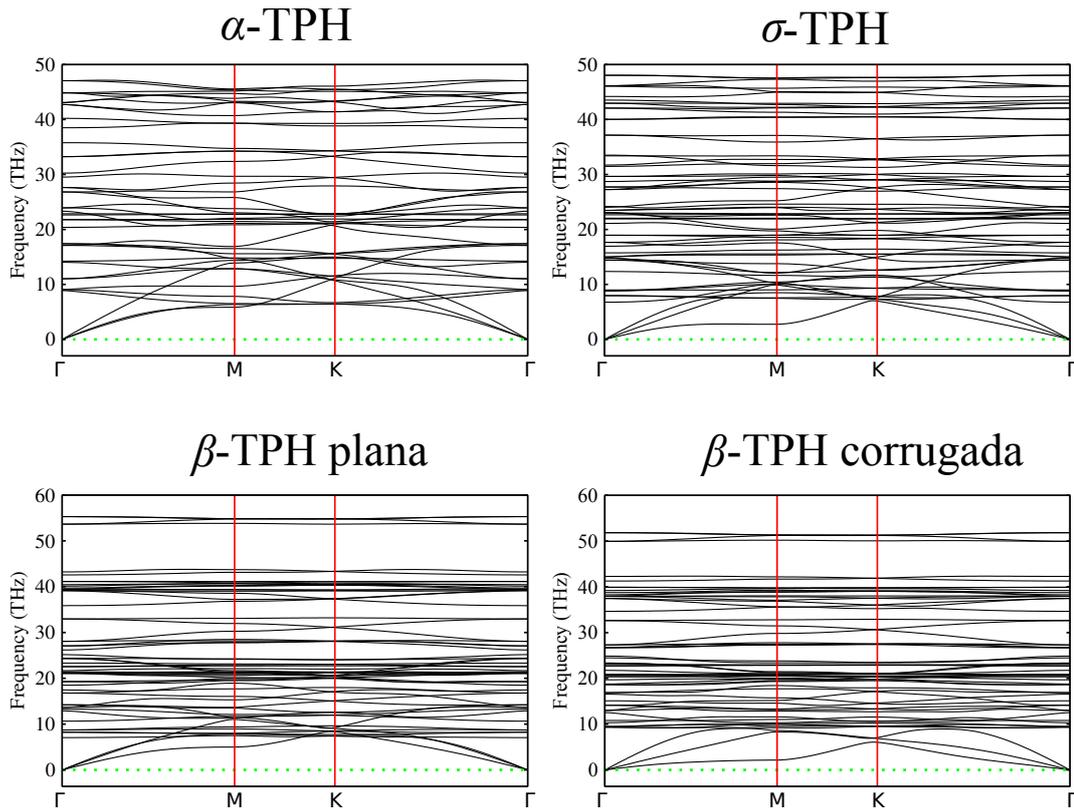


Figura 70: Bandas de dispersão dos fônons para os sistemas α -, β - e σ -TPH. A estabilidade dinâmica é confirmada pela ausência de frequências negativas [35].

7.3 Propriedades eletrônicas

Primeiramente serão discutidas as propriedades eletrônicas dos TPHs que já foram estudados em trabalhos anteriores [132, 133]. As Figs. 71(a)-(b) apresentam a estrutura de bandas e a DOS do C65-TPH, respectivamente. Essa estrutura possui duas bandas atravessando o nível de Fermi ao longo do caminho $\Gamma - M$ e, portanto, é um sistema metálico, concordando com trabalhos anteriores [132, 140]. A partir da DOS, mostrada na Fig. 71(b), observa-se uma ampla faixa de valores de energia no entorno do nível de Fermi com DOS não nula, sugerindo uma boa condutividade para esta estrutura. As bandas de fronteira são marcadas como I (mais alta) e II (mais baixa) na estrutura de bandas (ver Fig. 71(a)) e são mostradas sobre toda a BZ nas Figs. 71(c)-(d), respectivamente, através de um gráfico de superfície. Observa-se que a banda I atravessa o E_F no entorno do ponto Γ , resultando em uma curva fechada de vetores k , conforme ilustrado na Fig. 71(c). Por outro lado, a banda II atravessa o E_F na vizinhança do ponto M .

Esses resultados indicam que se a estrutura C65-TPH for enrolada na forma de nanotubos, provavelmente essas estruturas serão metálicas independente da quiralidade. Esse comportamento é esperado a partir do método *zone folding*, uma vez que uma banda atravessa o E_F no entorno do ponto Γ , resultando em uma curva fechada de vetores k ao redor desse ponto

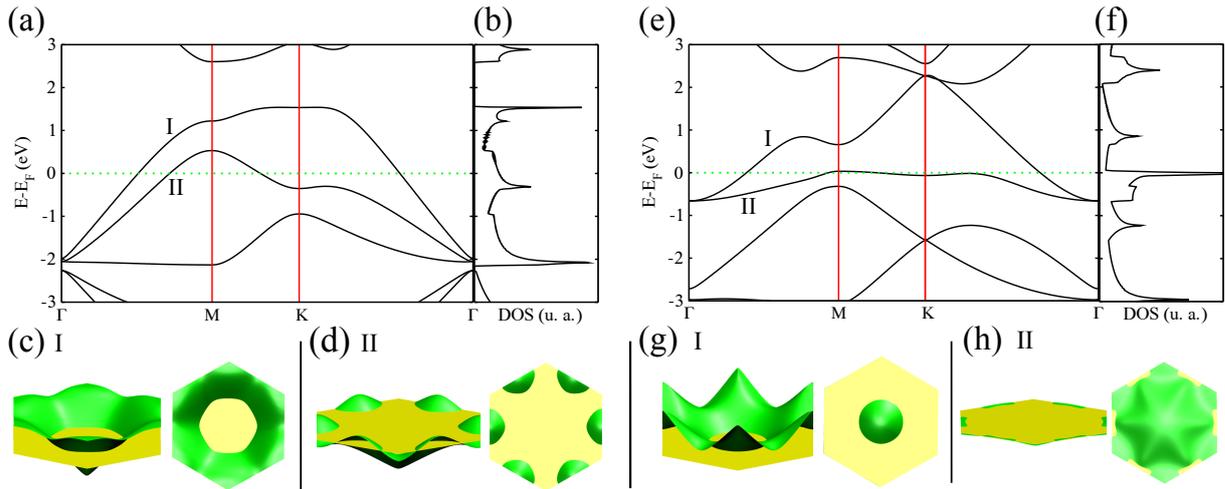


Figura 71: (a) Estrutura de bandas e (b) DOS para o C65-TPH, respectivamente. (c)-(d) Bandas de fronteira (I e II) sobre toda a BZ (representação em superfície). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (e) Estrutura de bandas e (f) DOS para o C57-TPH, respectivamente. (g)-(h) Bandas de fronteira (I e II) sobre toda a BZ (representação em superfície).

com estados com energia $E = E_F$, de maneira semelhante aos nanotubos C60NT1s baseados em fulereno que foram discutidos no capítulo 4. No caso do sistema C57-TPH, as Figs. 71(e)-(f) mostram suas estruturas de bandas e DOS, respectivamente. O C57-TPH é um sistema metálico, com uma banda dispersiva (marcada como I) que atravessa o E_F em volta do ponto Γ e uma banda com baixa dispersão (marcada como II) atravessando o E_F ao longo das direções $M - K$ e $M - \Gamma$, como mostrado na Fig. 71(e) e em conformidade com a literatura [133]. Devido à banda quase *flat* no nível de Fermi, a correspondente DOS possui um alto valor nesse nível de energia, conforme mostrado na Fig. 71(f). Isso sugere que a estrutura C57-TPH possui uma boa condutividade [133].

As Figs. 71(g)-(h) apresentam um gráfico de superfície das bandas I e II para o C57-TPH sobre toda a BZ, respectivamente. Nota-se que a banda I atravessa E_F no entorno do ponto Γ resultando em uma curva fechada, quase circular, de vetores k correspondente a $E = E_F$, como mostra a vista inferior do correspondente gráfico de superfície na Fig. 71(g). De maneira semelhante ao sistema C65-TPH, esse comportamento indica que se essa estrutura for enrolada em forma de nanotubos, espera-se que todos os NTs sejam metálicos. De fato foi mostrado que todos os NTs de C57-TPH apresentam caráter metálico independente da quiralidade [133].

Passa-se agora para a discussão do comportamento eletrônico dos TPHs propostos nesta tese. As Figs. 72(a)-(b) apresentam a estrutura de bandas e a (DOS) do α -TPH, respectivamente. O α -TPH é um sistema metálico, com duas bandas atravessando o nível de Fermi ao longo dos caminhos $\Gamma - M$ e $\Gamma - K$. Essas bandas de fronteira (I e II) são mostradas sobre toda a BZ nas Figs. 72(c)-(d) através de um gráfico de superfície e um mapa de cores, respectivamente. Observa-se que a banda mais alta (I) atravessa o E_F ao longo de uma complexa

curva semelhante a uma estrela de seis pontas, conforme pode ser analisado pela vista superior do gráfico de superfície na Fig. 72(c). No caso da banda mais baixa (II), o E_F é atravessado por esta banda ao longo de um caminho semelhante a um hexágono ao redor do ponto Γ , como pode ser examinado pela vista superior do correspondente gráfico de superfície na Fig. 72(d).

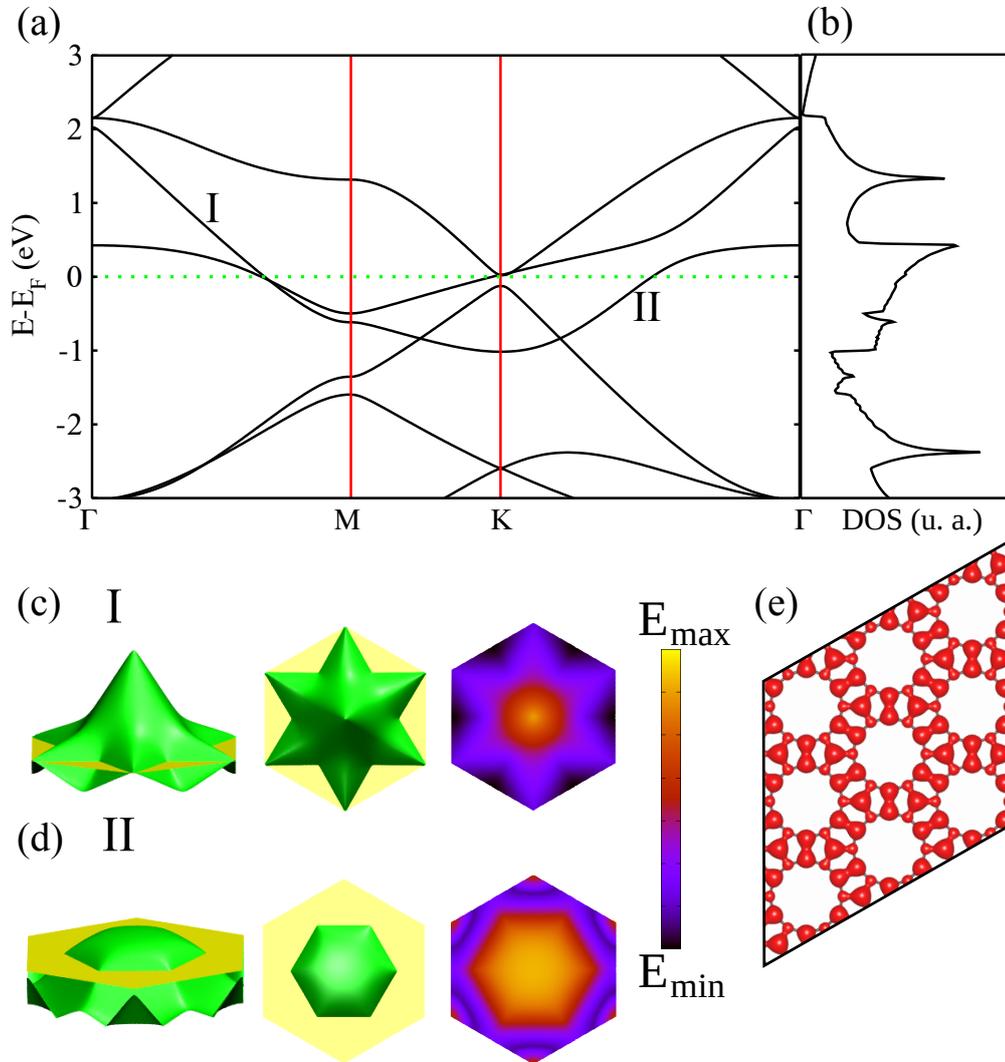


Figura 72: (a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o α -TPH, respectivamente. (c)-(d) Bandas de fronteira sobre toda a BZ (representação em superfície e mapa de cores). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (e) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O *isovalue* para a superfície é $0,00006 e\text{\AA}^{-3}$. O E_F é representado pela linha verde tracejada [35].

Esses resultados indicam que se a estrutura α -TPH for enrolada na forma de nanotubos, provavelmente essas estruturas serão metálicas independente da quiralidade, de uma maneira análoga aos C60NT1s e os NTs de C65-TPH e C57-TPH. A partir da DOS (ver Fig. 72(b)), observa-se uma ampla faixa de valores de energia em torno do nível de Fermi, sem regiões proibidas, indicando que esse sistema pode atuar potencialmente como um bom injetor de elétrons. No entanto, cálculos adicionais são necessários para revelar completamente propriedades de

transporte. Esta estrutura apresenta um conjunto de singularidades de *van Hove* no entorno do nível de Fermi, especialmente em -0,61 eV e 0,42 eV, que são as mais próximas do E_F . A Fig. 72(e) mostra a LDOS sobre o E_F , onde é possível observar que esses estados de fronteira são devidos à sobreposição dos orbitais p_z de diferentes átomos, mas principalmente dos carbonos entre as unidades de TP, promovendo a delocalização eletrônica de acordo com o mecanismo de ressonância.

As Figs. 73(a)-(b) mostram a estrutura de bandas e DOS para o β -TPH, respectivamente. Observa-se que as bandas de fronteira se tocam no E_F nos vértices da BZ e a correspondente DOS nesse nível de energia é zero, como mostrado na Fig. 73(b). Dessa forma, o sistema β -TPH é classificado como um semicondutor de *gap* nulo. Na Fig. 73(c) é apresentado o gráfico de superfície das bandas de valência e condução sobre toda a BZ, onde é possível observar a formação dos cones de Dirac nos pontos K, de maneira semelhante ao grafeno e ao α -grafino [23, 43].

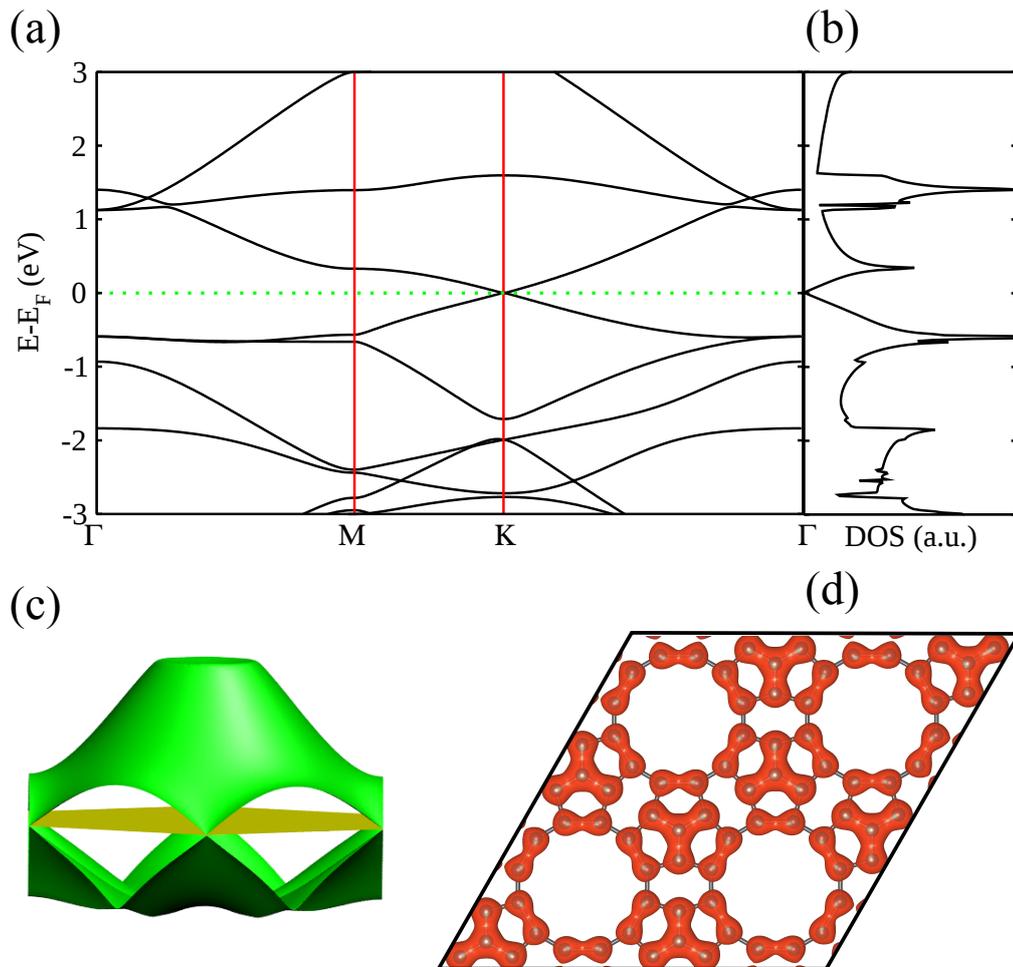


Figura 73: (a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o β -TPH, respectivamente. (c) Bandas de fronteira sobre toda a BZ (representação em superfície e mapa de cores). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (d) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O *isovalue* para a superfície é $0,00004 e\text{\AA}^{-3}$ [35].

A velocidade de Fermi (v_F) do β -TPH foi calculada através da seguinte relação

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k}, \quad (7.2)$$

aplicada no ponto K (ponto de Dirac). O valor obtido para $v_F \sim 3,93 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ é significativamente menor quando comparado ao grafeno ($v_F \sim 8,18 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$) e α -grafino ($v_F \sim 5,16 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$). Além disso, a estrutura também apresenta duas singularidades de *van Hove* aproximadamente em -0,61 eV e 0,34 eV, como pode ser visto na Fig. 73(b). Para obter mais informações sobre as características dos estados próximos ao vértice do cone Dirac, foi calculada a LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV em torno do nível de Fermi, conforme é mostrado na Fig. 73(d). Esses estados eletrônicos são formados pela sobreposição dos orbitais p_z , principalmente, nas ligações d_{23} , o que resulta da delocalização dos elétrons π entre essas ligações, concordando com o mecanismo de ressonância.

A partir do comportamento eletrônico do β -TPH, se esta estrutura for enrolada na forma de nanotubos, espera-se que as propriedades eletrônicas dos correspondentes NTs sejam intimamente relacionadas com a quiralidade, de maneira semelhante aos casos do grafeno e α -grafino. Ou seja, aplicando o método ZF, espera-se que os NTs com quiralidade *armchair* sejam metálicos, enquanto os NTs *zig-zag* devem apresentar caráter semicondutor com *gap* de energia dependente do tamanho do tubo, de maneira análoga aos nanotubos de carbono convencionais [9] e NTs de α -grafino [30].

A estrutura β -TPH corrugada não é mais um semicondutor de *gap* nulo, mas um sistema metálico. A estrutura de bandas eletrônicas e DOS são mostradas na Fig. 74(a)-(b), respectivamente. Uma vez que a geometria da rede é retangular centrada, a BZ é um hexágono não regular conforme é mostrado na Fig. 74(c). A partir da estrutura de bandas, observa-se que os cones de Dirac do sistema plano ainda estão presentes, como indicado pelo círculo verde na Fig. 74(a). No entanto, se localizam em um ponto k de mais baixa simetria ao longo da direção Γ - K' e o vértice ocorre em $\sim 0,40$ eV acima do E_F . Os cones podem ser identificados mais facilmente na Fig. 74(d), onde as bandas de fronteira (marcadas como I e II) são mostradas sobre toda a BZ (o nível de Fermi é representado pelo hexágono horizontal). A Fig. 74(e) mostra a LDOS no entorno do E_F , nota-se que os estados de fronteira estão delocalizados sobre toda a estrutura, mas com forte contribuição dos pentágonos envolvendo as duas ligações d_{23} mais longas de cada unidade de TP.

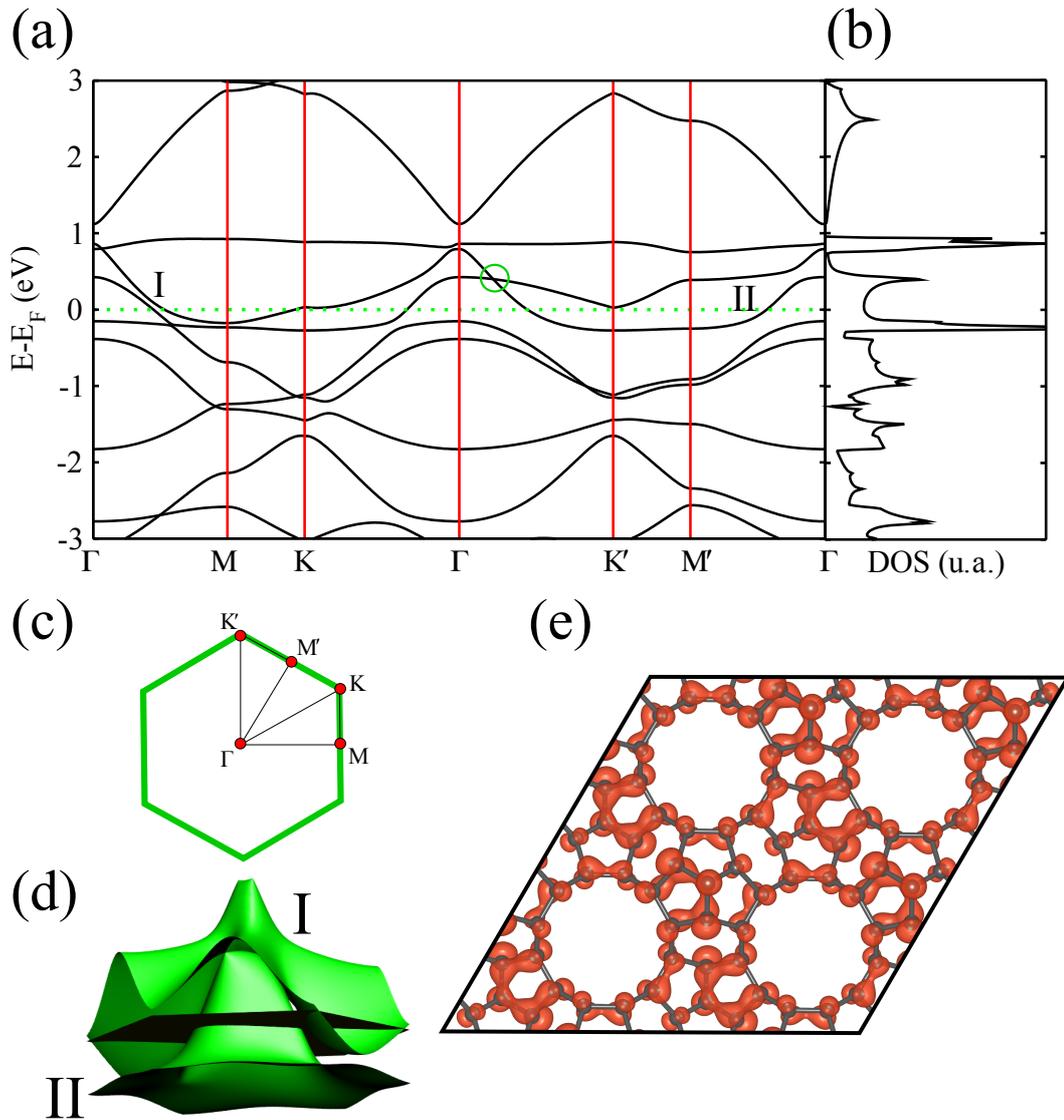


Figura 74: (a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o β -TPH corrugado, respectivamente. (c) Ilustração da BZ e dos pontos de alta simetria. (d) Bandas de fronteira (marcadas como I e II) sobre toda a BZ (O E_F é representado pelo hexágono horizontal). (e) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O *isovalue* para a superfície é $0,0008 e\text{\AA}^{-3}$ [35].

Nas Figs. 75(a)-(b) são apresentadas as estruturas de bandas e DOS para o σ -TPH. Esta estrutura também é um sistema metálico, com duas bandas (I e II) atravessando o E_F em torno do ponto Γ e outra (III) na vizinhança dos pontos K , conforme ilustrado na Fig. 75(a). Essas três bandas são mostradas sobre toda a BZ nas Figs. 75(c)-(e) através de gráfico de superfície e mapa de cores, respectivamente. De maneira semelhante ao caso α , espera-se que todos os NTs de σ -TPH sejam metálicos, uma vez que duas bandas de fronteira atravessam o E_F na vizinhança do ponto Γ formando curvas fechadas com energia igual a E_F .

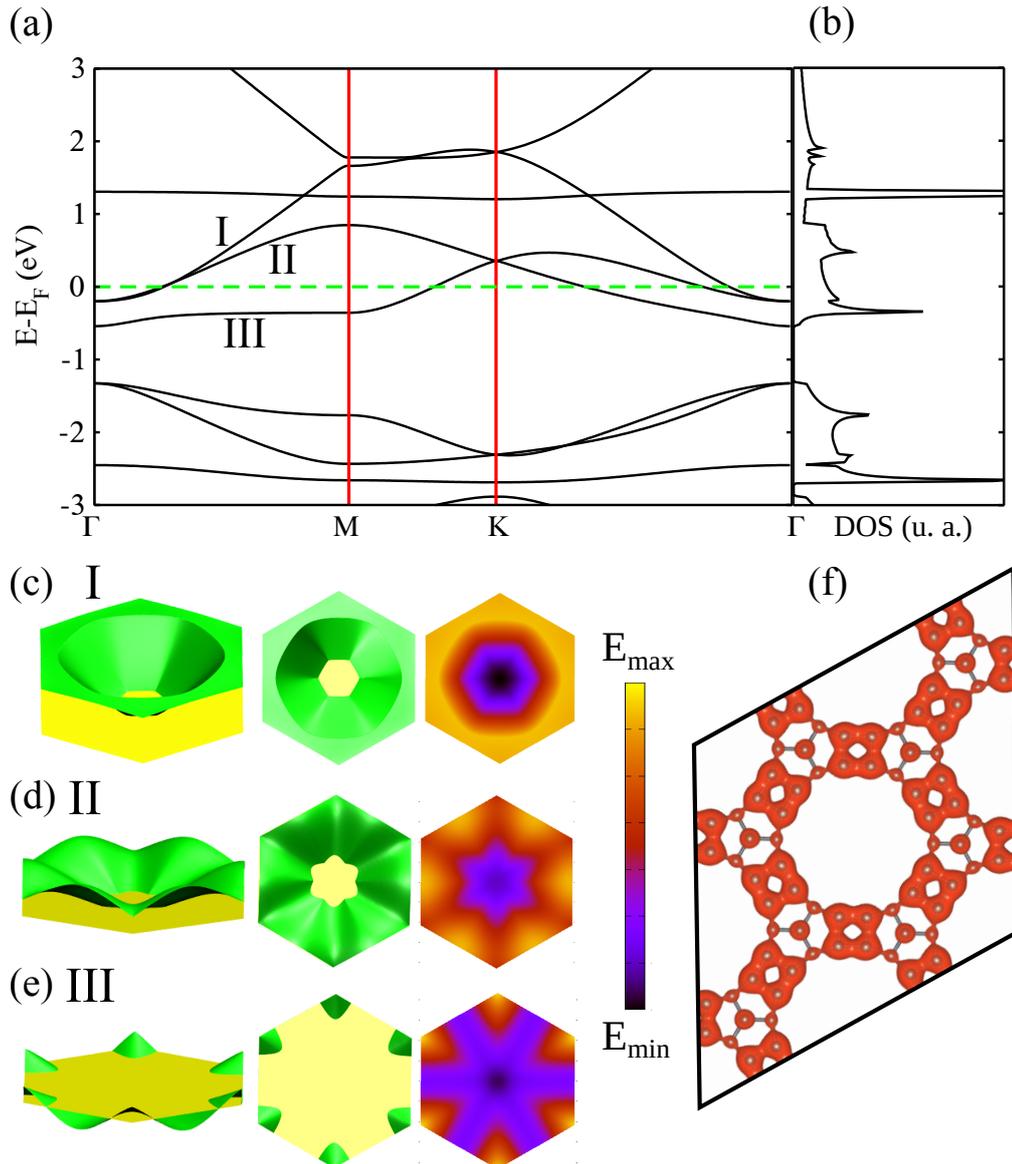


Figura 75: (a) Estrutura de bandas eletrônicas e (b) correspondente DOS para o σ -TPH, respectivamente. (c)-(e) Bandas de fronteira sobre toda a BZ (representação em superfície e mapa de cores). O E_F é representado pelo hexágono amarelo. (f) LDOS para um intervalo de energia de 0,1 eV no entorno do nível de Fermi. O *isovalue* para a superfície é $0,0003 e\text{\AA}^{-3}$ [35].

Como pode ser observado a partir da estrutura de bandas, este sistema apresenta um cone de Dirac nos pontos K com vértice localizado em $\sim 0,35$ eV acima do E_F . Além

disso, observa-se uma região de energia proibida abaixo do nível de Fermi, entre $-1,33$ eV e $-0,54$ eV, que potencialmente pode ser modificada por diferentes estratégias, como dopagem substitucional e cortes formando estruturas *quasi*-unidimensionais. Foi também calculada a LDOS para os estados em torno do nível de Fermi, como mostrada na Fig. 75(f). Esses estados de fronteira são devidos à sobreposição dos orbitais p_z induzindo a delocalização eletrônica na estrutura, de maneira análoga aos sistemas α e β . No entanto, a maior contribuição para esses estados envolvem os átomos do anéis quadrados e não das unidades de TPs, como observado para os casos α e β . Isso porque nos anéis quadrados a resulsão eletrostática é intensa, uma vez que o ângulo entre os orbitais de cada átomo é 90° . E como consequência, os estados mais instáveis são devido aos elétrons que se encontram nessa região.

No gráfico da DOS (Fig. 75(b)), observa-se picos intensos correspondentes às duas bandas pouco dispersivas em aproximadamente $-2,65$ eV e $1,25$ eV. A Fig. 76 mostra a LDOS para essas duas bandas. Para o caso da banda em $\sim -2,65$ eV, observa-se que a maior contribuição para a LDOS envolve os átomos pertencentes aos poros. Além disso, nota-se que esses estados são devidos à sobreposição dos orbitais p_z nas ligações interatômicas d'_{11} , as quais são compartilhadas por quadrados e octadecágonos. Por sua vez, para a banda em $\sim 1,25$ eV, os estados são devidos à sobreposição dos orbitais p_z nas ligações d_{11} , as quais são compartilhadas por pentágonos e quadrados. Observa-se que os estados apresentam um caráter delocalizado na Fig. 76(b). Isso acontece porque para esse valor de energia, ocorre a sobreposição de bandas com pouca e alta dispersão.

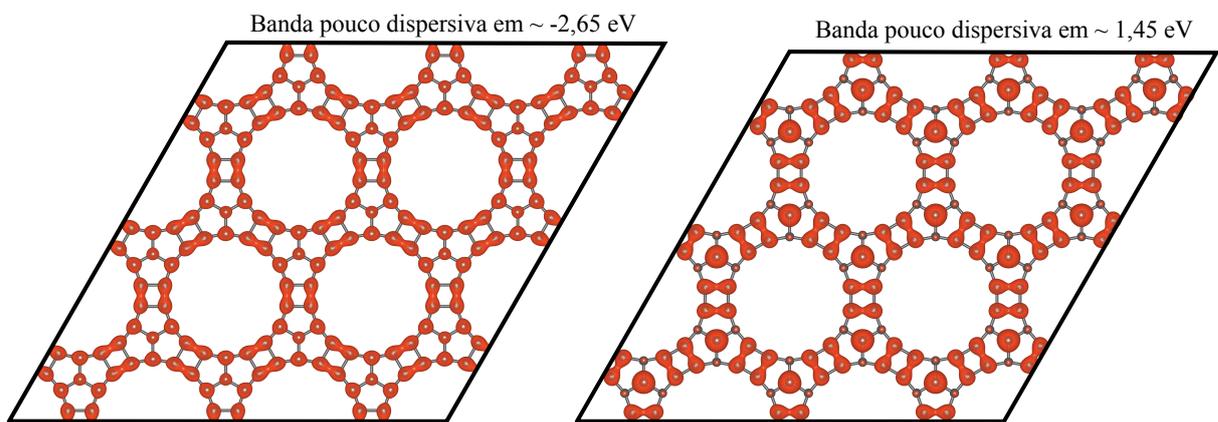


Figura 76: LDOS para as bandas pouco dispersivas em aproximadamente $-2,65$ eV e $1,25$ eV, respectivamente, no caso do σ -TPH. O *isovalue* para a superfície é $0,001 e\text{\AA}^{-3}$.

7.4 Nanotubos de Tripentafenos

De maneira semelhante à folha de grafeno, que pode ser enrolada em diferentes direções, gerando nanotubos de diferentes ângulos quirais, as monocamadas de TPHs aqui estudadas podem ser enroladas em forma de nanotubos. Os nanotubos de tripentafenos de parede

simples podem ser construídos de maneira análoga aos CNTs, uma vez que a simetria da rede cristalina desses sistemas é hexagonal. Dessa forma, as mesmas expressões dos CNTs para o ângulo quiral, número de células unitárias do sistema 2D, diâmetro e comprimento do tubo são também aplicadas para esses tubos de TPHs.

Na seção 7.3, sobre as propriedades eletrônicas dos tripentafenos, foi discutido brevemente o comportamento eletrônico esperado para os correspondentes NTs. Portanto, nesta seção são apresentadas as estruturas de bandas dos NTs dentro do método ZF aplicado às bandas de energia dos sistemas 2D obtidas via DFT, de maneira análoga ao que foi feito para os nanotubos dos sistemas 2D baseados em fulerenos (C60NTs). Foi aplicada aqui a nomenclatura (n, m) , onde os tubos com ângulo quiral $\theta = 30^\circ$ são representados pelos índices (n, n) e tubos com $\theta = 0^\circ$ são dados por $(n, 0)$.

A Fig. 77 mostra as bandas de energia para os tubos de α -TPH com tamanho n variando de 2 a 5. Observa-se que todos os tubos apresentam caráter metálico. Este comportamento é esperado, uma vez que a banda mais alta ocupada do sistema α atravessa o E_F na vizinhança do ponto Γ como ilustrado na Fig. 72(d). Dessa forma, para todos os NTs uma linha de corte passando no ponto Γ do α -TPH sempre será permitida, logo todos os tubos são metálicos porque estados com $E = E_F$ do sistema 2D serão estados permitidos para os NTs.

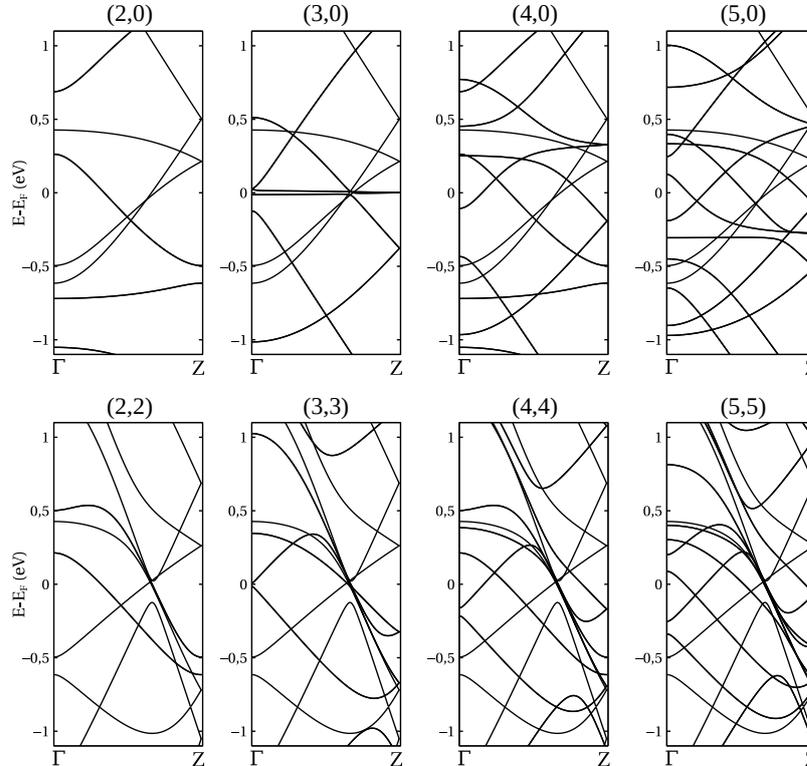


Figura 77: Estrutura de bandas para os nanotubos (n, n) e $(n, 0)$ de α -TPHs com n variando de 2 a 5 calculadas via método ZF. O nível de Fermi é denotado por E_F .

O sistema β -TPH possui cones de Dirac no E_F de maneira semelhante ao grafeno,

conforme ilustrado na Fig. 73(c). Dessa forma, espera-se que os correspondentes tubos apresentem comportamento análogo aos CNTs. Isso significa que todos os tubos com quiralidade (n, n) devem ser metálicos porque o ponto K do β -TPH pertence aos vetores permitidos desses tubos. As estruturas de bandas para os tubos (n, n) com $n = 2$ a 5 são mostradas na Fig. 78. Observa-se que todos esses tubos são de fatos metálicos com duas bandas lineares atravessando o E_F em um ponto $\vec{k} = \frac{2\pi}{3T}$. Todos os outros tubos com $n - m$ múltiplo de 3 são sempre metálicos, enquanto os $n - m$ não múltiplo de 3 são semicondutores. Para analisar esse comportamento para o caso dos tubos $(n, 0)$, na Fig. 78 são apresentadas as bandas de energia para os NTs $(3, 0)$, $(5, 0)$, $(7, 0)$ e $(9, 0)$. Observa-se que os sistemas $(3, 0)$ e $(9, 0)$ são metálicos com a banda de valência mais alta e de condução mais baixa atravessando o E_F no ponto Γ , enquanto os casos $(5, 0)$ e $(7, 0)$ são semicondutores, conforme esperado. O método ZF não considera os efeitos de curvatura, dessa forma não fornece bons resultados para tubos estreitos e, portanto, os NTs de pequeno diâmetro devem ser investigados mais profundamente. Os resultados obtidos, dentro do método ZF, confirmam que o comportamento eletrônico dos tubos da estrutura β é análogo aos tubos de grafeno.

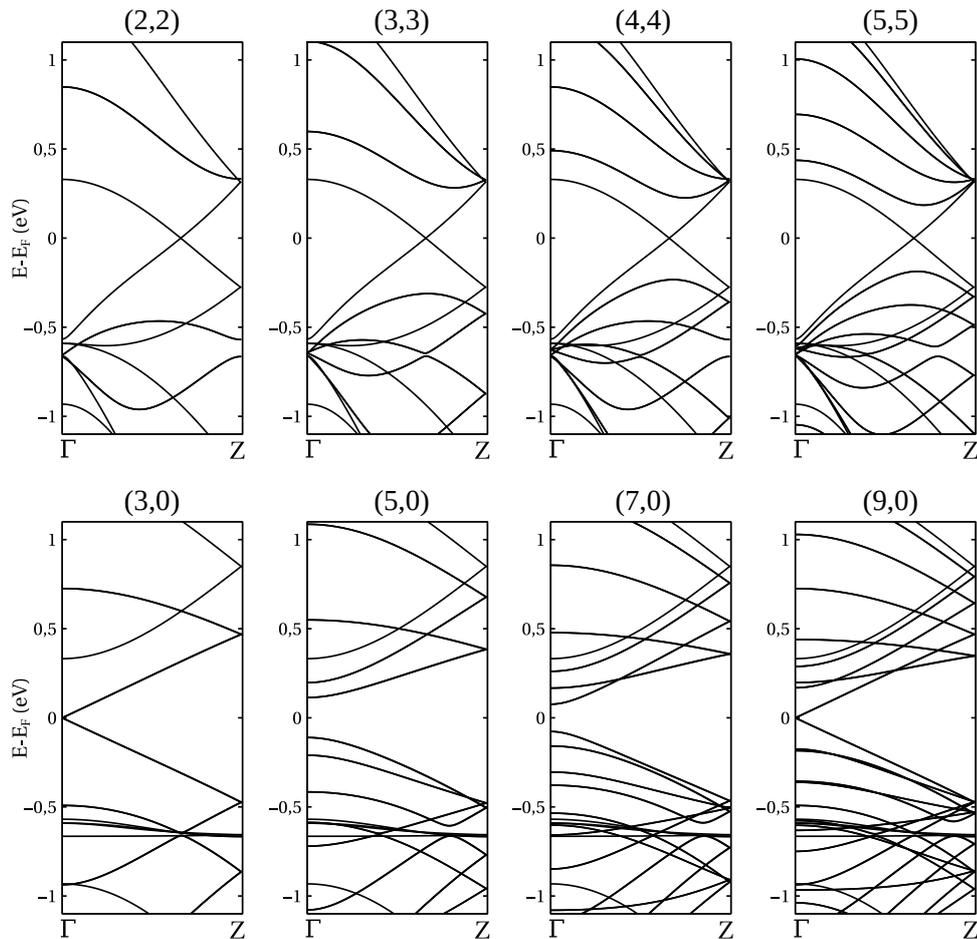


Figura 78: Estrutura de bandas para os nanotubos de β -TPHs (n, n) com n variando de 2 a 5 e $(n, 0)$ com $n = 3, 5, 7$ e 9 calculadas via método ZF.

A Fig. 79 apresenta as estruturas de bandas para os tubos do sistema σ -TPH. A estrutura σ tem um caráter metálico com duas bandas atravessando o E_F no entorno do ponto Γ , como mostrado nas Figs. 75(c,d). Esse comportamento indica que todos os tubos de σ -TPH são metálicos porque sempre têm uma linha de corte atravessando o ponto Γ da estrutura bidimensional, de maneira análoga aos tubos da estrutura α . Além disso, observa-se que em todos os NTs existe uma região de energia proibida abaixo do E_F , de maneira semelhante à correspondente estrutura 2D. Porém, é relevante realizar cálculos diretos via DFT, para verificar se esses estados são de fato não permitidos aos elétrons. Isso porque os efeitos associados à curvatura são negligenciados pelo método ZF e, portanto, os resultados obtidos para tubos mais estreitos devem ser investigados mais profundamente.

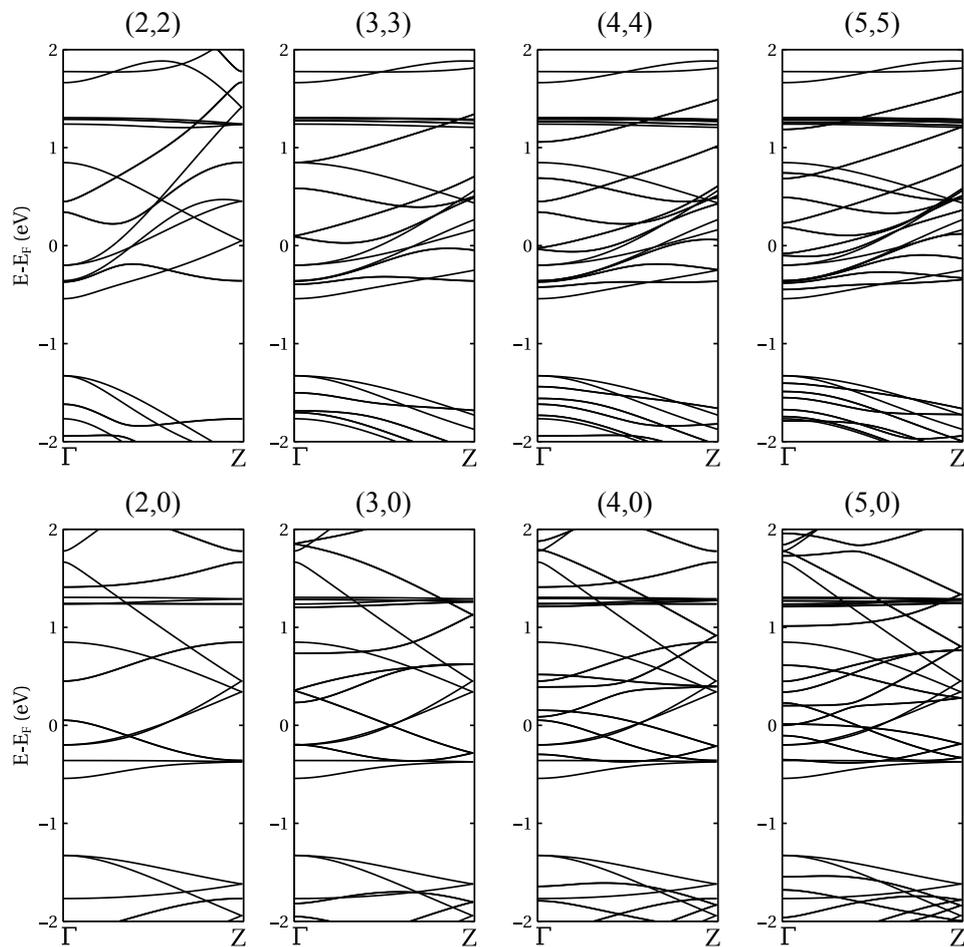


Figura 79: Estrutura de bandas para os nanotubos (n, n) e $(n, 0)$ de σ -TPHs com n variando de 2 a 5 calculadas via método ZF.

7.5 Considerações dos resultados

Neste capítulo foi apresentado um estudo de três estruturas 2D, chamadas de tripentafenos (TPHs), que foram conceitualmente obtidas por diferentes arranjos de moléculas de acepentaleno dehidrogenadas. A hibridização dos átomos e o perfil do comprimento das ligações indicam que nessas estruturas ocorre o mecanismo de ressonância. Os tripentafenos são estruturas estáveis com energias coesivas dentro da faixa de valores correspondente para algumas nanoestruturas de carbono 2D existentes. Além disso, os cálculos dos fônons mostram que esses sistemas são dinamicamente estáveis. Os TPHs apresentam largos poros distribuídos de maneira uniforme, que fazem desses sistemas potenciais candidatos na separação de determinados compostos. Todas as estruturas apresentam comportamento metálico, incluindo um sistema (β -TPH) com cones de Dirac nos vértices da BZ, que ocorre no nível de Fermi. Este comportamento metálico e a deslocalização eletrônica devido à ressonância indicam que os TPHs podem se comportar como bons condutores de elétrons e, por sua vez, como candidatos em aplicações na nanoeletrônica. Foram analisadas também as bandas de energia aproximadas dos correspondentes nanotubos através do método ZF. Todos os tubos das estruturas α - e σ -TPH apresentam comportamento metálico, enquanto os tubos do β -TPH apresentam caráter metálico e semicondutor de maneira semelhante aos nanotubos de grafeno.

8 CONCLUSÃO

Nesta tese, foram investigadas as propriedades estruturais e eletrônicas de diferentes nanotubos de carbono não convencionais usando métodos baseados na DFT. Essas estruturas referem-se a nanotubos cujas paredes tem estrutura que não são a do grafeno. Além disso, foram propostos e investigados três sistemas bidimensionais conceitualmente construídos por diferentes acoplamentos entre moléculas de acepentaleno dehidrogenadas que resultaram em estruturas com largos poros. As propriedades eletrônicas de nanotubos derivados dessas estruturas 2D foram investigadas por meio do método *zone folding*. A seguir, serão apresentadas as principais conclusões dos estudos teóricos desenvolvidos sobre os nanotubos e essas estruturas bidimensionais.

No capítulo 4 foi apresentado um estudo das propriedades eletrônicas de nanotubos aquirais que são conceitualmente construídos a partir de fragmentos de moléculas C_{60} , fragmentos estes que são atualmente obtidos por experimentos [33]. Foi demonstrado que os NTs apresentam comportamento eletrônico semelhante aos seus correspondentes sistemas 2D, ou seja, os NTs derivados da folha do tipo 1 (tipo 2) são sempre metálicos (semicondutores). Esse comportamento é independente das condições de contorno impostas pela quiralidade. Apenas um sistema (C60NT1(2, 0)) quebrou essa regra, devido aos fortes efeitos associados à alta curvatura do NT. Esses resultados também foram racionalizados em termos do método *zone folding*. Ainda foi investigada a influência de um campo elétrico transversal sobre as propriedades desses NTs. Todas as famílias de tubos sofrem deformação devido à uma transferência de carga induzida pelo perfil do potencial eletrostático. Em relação às propriedades eletrônicas, enquanto os C60NT1s mantêm o caráter metálico da folha do tipo 1, os C60NT2s sofrem uma transição de fase de semicondutor para metal para determinados valores de campo elétrico, dependendo do diâmetro. Esses resultados sugerem que o caráter semicondutor e a modulação do *gap* por meio do campo elétrico externo podem ser úteis para abrir novas oportunidades no desenvolvimento de nanodispositivos.

O estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de α -grafinos de parede dupla (α -DWGNTs) foi apresentado no capítulo 5. Verificou-se que a combinação da interação de van der Waals e a alta flexibilidade da estrutura de α -grafino promove uma deformação significativa na parede do tubo externo, enquanto a forma do tubo interno é mantida. A interação entre as camadas dos DWGNTs chega a reduzir o valor do *gap* de energia e hibridiza os estados de ambos os tubos. Como consequência, os sistemas apresentam conjuntos específicos de singularidades de *van Hove*, especialmente para os estados de fronteira, de tal modo que o VBM e o CBM possam ser ajustados para pertencer ao tubo interno ou externo

pela escolha dos SWGNTs que compõem o nanotubo de parede dupla. Essa propriedade fornece um meio de controlar as propriedades dos DWGNTs, para que possam ser usados como protótipos de dispositivos eletrônicos. Além disso, esses resultados podem fornecer uma base para futuras pesquisas experimentais e teóricas sobre estruturas coaxiais de grafino, um tópico que ainda não foi explorado na literatura.

No caso do capítulo 6, foram apresentados os resultados do colapso de nanotubos de α -grafino de parede simples com quiralidade *armchair*. A deformação foi introduzida ao longo de uma das direções ortogonais ao nanotubo para duas configurações de empilhamento (AA e AB) e, em seguida, as estruturas foram completamente relaxadas. Os dados de energia coesiva mostraram que a forma colapsada do α -SWGNT é energeticamente preferencial em relação à circular para um diâmetro ≥ 23 Å. Isso indica que a forma natural de α -SWGNTs(n, n) largos é a colapsada. As propriedades eletrônicas mostraram que os NTs colapsados sofrem uma transição de metal para semicondutor quando o diâmetro é ≥ 19 Å, independente do modo de empilhamento. Desta forma, os modos de empilhamento entre as paredes modelam o *gap*. A origem do *gap* foi explicada através do confinamento quântico e transferência de cargas devido à curvatura das bordas e às interações de vdW entre as paredes opostas. Esses resultados indicaram que os α -SWGNTs(n, n) largos, para determinados tamanhos, podem ser naturalmente classificados como semicondutores, uma vez que para $n > 5$ a forma colapsada é mais estável que a circular. Os resultados mostraram que esses NTs colapsados são bons candidatos para atuarem como protótipos de dispositivos nanoeletrônicos devido ao caráter semicondutor e modulação do *gap* de energia mediante seus modos de empilhamento. Até o momento, nenhum estudo dedicado à deformação radial e colapso dos nanotubos de grafinos tem sido reportado na literatura, deste modo esses resultados fornecem uma base para futuros estudos teóricos e experimentais.

Após o estudo dos nanotubos, foram investigadas três estruturas 2D, chamadas de tripentafenos (TPHs). Esses sistemas foram conceitualmente obtidos por diferentes arranjos de moléculas de acepentaleno dehidrogenadas. No capítulo 7 foi identificado que cada estrutura de TPH é caracterizada por um híbrido de ressonância devido à hibridização dos átomos e como revelado pelo perfil do comprimento das ligações. Os TPHs apresentam largos poros distribuídos de maneira uniforme que fazem desses sistemas potenciais candidatos na separação de gases. Todos os sistemas são metálicos, mas com características distintas, incluindo regiões de energias proibidas próximas ao nível de Fermi no caso da estrutura σ -TPH, e um sistema com um conjunto de cones Dirac no E_F (β -TPH). Os TPHs são estruturas estáveis, conforme foi mostrado por meio da energia coesiva e através das bandas de dispersão de fônons. O caráter metálico e a delocalização eletrônica, devido à ressonância, indicam que os TPHs podem se comportar como bons condutores de elétrons e, por sua vez, como potenciais candidatos em

aplicações na nanoeletrônica.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade deste trabalho, estão em vista as seguintes atividades futuras:

- Em relação ao trabalho dos NTs de α -grafino de parede dupla (α -DWGNTs):

Até o momento nenhum estudo sobre nanotubos de grafinos de parede dupla tem sido abordado na literatura. O estudo dos DWGNTs nesta tese foi restrito para o caso do α -grafino com quiralidade *zig-zag*. Deste modo, tem-se como perspectiva futura investigar as propriedades de NTs de β -, γ -grafino de parede dupla.

- Em relação ao trabalho dos α -SWGNTs(n, n) colpsados:

O trabalho sobre o colapso dos α -SWGNTs também é um tópico que ainda não foi abordado na literatura. Nesta tese o estudo foi realizado apenas para a quiralidade *armchair*, onde observou-se uma transição de fase metal-semicondutor. Deste modo, tem-se como objetivo futuro aplicar o mesmo estudo nos α -SWGNTs com quiralidade *zig-zag*.

- Em relação ao trabalho dos três sistemas 2D (TPHs):

Estudar como as propriedades eletrônicas desses sistemas podem ser modificadas quando cortadas ao longo de diferentes direções gerando as nanofitas com quiralidade do tipo *armchair* e *zig-zag*. Devido aos poros largos dos TPHs, outra perspectiva futura é estudar a filtragem de moléculas como CO , CH_4 e NH_4 . Além disso, pode-se estudar futuramente essas estruturas dopadas.

REFERÊNCIAS

- [1] TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano today*, v. 5, n. 4, p. 351–372, 2010.
- [2] TORRES, L. E. F.; ROCHE, S.; CHARLIER, J.-C. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2014.
- [3] KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- [4] MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, v. 44, n. 9, p. 1621–1623, 2006.
- [5] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- [6] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.
- [7] BETHUNE, D. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, v. 363, n. 6430, p. 605–607, 1993.
- [8] DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. [S.l.]: Imperial College Press, 2008.
- [9] WEISMAN, R. B.; BACHILO, S. M. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: an empirical katura plot. *Nano Letters*, v. 3, n. 9, p. 1235–1238, 2003.
- [10] WANG, H.-W. et al. Localized gaussian type orbital- periodic boundary condition- density functional theory study of infinite-length single-walled carbon nanotubes with various tubular diameters. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, n. 8, p. 1783–1790, 2008.
- [11] LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, v. 321, n. 18, p. 385–388, 2008.
- [12] DU, X. et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, v. 3, n. 8, p. 491–5, 2008.
- [13] BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- [14] XU, X. et al. Interfacial engineering in graphene bandgap. *Chemical Society Reviews*, v. 47, n. 9, p. 3059–3099, 2018.
- [15] PENG, X.; AHUJA, R. Symmetry breaking induced bandgap in epitaxial graphene layers on sic. *Nano Letters*, v. 8, n. 12, p. 4464–4468, 2008.

- [16] ZHANG, J. et al. Electronic and transport gaps of graphene opened by grain boundaries. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 5, p. 053713, 2012.
- [17] RAO, C. N. R.; GOPALAKRISHNAN, K.; GOVINDARAJ, A. Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements. *Nano Today*, v. 9, n. 3, p. 324–343, 2014.
- [18] FAN, X. et al. Band gap opening of graphene by doping small boron nitride domains. *Nanoscale*, v. 4, n. 6, p. 2157–2165, 2012.
- [19] MAGDA, G. Z. et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons. *Nature*, v. 514, n. 7524, p. 608–611, 2014.
- [20] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 21, p. 216803, 2006.
- [21] ZHANG, R.-S.; JIANG, J.-W. The art of designing carbon allotropes. *Frontiers of Physics*, v. 14, n. 1, p. 13401, 2019.
- [22] LUO, G. et al. Quasiparticle energies and excitonic effects of the two-dimensional carbon allotrope graphdiyne: Theory and experiment. *Physical Review B*, v. 84, n. 7, p. 075439, 2011.
- [23] MALKO, D. et al. Competition for graphene: graphynes with direction-dependent dirac cones. *Physical Review Letters*, v. 108, n. 8, p. 086804, 2012.
- [24] LI, G. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films. *Chemical Communications*, v. 46, n. 19, p. 3256–3258, 2010.
- [25] BAUGHMAN, R.; ECKHARDT, H.; KERTESZ, M. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: Layered phases containing sp² and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 11, p. 6687–6699, 1987.
- [26] JAMES, A. et al. Graphynes: indispensable nanoporous architectures in carbon flatland. *Royal Society of Chemistry*, v. 8, n. 41, p. 22998–23018, 2018.
- [27] PARI, S.; CUELLAR, A.; WONG, B. M. Structural and electronic properties of graphdiyne carbon nanotubes from large-scale dft calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 33, p. 18871–18877, 2016.
- [28] LI, G. et al. Construction of tubular molecule aggregations of graphdiyne for highly efficient field emission. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 6, p. 2611–2615, 2011.
- [29] COLUCI, V. R. et al. Families of carbon nanotubes : Graphyne-based nanotubes. *Physical Review B*, v. 68, p. 1–6, 2003.
- [30] KANG, B.; LEE, J. Y. Electronic properties of α -graphyne nanotubes. *Carbon*, v. 84, p. 246–253, 2015.
- [31] KANG, B.; MOON, J. H.; LEE, J. Y. Size dependent electronic band structures of β - and γ -graphyne nanotubes. *Royal Society of Chemistry*, v. 5, n. 98, p. 80118–80121, 2015.

- [32] PASSOS, F. I. L. et al. One- and two-dimensional carbon nanostructures based on unfolded buckyballs: An ab initio investigation of their electronic properties. *Physical Review B*, v. 95, n. 19, p. 195124, 2017.
- [33] TALYZIN, A. V. et al. Hydrogen-Driven Cage Unzipping of C₆₀ into Nano-Graphenes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 12, p. 6504–6513, 2014.
- [34] SILVA, P. V. et al. Structural and electronic properties of nanotubes constructed from fragmented fullerenes. *Carbon*, v. 147, p. 616 – 627, 2019.
- [35] SILVA, P. V. et al. Tripentaphenes: two-dimensional acepentalene-based nanocarbon allotropes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, p. 23195–23206, 2020.
- [36] HARRISON, W. A. *Electronic structure and the properties of solids*. [S.l.]: Dover Publications, 2004.
- [37] AMSHAROV, K. Y.; JANSEN, M. A C₇₈ fullerene precursor: toward the direct synthesis of higher fullerenes. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 7, p. 2931–2934, 2008.
- [38] AMSHAROV, K.; JANSEN, M. Synthesis of a higher fullerene precursor—an “unrolled” C₈₄ fullerene. *Chemical Communications*, n. 19, p. 2691–2693, 2009.
- [39] AMSHAROV, K. Rational synthesis of fullerenes. In: KAMANINA, N. V. (Ed.). *Fullerenes and Relative Materials*. Rijeka: [s.n.], 2018. cap. 2.
- [40] LUZAN, S. M.; TSYBIN, Y. O.; TALYZIN, A. V. Reaction of C₆₀ with hydrogen gas: In situ monitoring and pathways. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 23, p. 11484–11492, 2011.
- [41] OMACRSAWA, E. *Perspectives of fullerene nanotechnology*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- [42] RADUSHKEVICH, L.; LUKYANOVICH, V. á. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisic Chim*, v. 26, n. 1, p. 88–95, 1952.
- [43] ANDO, T. The electronic properties of graphene and carbon nanotubes. *NPG Asia Materials*, v. 1, n. 1, p. 17–21, 2009.
- [44] BLASE, X. et al. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 72, n. 12, p. 1878–1881, 1994.
- [45] ZÓLYOMI, V.; KÜRTI, J. First-principles calculations for the electronic band structures of small diameter single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, v. 70, n. 8, p. 085403, 2004.
- [46] KAMAL, C.; CHAKRABARTI, A. Comparison of electronic and geometric structures of nanotubes with subnanometer diameters: A density functional theory study. *Physical Review B*, v. 76, n. 7, p. 075113, 2007.
- [47] CHARLIER, J. C.; BLASE, X.; ROCHE, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, v. 79, n. 2, p. 677–732, 2007.

- [48] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [49] PARTOENS, B.; PEETERS, F. From graphene to graphite: Electronic structure around the k point. *Physical Review B*, v. 74, n. 7, p. 075404, 2006.
- [50] ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *nature*, v. 438, n. 7065, p. 201–204, 2005.
- [51] Castro Neto, A. H. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, v. 81, n. 1, p. 109–162, 2009.
- [52] BALABAN, A. T.; VOLLHARDT, K. P. C. Heliphenes and related structures. *The Open Organic Chemistry Journal*, v. 5, n. 1, 2011.
- [53] ZHANG, S. et al. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- [54] de Vasconcelos, F. M. et al. Electronic and structural properties of tetragraphenes. *Carbon*, v. 167, p. 403 – 413, 2020.
- [55] MATSUOKA, R. et al. Crystalline graphdiyne nanosheets produced at a gas/liquid or liquid/liquid interface. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 8, p. 3145–3152, 2017.
- [56] DU, Q.-S. et al. A new type of two-dimensional carbon crystal prepared from 1, 3, 5-trihydroxybenzene. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 1–11, 2017.
- [57] BIERI, M. et al. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. *Chemical Communications*, n. 45, p. 6919–6921, 2009.
- [58] SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order- N materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 2745, n. 14, p. 2745–2779, 2002.
- [59] NARITA, N. et al. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Physical Review B*, v. 58, n. 16, p. 11009–11014, 1998.
- [60] KANG, J. et al. Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 42, p. 20466–20470, 2011.
- [61] RUIZ-PUIGDOLLERS, A.; GAMALLO, P. Dft study of the role of n-and b-doping on structural, elastic and electronic properties of α -, β -and γ -graphyne. *Carbon*, v. 114, p. 301–310, 2017.
- [62] YUE, Q. et al. Magnetic and electronic properties of α -graphyne nanoribbons. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 24, p. 244702, 2012.
- [63] LONG, M. et al. Electronic structure and carrier mobility in graphdiyne sheet and nanoribbons: theoretical predictions. *ACS nano*, v. 5, n. 4, p. 2593–2600, 2011.
- [64] SZABO, A.; NEIL, S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.

- [65] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- [66] JONES, R. O.; GUNNARSSON, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, v. 61, n. 3, p. 689–746, 1989.
- [67] LIEB, E. H. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules. *Reviews of Modern Physics*, v. 53, n. 4, p. 603–641, 1981.
- [68] HOHENBERG, R.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, n. 5, p. 864–871, 1964.
- [69] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133–1138, 1965.
- [70] VIANNA J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- [71] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.
- [72] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- [73] LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. i. analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Physical Review B*, v. 21, n. 12, p. 5469, 1980.
- [74] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8800–8802, 1986.
- [75] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous gas. *Physical Review B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.
- [76] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- [77] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, v. 38, n. 18, p. 3865–3868, 1996.
- [78] PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, v. 116, n. 2, p. 287–294, 1959.
- [79] ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. *Physical Review B*, v. 18, p. 5449–5472, 1978.
- [80] HAMANN, D.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, v. 43, n. 20, p. 1494–1497, 1979.
- [81] KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 13, n. 20, p. 189–194, 1980.

- [82] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, v. 43, n. 3, p. 189–194, 1991.
- [83] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious Form for Model Pseudopotential. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 20, p. 1425–1428, 1982.
- [84] JUNQUERA, J. et al. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, v. 64, p. 235111, 2001.
- [85] PACK, J. D.; MONKHORST, H. J. "Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply. *Physical Review B*, v. 16, n. 4, p. 1748–1749, 1977.
- [86] SANCHEZ-VALENCIA, J. R. et al. Controlled synthesis of single-chirality carbon nanotubes. *Nature*, v. 512, n. 1, p. 61–64, 2014.
- [87] LIU, B. et al. Chirality-Controlled Synthesis and Applications of Single-Wall Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, v. 11, n. 1, p. 31–53, 2017.
- [88] DRESSELHAUS, M. S. et al. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 362, n. 1823, p. 2065–2098, 2004.
- [89] CHEN, C. et al. Electric field induced orientation-selective unzipping of zigzag carbon nanotubes upon oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, n. 17, p. 6431–6436, 2013.
- [90] SHTOGUN, Y. V.; WOODS, L. M. Electronic Structure Modulations of Radially Deformed Single Wall Carbon Nanotubes under Transverse External Electric Fields. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 12, p. 4792–4796, 2009.
- [91] CHEN, C.-W.; LEE, M.-H.; CLARK, S. J. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field. *Nanotechnology*, v. 15, n. 12, p. 1837–1843, 2004.
- [92] BESERRA, D. J. P. et al. Naphthylene- γ : 1d and 2d carbon allotropes based on the fusion of phenyl-and naphthyl-like groups. *Physical Review Materials*, v. 4, n. 8, p. 084003, 2020.
- [93] WANG, Y. et al. Tunable deformation and electronic properties of single-walled ZnO nanotubes under a transverse electric field. *Journal of Applied Physics*, v. 073704, n. 2012, p. 4–9, 2012.
- [94] BAI, L. et al. Electric-field-induced spontaneous magnetization and phase transitions in zigzag boron nitride nanotubes. *Scientific Reports*, v. 5, p. 12416, 2015.
- [95] SHI, W.; WU, S.; WANG, Z. Tuning the electronic properties of single-walled SiC nanotubes by external electric field. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 81, p. 192–195, 2016.
- [96] KAPLAN, I. G. *Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006.
- [97] GRIMME, S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006.

- [98] PARAC, M. et al. A theoretical investigation of the geometries and binding energies of molecular tweezer and clip host-guest systems. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 1, n. 6, p. 1110–1118, 2005.
- [99] NGUYEN, C. V.; IYASOV, V. V.; NGUYEN, H. N. Tuning the electronic properties of armchair graphene nanoribbons by strain engineering. *Physica Scripta*, v. 90, n. 1, p. 015802, 2014.
- [100] NGUYEN, C. V.; HIEU, N. N.; NGUYEN, D. T. Dispersion-corrected density functional theory investigations of structural and electronic properties of bulk mos 2: Effect of uniaxial strain. *Nanoscale research letters*, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2015.
- [101] HASEGAWA, M.; NISHIDATE, K.; YOSHIMOTO, N. Collapsed armchair single-walled carbon nanotubes as an analog of closed-edged bilayer graphene nanoribbons. *Physical Review B*, v. 92, n. 24, p. 245429, 2015.
- [102] LEENAERTS, O.; PARTOENS, B.; PEETERS, F. Tunable double dirac cone spectrum in bilayer α -graphyne. *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 1, p. 013105, 2013.
- [103] MAJIDI, R.; RABCZUK, T. Tailoring the band gap of alpha 2-graphyne through functionalization with carbene groups: a density functional theory study. *CHEMICAL PAPERS*, 2020.
- [104] SHAMS, M.; REISI-VANANI, A. Potassium decorated γ -graphyne as hydrogen storage medium: Structural and electronic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 10, p. 4907–4918, 2019.
- [105] BASKIN, Y.; MEYER, L. Lattice constants of graphite at low temperatures. *Physical Review*, v. 100, p. 544–544, 1955.
- [106] de Sousa, J. et al. Torsional “superplasticity” of graphyne nanotubes. *Carbon*, v. 96, p. 14–19, 2016.
- [107] WERNER, H.; ADLER, T.; MANBY, F. Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies—some procedures with reduced errors. *The Journal of Chemical Physics*, v. 126, p. 164102, 2007.
- [108] SILVA, C. A. B. et al. Electronic transport in biphenyl single-molecule junctions with carbon nanotubes electrodes: The role of molecular conformation and chirality. *Physical Review B*, v. 82, p. 085402, 2010.
- [109] YANG, J. et al. Effect of different substitution position on the switching behavior in single-molecule device with carbon nanotube electrodes. *Chemical Physics*, v. 500, p. 74–79, 2018.
- [110] IMPELLIZZERI, A.; BRIDDON, P.; EWELS, C. Stacking-and chirality-dependent collapse of single-walled carbon nanotubes: A large-scale density-functional study. *Physical Review B*, v. 100, n. 11, p. 115410, 2019.
- [111] HE, M. et al. Precise determination of the threshold diameter for a single-walled carbon nanotube to collapse. *ACS Nano*, v. 8, n. 9, p. 9657–9663, 2014.

- [112] SALVETAT, J.-P. et al. Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Physical Review Letters*, v. 82, p. 944–947, 1999.
- [113] YAKOBSON, B. et al. High strain rate fracture and c-chain unraveling in carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, v. 8, n. 4, p. 341–348, 1997.
- [114] JAGANNATHAM, M. et al. Tensile properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review. *Carbon*, v. 160, p. 14–44, 2020.
- [115] LI, C.; CHOU, T.-W. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in transverse directions. *Physical Review B*, v. 69, n. 7, p. 073401, 2004.
- [116] TOMBLER, T. W. et al. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation. *Nature*, v. 405, n. 6788, p. 769–772, 2000.
- [117] GÓMEZ-NAVARRO, C.; SÁENZ, J. J.; GÓMEZ-HERRERO, J. Conductance oscillations in squashed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 96, p. 076803, 2006.
- [118] BARBOZA, A. et al. Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Physical Review Letters*, v. 100, n. 25, p. 256804, 2008.
- [119] MEHREZ, H. et al. Analysis of band-gap formation in squashed armchair carbon nanotubes. *Physical Review B*, v. 71, n. 15, p. 155421, 2005.
- [120] MAITI, A.; SVIZHENKO, A.; ANANTRAM, M. Electronic transport through carbon nanotubes: Effects of structural deformation and tube chirality. *Physical Review Letters*, v. 88, n. 12, p. 126805, 2002.
- [121] VENKATESWARAN, U. et al. Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure. *Physical Review B*, v. 59, n. 16, p. 10928–10934, 1999.
- [122] SAN-MIGUEL, A. Nanomaterials under high-pressure. *Chemical Society Reviews*, v. 35, n. 10, p. 876–889, 2006.
- [123] YANG, X. et al. Single-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure studied by first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 73, n. 23, p. 235403, 2006.
- [124] HASEGAWA, M.; NISHIDATE, K. Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Physical Review B*, v. 74, n. 11, p. 115401, 2006.
- [125] TORRES-DIAS, A. C. et al. From mesoscale to nanoscale mechanics in single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 123, p. 145–150, 2017.
- [126] CAPAZ, R. B. et al. Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, v. 241, n. 14, p. 3352–3359, 2004.
- [127] HASEGAWA, M.; NISHIDATE, K. Electronic structure of a collapsed armchair single-walled carbon nanotube. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, v. 7, p. 541–545, 2009.
- [128] PETERS, M. et al. Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure. *Physical Review B*, v. 61, n. 9, p. 5939–5944.

- [129] LU, J.-Q. et al. Metal-to-semiconductor transition in squashed armchair carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 15, p. 156601, 2003.
- [130] TOGO, A.; TANAKA, I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, v. 108, p. 1–5, 2015.
- [131] ENKOVAARA, J. e. et al. Electronic structure calculations with gpaw: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 25, p. 253202, 2010.
- [132] LU, H.; LI, S.-D. Two-dimensional carbon allotropes from graphene to graphyne. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 23, p. 3677–3680, 2013.
- [133] ZHAO, C.-X. et al. C-57 carbon: A two-dimensional metallic carbon allotrope with pentagonal and heptagonal rings. *Computational Materials Science*, v. 160, p. 115–119, 2019.
- [134] ZENG, T. et al. Acepentylene membrane sheet: A metallic two-dimensional carbon allotrope with high carrier mobility for lithium ion battery anodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 11, p. 5999–6011, 2020.
- [135] XU, X. et al. Thd-graphene used for a selective gas detector. *Materials Chemistry and Physics*, v. 200, p. 50–56, 2017.
- [136] KANG, J.; WEI, Z.; LI, J. Graphyne and its family: recent theoretical advances. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 3, p. 2692–2706, 2018.
- [137] PAZ, M. L. Á. et al. Naphthylenes: 1d and 2d carbon allotropes based on naphthyl units. *Carbon*, v. 153, p. 792–803, 2019.
- [138] GRUEN, D.; SHENDEROVA, O.; VUL', A. *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. [S.l.]: Springer Netherlands, 2005.
- [139] HERNDON, W. C. Structure-resonance theory. a review of applications to π -hydrocarbon systems. *Israel Journal of Chemistry*, v. 20, n. 3-4, p. 270–275, 1980.
- [140] ZENG, L. et al. A new metallic π -conjugated carbon sheet used for the cathode of li-s batteries. *Royal Society of Chemistry*, v. 9, n. 1, p. 92–98, 2019.

APÊNDICE A - PUBLICAÇÕES

1.0) Artigos publicados

- P. V. Silva, A. Saraiva-Souza, D. W. Maia, F. M. Souza, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. High efficiency spin-valve and spin-filter in a doped rhombic graphene quantum dot device. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 451, p. 532–539, 2018.
- P. V. Silva, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. Structural and electronic properties of nanotubes constructed from fragmented fullerenes. *Carbon*, v. 147, p. 616-627, 2019.
- P. V. Silva, M. Fadel, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. Tripentaphenes: two-dimensional acepentallene-based nanocarbon allotropes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 22, p. 23195-23206, 2020.

2.0) Artigos em preparação

- P. V. Silva, A. L. Aguiar, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. Structural and electronic properties of double-walled α -graphyne nanotubes.
- P. V. Silva, A. G. Souza Filho, V. Meunier, E. C. Girão. Structural and electronic properties of collapsed armchair single-walled α -graphyne nanotubes;
- P. V. Silva, E. C. Girão. Electronic and magnetic properties of tripentaphenes nanoribbons;
- P. V. Silva, E. C. Girão. Turning the carrier mobility and electronic structure of graphene nanoribbons by the strategical insertion of Stone-Wales defects.



Figura 80: O artigo *Structural and electronic properties of nanotubes constructed from fragmented fullerenes* foi capa do jornal *Carbon* para o volume 147.