



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

RAMON SAMPAIO FERREIRA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE
NANOESTRUTURAS DE CARBONO 1D E 2D SOB ALTAS PRESSÕES**

**FORTALEZA
2023**

RAMON SAMPAIO FERREIRA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE
NANOESTRUTURAS DE CARBONO 1D E 2D SOB ALTAS PRESSÕES

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. Antônio Gomes de Souza Filho.

Coorientador: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar.

FORTALEZA
2023

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

F443p Ferreira, Ramon Sampaio.
Propriedades Eletrônicas, Estruturais e Vibracionais de Nanoestruturas de Carbono 1D e 2D Sob Altas Pressões / Ramon Sampaio Ferreira. – 2023.
150 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2023.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.
Coorientação: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar.

1. Teoria do funcional da densidade. 2. Dinâmica molecular. 3. Carbinas. 4. Nanotubos de carbono. 5. Grafeno. I. Título.

CDD 530

RAMON SAMPAIO FERREIRA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ESTRUTURAIS E VIBRACIONAIS DE
NANOESTRUTURAS DE CARBONO 1D E 2D SOB ALTAS PRESSÕES

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 27 de fevereiro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar (Coorientador)
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

Prof. Dr. Ivana Zanella da Silva
Universidade Franciscana (UFN)

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

Prof. Dr. Alfonso Henrique San-Miguel Fuster
Université Claude Bernard Lyon 1 (UCBL)

AGRADECIMENTOS

Meu mais profundo agradecimento vai para o Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, meu orientador, por seu tempo e esforço nesses últimos quatro anos. Ele não apenas me forneceu oportunidades inestimáveis, mas também me deu liberdade de explorar vários projetos sem objeções. Seu vasto conhecimento e riqueza de experiência me inspiraram ao longo da minha pesquisa e meu desenvolvimento como pesquisador.

Sou profundamente grato ao meu coorientador, Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar, por seu apoio e orientação ao longo desses nove anos de nossa colaboração. Sua paciente orientação, encorajamento e conselhos foram inestimáveis para mim. Ele foi minha principal fonte de respostas para questões científicas e não científicas. Considero-me incrivelmente afortunado por ter tido a oportunidade de trabalhar com professores tão dedicados e solidários como o Prof. Acrísio e o Prof. Gomes

Meus sinceros agradecimentos também vão para o Prof. Dr. Alfonso San-Miguel por me acolher em sua equipe na *Université Claude Bernard Lyon 1* durante minha estada em Lyon. Seus comentários perspicazes e esclarecedores durante nossas reuniões foram uma fonte de inspiração e forneceram a motivação necessária para a condução da minha pesquisa durante esse período. Também gostaria de expressar meu agradecimento ao Prof. Dr. Tristan Albaret pela colaboração que desenvolvemos nesse período em Lyon. Seu conhecimento no estudo computacional de sólidos cristalinos foram essenciais para o desenvolvimento da minha pesquisa, e sou grato pela oportunidade de ter aprendido com ele.

Devo expressar minha gratidão à Maisa Campêlo, por seu amor, apoio e encorajamento contínuos. Sua presença ao meu lado durante minhas dores e alegrias foi essencial para evitar os desvios que se apresentaram. Ela é minha companheira em todos os sentidos da palavra e sou eternamente grato por seu amor e apoio. Obrigado por ser minha rocha e minha melhor amiga. Além da minha gratidão, deixo à ela o meu amor.

Sou verdadeiramente grato aos amigos que Lyon me presenteou: Benoît Mathoul, Joël Kamga, Laura Hippolyte, Mai Nguyen-Them, Mélanie Lam Van Ba, Richard Compain e Stephane Ndogna. Vocês foram importantes para que eu pudesse ser capaz de suportar as saudades de casa e não me deixar abater nos momentos de solidão. Não posso expressar gratidão suficiente pela presença de vocês em minha vida. *Merci les gars, d'être toujours là pour moi !*

Gostaria de agradecer aos amigos da Universidade Federal do Ceará (UFC) que fizeram parte da minha estada em Fortaleza. Eles forneceram um valioso apoio e discussões sobre a pesquisa, além de serem companheiros fiéis durante os momentos de fuga do ambiente acadêmico, quando este se apresentava aflitivo. Entre eles, Daniel Brito, Lucas Miranda e Cleiton Estevão. Obrigado a todos por serem verdadeiros amigos.

Gostaria de estender meu sincero agradecimento aos dedicados funcionários da

UFC, especialmente à equipe da secretaria, à equipe de limpeza e aos professores por suas inestimáveis contribuições para a conclusão desta tese. Seus esforços incansáveis na boa formação dos discentes e em manter um ambiente funcional durante meu tempo na UFC foram cruciais para moldar minha pesquisa. A sua dedicação e compromisso com a comunidade acadêmica tornaram esta tese possível. Agradeço-lhes de todo o coração por seu apoio e trabalho árduo.

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus amigos fora da academia, que me deram apoio e encorajamento inestimáveis ao longo da jornada de conclusão desta tese. Seu apoio inabalável e disposição para ouvir minhas ideias e preocupações foram uma fonte constante de motivação para mim. Principalmente, Aderson Marques, Amadeu Bruno, Henrique Bringel e João Gabriel. Obrigado por serem amigos tão maravilhosos.

Devo expressar minha gratidão às agências de fomento CAPES e CNPq, e ao projeto CAPES-COFECUB pelo auxílio financeiro. Agradeço também aos parques computacionais CENAPAD-SP, CENAPAD-UFC, LSCC-UFPI e Raptor-UCBL pelo suporte computacional.

Por último, mas não menos importante, gostaria de expressar minha mais profunda gratidão à minha família por seu amor e apoio incondicionais durante a jornada de conclusão desta tese. Aos meus pais, seus sacrifícios, amor e apoio me permitiram continuar meus estudos e concluir esta tese. Gostaria de agradecer especialmente ao meu irmão, por seu incentivo constante e por sempre estar disponível para ouvir minhas ideias e preocupações. Por sempre ser meu modelo e por me mostrar a importância do trabalho duro e da determinação. Também estendo meus agradecimento às minhas irmãs. Meus primos, Lineardo Melo e Délia Melo, por seu apoio e incentivo e sempre disponíveis para ajudar, sua amizade, amor, crença em mim e apoio foram uma parte vital da minha jornada. Eu não poderia ter feito isso sem o amor e o apoio da minha família. Obrigado por estar ao meu lado em cada passo do caminho.

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

Il faut être toujours ivre. Tout est là : c'est l'unique question. Pour ne pas sentir l'horrible fardeau du Temps qui brise vos épaules et vous penche vers la terre, il faut vous enivrer sans trêve. Mais de quoi ? De vin, de poésie ou de vertu, à votre guise. Mais enivrez-vous. Et si quelquefois, sur les marches d'un palais, sur l'herbe verte d'un fossé, dans la solitude morne de votre chambre, vous vous réveillez, l'ivresse déjà diminuée ou disparue, demandez au vent, à la vague, à l'étoile, à l'oiseau, à l'horloge, à tout ce qui fuit, à tout ce qui gémit, à tout ce qui roule, à tout ce qui chante, à tout ce qui parle, demandez quelle heure il est ; et le vent, la vague, l'étoile, l'oiseau, l'horloge, vous répondront : «Il est l'heure de s'enivrer ! Pour n'être pas les esclaves martyrisés du Temps, enivrez-vous sans cesse ! De vin, de poésie ou de vertu, à votre guise» (BAUDELAIRE, 1869, p. 63).

RESUMO

O escopo principal desta tese consiste no estudo de sistemas híbridos de carbono nanoestruturados. Por híbrido entende-se o confinamento de átomos e moléculas em nanotubos de carbono e grafeno bicamada. No primeiro trabalho foram investigados feixes de nanotubos de carbono cujos nanotubos estão preenchidos com cadeias lineares de carbono (carbinas). Realizamos uma investigação em condições extremas de pressão que se propôs a estudá-los no que se refere a sua resistência mecânica e suas transformações físico-químicas. A teoria do funcional da densidade junto com a dinâmica molecular foram as ferramentas utilizadas para desenvolver este estudo que revelou a estabilidade de novas ligações sp^3 promovidas entre as carbinas e a superfície interna dos nanotubos, bem como entre as superfícies externas dos nanotubos adjacentes, ligações essas promovidas na região plana dos nanotubos e que diferem das ligações mais convencionais na região curva de nanotubos colapsados. Um segundo trabalho, utilizando também a teoria do funcional da densidade em conjunto com a dinâmica molecular, investigamos as propriedades vibracionais de carbinas confinadas no interior de nanotubos de carbono, os resultados permitiram avançar no entendimento de resultados experimentais de espectroscopia Raman como a ocorrência do *redshift* nas frequências das cadeias confinadas após o colapso dos nanotubos influenciados por altas pressões. Os resultados de dinâmica molecular auxiliaram no papel importante de lançar luz sobre os mecanismos originários do processo de coalescência das cadeias induzido por pressão. Ainda nos sistemas consistindo de nanotubos, investigamos o comportamento espectral da ressonância de moléculas de quatertiofenos inseridas no interior de nanotubos em função da pressão. A teoria do funcional da densidade foi a ferramenta escolhida para esta investigação, onde foi possível entender o comportamento de piezo-ressonância no espectro Raman do quatertiofeno associado ao colapso da secção transversal induzido por pressão dos nanotubos de carbono.

No último trabalho, utilizamos a teoria do funcional da densidade para investigar sistemas híbridos baseados em grafeno bicamada intercalado com metais alcalinos Li e K. Essa investigação teve como objetivo entender a possibilidade do surgimento de novas ligações covalentes, induzidas por *strain* uniaxial ou pressão hidrostática, entre as próprias camadas, mais ainda, verificamos que essas novas ligações não apresentaram estabilidade na ausência de *strain*, porém, a presença de um meio transmissor de pressão indica um possível agente importante para tornar estáveis as ligações entre as camadas. Em adição, os resultados sugerem que essas estruturas possam ser candidatos a materiais supercondutores.

Palavras-chave: teoria do funcional da densidade; dinâmica molecular; carbinas; nanotubos de carbono; grafeno.

ABSTRACT

The main scope of this thesis is the study of nanostructured carbon hybrid systems. Hybrid means the confinement of atoms and molecules in carbon nanotubes and bilayer graphene. In the first work, bundles of carbon nanotubes were investigated, whose nanotubes are filled with linear carbon chains (carbynes). We carried out an investigation under extreme pressure conditions that aimed to study them in terms of their mechanical resistance and their physical-chemical transformations. The density functional theory together with molecular dynamics were the tools used to develop this study, which revealed the stability of new sp^3 bonds promoted between carbynes and the inner surface of nanotubes, as well as between the external surfaces of adjacent nanotubes, bonds promoted in the flat region of nanotubes and which differ from the more conventional bonds in the curved region of collapsed nanotubes. In a second work, also using the density functional theory together with molecular dynamics, we investigated the vibrational properties of carbynes confined inside carbon nanotubes, the results allowed advance in the understanding of experimental results of Raman spectroscopy such as the occurrence of the redshift on the frequencies of the confined chains after the collapse of nanotubes influenced by high pressures. The molecular dynamics results played an important role in shedding light on the mechanisms originating from the pressure-induced chain coalescence process. Still, in systems consisting of nanotubes, we investigated the spectral behavior of the resonance of quaterthiophene molecules inserted inside nanotubes as a function of pressure. Density functional theory was the chosen tool for this investigation, where it was possible to understand the piezo-resonance behavior in the Raman spectrum of quaterthiophene associated with the pressure-induced cross-sectional collapse of carbon nanotubes

In the last work, we used the density functional theory to investigate hybrid systems based on bilayer graphene intercalated with Li and K alkali metals. This investigation aimed to understand the possibility of the emergence of new covalent bonds, induced by uniaxial strain or hydrostatic pressure, between the layers themselves, moreover, we found that these new bonds did not show stability in the absence of strain, however, the presence of a pressure transmitting medium indicates a possible important agent for making the chemical bonds between the layers stable. In addition, the results suggest that these structures could be candidates for superconducting materials.

Keywords: density functional theory; molecular dynamics; carbynes; carbon nanotubes; graphene.

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1 – Representação dos orbitais s e p e as suas respectivas hibridizações (a) sp, (b) sp^2 e (c) sp^3. Adaptado da referência [29].</p>	23
<p>Figura 2 – Representação dos tipos de cadeias lineares de carbono com respeito a sua distribuição de ligações entre os átomos de carbono e as respectivas células unitárias de dimensão a. (a) Poliínica com ligações triplas (1,24 Å) e simples (1,38 Å) intercaladas e (b) cumulênica com ligações exclusivamente duplas (1,28 Å) [5]. (c) Superfície de energia potencial de uma cadeia linear de carbono infinita em função do BLA, mostrando a ocorrência de distorção de Peierls e a estabilização das duas configurações do tipo poliínicas equivalentes. Adaptado da referência [46].</p>	24
<p>Figura 3 – (a) Imagem de microscópio de íons de cadeias de carbono a uma tensão de 590 V. Os pontos brilhantes correspondem aos átomos da borda das cadeias de carbono produzidas durante um tratamento de campo intenso. (b) Efeito do número de átomos na resistência a tensão mecânica das carbinas onde observa-se um valor de 12,35 nN (393 GPa). Adaptado da referência [39]. . .</p>	25
<p>Figura 4 – Calor específico para as cadeias poliínicas, cumulênicas e nanotubos de carbono (5,5). Adaptado da referência [49].</p>	26
<p>Figura 5 – Valor do BLA de cadeias poliínicas calculadas usando diferentes funcionais em função de $1/N$, onde N é número de átomos de carbono. Adaptado da referência [53].</p>	26
<p>Figura 6 – Curva do potencial interatômico (em azul). A curva vermelha tracejada é o potencial quadrático obtido através da aproximação harmônica. A região preenchida representa a região de temperatura finita T onde um átomo pode oscilar em torno da região de equilíbrio ($[x_{mín}, x_{máx}]$) e nota-se que em baixas temperaturas o potencial pode ser aproximado por uma função quadrática. . .</p>	28
<p>Figura 7 – Cadeia linear de base monoatômica. Cada átomo possui massa m, constante de mola κ_2 e constante de rede a.</p>	29

Figura 8 – Relação de dispersão de fônons para uma cadeia linear monoatômica. A dispersão da frequência está descrita dentro da 1ª Zona de Brillouin que vai de $k = -\frac{\pi}{a}$ até $k = \frac{\pi}{a}$	30
Figura 9 – Cadeia linear de base diatômica. Cada átomo possui massa m , e constantes de mola κ_1, κ_3 . O parâmetro de rede a	30
Figura 10 – Relação de dispersão de fônons para uma cadeia linear diatômica com ligações simples e triplas. O ramo inferior (curva em azul) é chamado de ramo acústico e é idêntico ao ramo presente na dispersão da cadeia monoatômica. O ramo superior (curva em vermelho) é chamado de ramo óptico. A dispersão está contida dentro da 1ª Zona de Brillouin que vai de $k = -\frac{\pi}{a}$ até $k = \frac{\pi}{a}$	32
Figura 11 – (a) Extrapolação do <i>gap</i> eletrônico para cadeias poliínicas saturadas com átomos de H, na forma $H-(C\equiv C)_m-H$ ($m = 1$ até 72). (b) Relação do <i>gap</i> eletrônico em função do número de repetições da célula unitária da cadeia poliínica e a lei de potência obtida do <i>plot</i> (dentro do gráfico: representação das cadeias poliínicas com diferentes tamanhos). (c) Gráfico da convergência do máximo da absorção das cadeias poliínicas de acordo com a equação dentro do gráfico. Adaptado das referências [52, 61, 62].	33
Figura 12 – Representação de uma cadeia linear de átomos com constante de rede a sob a influência de um potencial periódico (curvas em cinza). Em cada átomo existe apenas um único orbital $ n\rangle$	35
Figura 13 – Dispersão das bandas de energia eletrônica calculada via modelo <i>tight binding</i> . A curva em azul mostra a relação de dispersão para a cadeia monoatômica e as curvas em vermelho representam a dispersão para a cadeia diatômica evidenciando o surgimento de um <i>gap</i> eletrônico no valor de $E_g = \left[(\epsilon^\alpha - \epsilon^\beta)^2 + 8\gamma^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ em $k = \pm \frac{\pi}{2a}$	38

Figura 14	–Imagens via microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês: <i>transmission electron microscopy</i>) de uma cadeia de carbono no interior de um (a) nanotubo de carbono de parede dupla e (b) uma mudança no diâmetro do nanotubo via interação com a cadeia. Imagens via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês: <i>high resolution transmission electron microscopy</i>) da visão (c) lateral (d) e transversal de um nanotubo de carbono de múltiplas paredes com uma cadeia confinada em seu interior. Visão da seção (e) transversal e (f) lateral de uma cadeia de carbono confinada em um nanotubo de parede simples (a cor dos átomos foi mudada para facilitar a visualização). Adaptado das referências [4, 79, 80].	39
Figura 15	–(a) Imagens via microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono de múltiplas paredes e (b) parede única, observados por Iijima. Adaptado das referências [24, 25].	40
Figura 16	–Representação dos parâmetros essenciais para a construção de um nanotubo de carbono mapeados na folha de grafeno. Os hexágonos em cinzas representam os nanotubos que apresentam um comportamento eletrônico metálico, enquanto os hexágonos em brancos são os nanotubos semicondutores.	41
Figura 17	–(a) Módulo de Young em função do raio do nanotubo de carbono mostrando a redução do módulo com o aumento do diâmetro do nanotubo. (b) Módulo de <i>bulk</i> em função do raio do nanotubo comparado com cálculos de dinâmica molecular. Adaptado da referência [100].	42
Figura 18	–(a) Dispersão de fônons dos nanotubos (9,9) e (15,0) utilizando o método da matriz de constantes de força. (b) Espectro Raman de um nanotubo de carbono de parede única com a representação de uma célula unitária de um nanotubo <i>armchair</i> (4,4) e os autovetores dos modos de vibrações. Adaptado das referências [100, 103, 104].	43
Figura 19	–Estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos (a) (5,5) e sua respectiva (b) projeção 2D. Estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos (c) (8,0) e sua respectiva (d) projeção 2D. Dispersão calculada através do método <i>tight binding</i> implementado no pacote <i>Mathematica</i> [108]. Os parâmetros utilizados no cálculo foram: $\epsilon = 0,0$ eV, $\gamma = -3,0$ eV e $s = 0,0$ eV.	45

Figura 20 –(a) Representação da rede do grafeno com os respectivos vetores de rede e célula unitária. As cores diferentes dos átomos servem como um auxílio para identificar a base do grafeno e mostrar que do ponto de vista cristalográfico eles são diferentes. (b) Imagem da primeira observação do grafeno por Novoselov e Geim. (c) Imagem obtida via microscopia de transmissão por Stolyarova <i>et al.</i> . Adaptado das referências [14, 114].	46
Figura 21 –Resposta elástica dos experimentos realizados por Lee <i>et al.</i> onde se observa o valor aproximado de 1,1 TPa para o módulo de Young. Adaptado da referência [48].	46
Figura 22 –(a) Dispersão de energias para os elétrons π calculada através do método <i>tight binding</i> implementado no pacote <i>pybinding</i> [124]. (b) 1ª Zona de Brillouin do grafeno com o caminho de alta simetria utilizado no cálculo de estrutura eletrônica. (c) Representação tridimensional da dispersão de energia para os elétrons π . Os parâmetros utilizados no cálculo foram: $\epsilon = 0,0$ eV, $\gamma = -2,8$ eV e $s = 0,0$ eV.	47
Figura 23 –(a) Fluxograma do ciclo de autoconsistência utilizado para atingir a convergência de sistemas calculados no formalismo da DFT. (b) Exemplo da densidade eletrônica para 4 átomos de alumínio arranjados em uma rede <i>fcc</i> e de como o ciclo de autoconsistência promove perturbações na densidade eletrônica inicial até alcançar a densidade eletrônica do sistema convergido. Adaptado da referência [145].	58
Figura 24 –A escada de Jacó para as aproximações do funcional de troca-correlação indicando alguns funcionais comumente utilizados no cálculo de estrutura eletrônica.	59
Figura 25 –Representação da parte radial da função de onda e da pseudofunção de onda para o átomo de carbono e seu respectivo pseudopotencial, para $l = 0$ e $l = 1$. Onde AE wfn é a função de onda utilizando todos os elétrons e PS wfn é a pseudofunção de onda. Adaptado da referência [29].	63
Figura 26 –Fluxograma do passo a passo de uma simulação de dinâmica molecular. Iniciando desde a definição do campo de força até a parte final de obtenção e análise dos resultados.	64

Figura 27 –Representação esquemática dos feixes de nanotubos vazios (a) (5,5), (b) $C_4H_2(5,5)$ e (c) $C_6H_2@(5,5)$ durante o ciclo de alta pressão (compressão-descompressão) em 0,0 GPa (painéis esquerdos) até a compressão máxima, respectivamente, em 48 GPa, 34 GPa e 48 GPa (painéis do meio) e, finalmente, após a descompressão até 0,0 GPa (painéis da direita). Os gráficos de pressão versus volume de cada ciclo de pressão são mostrados para os SWCNTs vazios (d) (5,5), (e) híbridos $C_4H_2@(5,5)$ e (f) $C_8H_2@(5,5)$. Os valores de p_1 e p_2 denotam as pressões críticas para as transições para as fases colapsadas (*peanut-shaped*) e/ou polimerizadas (*edge-to-edge* ou *flat-to-flat*) para cada sistema baseado no nanotubo (5,5). Símbolos preenchidos (abertos) representam os dados do ciclo de compressão (descompressão). [201] 75

Figura 28 –Representação esquemática dos feixes de nanotubos vazios (a) (8,0), (b) $C_4H_2(8,0)$ e (c) $C_6H_2@(8,0)$ durante o ciclo de alta pressão (compressão-descompressão) em 0,0 GPa (painéis esquerdos) até a compressão máxima, respectivamente, a 36 GPa, 30 GPa e 36 GPa (painéis do meio) e, finalmente, após a descompressão até 0,0 GPa (painéis da direita). Os gráficos de pressão versus volume de cada ciclo de alta pressão são mostrados para os SWCNTs vazios (d) (8,0) SWCNTs, (e) híbridos $C_4H_2@(8,0)$ e (f) $C_8H_2@(8,0)$. Os valores de p_1 e p_2 denotam as pressões críticas para as transições para as fases colapsadas (*peanut-shaped*) e/ou polimerizadas (*edge-to-edge* ou *flat-to-flat*) para cada sistema baseado no nanotubo (8,0). Símbolos preenchidos (abertos) representam os dados do ciclo de compressão (descompressão) [201]. 76

Figura 29 –Cortes longitudinais dos sistemas investigados nos pontos de pressão p_1 e p_2 (os pontos em 20 GPa para sistemas híbridos em *zigzag* foram incluídos para comparar com sistemas híbridos *armchairs*). (a) $C_4H_2@(5,5)$ em 20 GPa e 34 GPa, (b) $C_6H_2@(5,5)$ em 20 GPa e 48 GPa, (c) $C_4H_2@(8,0)$ em 20 GPa e 30 GPa, (d) $C_6H_2@(8,0)$ em 20 GPa e 36 GPa. 78

Figura 30 –(a) Carga transferida (por átomo de carbono) do nanotubo (5,5) (vermelho) e (8,0) (azul) para diferentes cadeias C_nH_2 . (b) Alternância de comprimento de ligação (BLA) de $C_nH_2@(5,5)$ ($n = 4, 6$) e (c) $C_nH_2@(8,0)$ ($n = 4, 6$). Os símbolos quadrados e triângulos se referem às cadeias C_4H_2 e C_6H_2 , respectivamente [201]. 79

- Figura 31 –Gráficos de densidade de carga e visão lateral dos feixes (a)-(b) $C_4H_2@(5,5)$ e (c)-(d) $C_6H_2@(5,5)$ após o ciclo de alta pressão. Vários átomos de carbono foram coloridos para uma melhor visualização das ligações C–C da seguinte forma: Átomos verdes indicam o carbono das cadeias C_n , átomos azuis indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam das ligações nanotubocadeia e os átomos vermelhos indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam da polimerização *flat-to-flat* entre dois nanotubos vizinhos [201]. 82
- Figura 32 –Gráficos de densidade de carga e visão lateral dos feixes (a)-(b) $C_4H_2@(8,0)$ e (c)-(d) $C_6H_2@(8,0)$ após o ciclo de alta pressão. Vários átomos de carbono foram coloridos para uma melhor visualização das ligações C–C da seguinte forma: Átomos verdes indicam o carbono das cadeias C_n , átomos azuis indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam das ligações nanotubocadeia e os átomos vermelhos indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam da polimerização *flat-to-flat* entre dois nanotubos vizinhos [201]. 83
- Figura 33 –Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) dos sistemas híbridos (a)-(b) $C_4H_2@(5,5)$ e (c)-(d) $C_6H_2@(5,5)$. Os painéis esquerdos representam a pressão inicial de 0,0 GPa antes do processo de compressão e os painéis da direita representam a pressão final de 0,0 GPa após comprimir e descomprimir o sistema [201]. 84
- Figura 34 –Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) dos sistemas híbridos (a)-(b) $C_4H_2@(8,0)$ e (c)-(d) $C_6H_2@(8,0)$. Os painéis esquerdos representam a pressão inicial de 0,0 GPa antes do processo de compressão e os painéis da direita representam a pressão final de 0,0 GPa após comprimir e descomprimir o sistema [201]. 85
- Figura 35 –Perfil espacial da LDOS no nível de Fermi do sistema $C_6H_2@(5,5)$ em 0 GPa após o ciclo de descompressão. (a) Visão frontal de toda a estrutura e (b) visão detalhada da cadeia. Uma janela de energia muito estreita ($\sim 0,5$ eV) no nível de Fermi foi escolhida para o cálculo da LDOS [201]. 85

Figura 36 –Energia total em função do tempo de simulação com temperaturas de 300 K, 900 K e 1500 K para as estruturas (a) $C_6H_2@(5,5)$ e (b) $C_6H_2@(8,0)$ e suas respectivas representações estruturais após o banho térmico. Evolução do comprimento de ligação nas regiões planas (polimerização *flat-to-flat*) dos sistemas (c) $C_6H_2@(5,5)$ e (d) $C_6H_2@(8,0)$ em função da temperatura [201]. 86

Figura 37 –Cálculos de DFT de varreduras de superfície de energia potencial (PES) para a associação de sistemas C_n-C_m ($n, m = 4-20$) em função da distância ($d_{C_n-C_m}$) entre os átomos de carbono das extremidades (cor vermelha na figura representa os átomos fixos) das cadeias. A faixa horizontal vermelha representa a energia térmica à temperatura ambiente [4]. 89

Figura 38 –(a) Resultados dos cálculos com MD para o processo de coalescência de cadeias C_4-C_4 sob compressão. Imagens da visão da secção transversal com a evolução temporal da deformação da estrutura investigada. (b) Curvas dos volumes normalizados dos nanotubos de carbono internos e externos com o aumento do tempo/pressão e (c) da distância entre as cadeias também em função do tempo. A região de coalescência está destacada em amarelo nos painéis (b) e (c). (d) Visão lateral do nanotubo mais interno e da cadeia de carbono confinada em diferentes instantes de tempo e pressão, onde podemos observar com mais detalhes o colapso dos nanotubos e a coalescência das cadeias [4]. . . . 90

Figura 39 –(a) Resultados dos cálculos com MD para o processo de coalescência de cadeias $C_{25}-C_{25}$ sob compressão. Imagens da visão da secção transversal com a evolução temporal da deformação da estrutura investigada. (b) Curvas dos volumes normalizados dos nanotubos de carbono internos e externos com o aumento do tempo/pressão e (c) da distância entre as cadeias também em função do tempo. A região de coalescência está destacada em amarelo nos painéis (b) e (c). (d) Visão lateral do nanotubo mais interno e da cadeia de carbono confinada em diferentes instantes de tempo e pressão, onde podemos observar com mais detalhes o colapso dos nanotubos e a coalescência das cadeias [4]. 91

Figura 40 –(a) Imagens da visão da secção transversal de $C_4H_2@(8,0)$ sob uma deformação uniaxial ε ; (b) Evolução da frequência dos modos de vibração de alta energia das estruturas $C_4H_2@(5,5)$ (círculos azuis e vermelhos) e $C_6H_2@(8,0)$ (quadrados verdes) como função da deformação aplicada ε ; (c-e) Visão lateral das estruturas híbridas e a representação dos modos vibracionais da cadeia de carbono ligada após a liberação das restrições no processo de deformação com um valor de deformação radial de $\varepsilon = 0,4$; (c) Para a cadeia C_4H_2 encapsulada podemos identificar o modo vibracional simétrico A_{1g} com um valor de frequência de 1611 cm^{-1} e (d) o modo vibracional antissimétrico A_{2u} com um valor de frequência de 1608 cm^{-1} ; Para a cadeia C_6H_2 encapsulada podemos identificar o modo vibracional antissimétrico A_{2u} com um valor de frequência de 1500 cm^{-1} (e) [4]. 93

Figura 41 –(a) Duas moléculas 4T isoladas (não encapsuladas) interagindo em função da distância intermolecular (medida ao longo do eixo y). Na primeira configuração, referida aqui como *Config A*, as moléculas 4T são deslocadas lateralmente na direção do eixo x , enquanto na segunda configuração, referida como *Config B*, as duas moléculas 4T se sobrepõem na mesma posição. (b) Energia de ligação (símbolos abertos, eixo direito) e HOMO-LUMO (símbolos preenchidos, eixo esquerdo) em função da distância intermolecular. A linha vertical denota a distância energeticamente mais estável para ambas as configurações isoladas (*Config A* e *Config B*). (c) Níveis eletrônicos das moléculas 4T compostas em função da distância intermolecular. O valor do HOMO-LUMO muda em função da distância intermolecular de $1,82\text{ eV}$ ($d_{mol} = 10,00\text{ \AA}$) para $1,45\text{ eV}$ (*Config A*) e para $0,42\text{ eV}$ (*Config B*) quando a distância intermolecular é fixada em $d_m = 3,00\text{ \AA}$. Veja o texto para uma discussão mais detalhada. A meia distância energética entre os níveis de HOMO e LUMO para moléculas 4T é definida como zero [212]. 97

Figura 42 –Arranjo moleculares de 4T chamados de (a) *Config B* e (b) *Config A* no interior de um nanotubo de parede única *zigzag* (17,0) SWCNT. Os átomos foram representados usando o raio de van der Waals [212]. 98

- Figura 43 –(a) Energia total de duas moléculas 4T confinadas em um nanotubo de parede única (17,0) (4T@(17,0)) na ausência de deformação ($\epsilon_y = 0$). Cálculos de energia relativa foram realizados com a distância intermolecular fixada variando de $d_{mol} = 3,0 \text{ \AA}$ até $d_{mol} = 7,3 \text{ \AA}$. Uma região de mínimo local foi obtida em $d_{mol} = 3,5 \text{ \AA}$ e o mínimo global em $d_{mol} = 6,5 \text{ \AA}$, o que corresponde a duas moléculas 4T próximas à superfície interna dos nanotubos. A linha azul tracejada é um ajuste polinomial de grau seis apenas como função de guia para melhor visualização. (b) Cortes instantâneos da seção transversal de duas moléculas 4T encapsuladas no nanotubo (17,0) sob deformação uniaxial de $\epsilon_y = 0,00$ (distância intermolecular $d_{mol} = 6,56 \text{ \AA}$) até $\epsilon_y = 0,22$ (distância intermolecular $d_{mol} = 3,59 \text{ \AA}$) [212]. 99
- Figura 44 –Densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) do nanotubo de parede única (17,0) (curvas pretas) e das moléculas 4T (curvas vermelhas) para o sistema 4T@(17,0) composto em função da compressão devido ao *strain* ϵ_y). As setas azuis e verdes indicam a separação nos níveis HOMO e LUMO, respectivamente, das moléculas 4T. O HOMO-LUMO para 4T pode ser visto mudando de 1,92 eV para 1,35 eV, a medida que o sistema híbrido 4T@(17,0) é comprimido. A distância intermolecular d_m otimizada para 4T (em \AA) para cada nível de compressão do nanotubo também é mostrada (valores em azul). O nível de Fermi está definido como zero [212]. 100
- Figura 45 –(a) Vista superior e (b) lateral da supercélula simulada do grafeno bicamada intercalado com lítio com periodicidade 2×2 , ou seja, C_8LiC_8 . (c) Estrutura sob um *strain* de 59,65 %, onde os átomos em vermelho indicam os átomos com vínculos, ou seja, foram fixados e não participaram do processo de relaxamento estrutural. 104
- Figura 46 –Estrutura de bandas eletrônica e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) para o sistema C_8LiC_8 na (a) ausência de *strain* uniaxial e sob um (b) *strain* uniaxial de 59,65 %. 106
- Figura 47 –LDOS no nível de Fermi para a estrutura C_8LiC_8 sob *strain* de 59,65 %. (a) Visão superior de toda a estrutura e (b) visão lateral. Uma pequena janela de energia ($\sim 0,3 \text{ eV}$) no nível de Fermi foi escolhida para o cálculo da LDOS. 107

Figura 48 –(a) Vista superior e (b) lateral da supercélula simulada do grafeno bicamada intercalado com potássio com periodicidade 2×2 , ou seja, C_8KC_8 . (c) Estrutura sob um <i>strain</i> de 71,48 %, onde os átomos em vermelho indicam os átomos com vínculos, ou seja, foram fixados e não participaram do processo de relaxamento estrutural.	107
Figura 49 –Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) do sistema C_8KC_8 na (a) ausência de <i>strain</i> uniaxial e sob um (b) <i>strain</i> uniaxial de 71,48 %.	109
Figura 50 –LDOS no nível de Fermi para a estrutura C_8KC_8 sob <i>strain</i> de 71,48 %. (a) Visão superior de toda a estrutura e (b) visão lateral. Uma pequena janela de energia ($\sim 0,6$ eV) no nível de Fermi foi escolhida para o cálculo da LDOS.	110
Figura 51 –Estruturas simuladas sob pressão hidrostática. (a) Ciclo de compressão-descompressão da estrutura C_8LiC_8 na presença de água como meio transmissor de pressão. (b) Ciclo de compressão-descompressão do grafeno bicamada (sem átomos intercalantes) na presença de água como meio transmissor de pressão e o (c) ciclo de compressão-descompressão da estrutura C_8LiC_8 na ausência de meio transmissor de pressão.	111
Figura 52 –Diagrama de energia para a hibridização <i>sp</i> dos orbitais do carbono.	146
Figura 53 –Diagrama de energia para a hibridização <i>sp</i> ² dos orbitais do carbono.	148
Figura 54 –Diagrama de energia para a hibridização <i>sp</i> ³ dos orbitais do carbono.	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comprimento das ligações e BLA ($r_{simples} - r_{tripla}$) de cadeias poliínicas com diferentes funcionais implementado em diferentes métodos. Adaptado das referências [54,55].	27
Tabela 2 – Coeficientes C_{mp} obtidos através do método <i>predictor - corrector</i> . Adaptado de [163].	66
Tabela 3 – Parâmetros que caracterizam os sistemas estudados. p_1 e p_2 são pressões onde ocorrem instabilidades mecânicas (ver texto para mais detalhes). Módulo de <i>bulk</i> (B_0) e sua derivada em função da pressão (B') obtidos a partir do ajuste da equação de estado de Murnaghan aplicada às fases polimerizadas depois da descompressão.	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	O Carbono	22
1.2	Cadeias Lineares de Carbono	23
1.2.1	<i>Propriedades Mecânicas</i>	24
1.2.2	<i>Propriedades Vibracionais</i>	26
1.2.2.1	<i>Carbina Cumulênica</i>	28
1.2.2.2	<i>Carbina Poliínica</i>	30
1.2.3	<i>Propriedades Eletrônicas</i>	33
1.2.4	<i>Estabilidade das Cadeias Lineares</i>	37
1.3	Nanotubos de Carbono	38
1.3.1	<i>Propriedades Mecânicas</i>	41
1.3.2	<i>Propriedades Vibracionais</i>	42
1.3.3	<i>Propriedades Eletrônicas</i>	44
1.4	Grafeno	44
1.4.1	<i>Propriedades Mecânicas</i>	45
1.4.2	<i>Propriedades Eletrônicas</i>	47
2	METODOLOGIA	48
2.1	Hamiltoniano de um Sistema de Muitos Corpos	48
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	49
2.3	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	51
2.3.1	<i>Densidade Eletrônica</i>	51
2.3.2	<i>Teoremas de Hohenberg-Kohn</i>	52
2.3.3	<i>Equações de Kohn-Sham</i>	54
2.3.3.1	<i>Funções de Base</i>	56
2.3.3.2	<i>Ciclo de Autoconsistência</i>	57
2.4	Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação	58
2.4.1	<i>Formalismo LDA</i>	59
2.4.2	<i>Formalismo GGA</i>	60
2.5	Aproximação do Pseudopotencial	61
2.6	Dinâmica Molecular	62
2.6.1	<i>Algoritmo Velocity - Verlet</i>	64
2.6.2	<i>Algoritmo Predictor - Corrector</i>	65
2.6.3	<i>Potencial REBO</i>	66
2.7	Implementação da Metodologia	67

2.7.1	<i>Polimerização de Nanotubos de Carbono de Parede Simples Sob Condições Extremas de Pressão Induzida Pelo Confinamento de Cadeias Lineares de Carbono</i>	67
2.7.2	<i>Transformações Estruturais Induzidas pela Pressão em Cadeias Lineares de Carbono Encapsuladas em Nanotubos de Carbono</i>	69
2.7.3	<i>Quatertiofeno Confinado em Nanotubos de Carbono sob Strain Uniaxial</i> . .	69
2.7.4	<i>Grafeno Bicamada Intercalado Com Metais Alcalinos</i>	70
3	CONFINAMENTO DE NANOESTRUTURAS EM NANOTUBOS DE CARBONO	72
3.1	Polimerização de Nanotubos de Carbono de Parede Simples Sob Condições Extremas de Pressão Induzida Pelo Confinamento de Cadeias Lineares de Carbono	72
3.1.1	<i>Introdução</i>	72
3.1.2	<i>Ciclo de Alta Pressão</i>	74
3.1.3	<i>Análise de Estabilidade Estrutural, Eletrônica e Térmica de Fases Pós-Pressurizadas</i> 81	
3.2	Transformações Estruturais Induzidas pela Pressão em Cadeias Lineares de Carbono Encapsuladas em Nanotubos de Carbono	87
3.2.1	<i>Introdução</i>	87
3.2.2	<i>Coalescência Induzida por Pressão Entre Cadeias Lineares de Carbono</i> . . .	88
3.2.3	<i>Modos de Vibrações de Cadeias Ligadas às Paredes de Nanotubos de Carbono</i>	92
3.3	Quatertiofeno Confinado em Nanotubos de Carbono sob Strain Uniaxial .	94
3.3.1	<i>Introdução</i>	94
3.3.2	<i>Propriedades Eletrônicas e Mecânicas em Função do Strain Uniaxial</i>	95
3.4	Conclusão do Capítulo	100
4	GRAFENO BICAMADA INTERCALADOS COM METAIS ALCALINOS	103
4.1	Sistema C_8MC_8 ($M = Li$ e K) Sob Strain Uniaxial e Pressão Hidrostática .	103
4.1.1	<i>Introdução</i>	103
4.1.2	<i>Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Sistemas C_8MC_8 Sob Strain Uniaxial ($M = Li$ e K)</i>	103
4.1.3	<i>Propriedades Estruturais de Sistemas C_8LiC_8 Sob Pressão Hidrostática</i> . . .	108
4.2	Conclusão do Capítulo	112
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	113
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS	141
	APÊNDICE B – HIBRIDIZAÇÃO DOS ORBITAIS DO CARBONO . . .	146
	APÊNDICE C – TIGHT BINDING GRAFENO-ELÉTRONS π	149

1 INTRODUÇÃO

Nesta tese realizamos um estudo de simulação computacional das propriedades estruturais, vibracionais eletrônicas de estruturas híbridas formadas a partir de diferentes alótropos do elemento carbono. De maneira mais específica, estruturas confinadas no interior de nanotubos e de folhas de grafeno. O texto está organizado da seguinte maneira: No capítulo 1 é exposta uma breve revisão teórica das estruturas abordadas nesta tese, trazendo informações básicas à cerca das principais propriedades mecânicas, vibracionais e eletrônicas desses nanomateriais. No capítulo 2 a principal metodologia empregada no estudo teórico é exposta, incluindo os fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade. No capítulo 3 expomos os resultados do confinamento de cadeias lineares de carbono e de moléculas de quatertiofeno no interior de nanotubos de carbono. Os resultados da modelagem estão discutidos no contexto de entendermos os resultados experimentais sob o efeito da pressão hidrostática nas propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas desses materiais.

No capítulo 4 discutimos os resultados obtidos para o grafeno bicamada intercalado com metais alcalinos. A discussão está focada nos efeitos do *strain* na estabilidade dessas estruturas e a possível formação de novas ligações entre essas camadas gerando novos alótropos.

No capítulo 5 faremos as considerações finais desta tese e discutiremos as perspectivas de investigação.

1.1 O Carbono

O carbono é o quarto elemento químico mais abundante do universo e o décimo quinto na crosta terrestre [1, 2]. Ele apresenta uma capacidade de formar diversos alótropos devido a sua distribuição eletrônica, onde os quatro elétrons de valência são distribuídos nos orbitais $2s$ e $2p$. A pequena diferença energética entre esses orbitais gera a hibridização dos orbitais s e p , resultando assim em um elemento com uma química muito especial.

Quando o átomo de carbono forma duas ligações covalentes é dito possuir uma hibridização sp , como as cadeias lineares [3–7] e circulares [8–10]. A hibridização sp^2 ocorre quando o átomo de carbono forma três ligações covalentes, gerando assim uma gama de alótropos como o fulereno [11], grafite [12, 13], grafeno [14–16], grafinos [17–20], penta-grafenos [21–23] e nanotubos [24–26]. A hibridização sp^3 ocorre quando o átomo de carbono forma 4 ligações covalentes, gerando materiais encontrados na natureza tais como o diamante [27] e a lonsdaleíta [28].

Na Figura 1 observa-se uma representação da hibridização desses orbitais, onde na Figura 1a observa-se a hibridização sp e um exemplo da molécula de cianeto de hidrogênio que se hibridiza dessa maneira. Na Figura 1b está representada a hibridização sp^2 e um exemplo de estrutura que se hibridiza dessa maneira é a molécula de etileno. Na Figura 1c observa-

se, por fim, a hibridização sp^3 e um exemplo de molécula com essa hibridização é o metano. No Apêndice B, mostraremos que o processo de hibridização pode ser deduzido através do formalismo matemático da mecânica quântica.

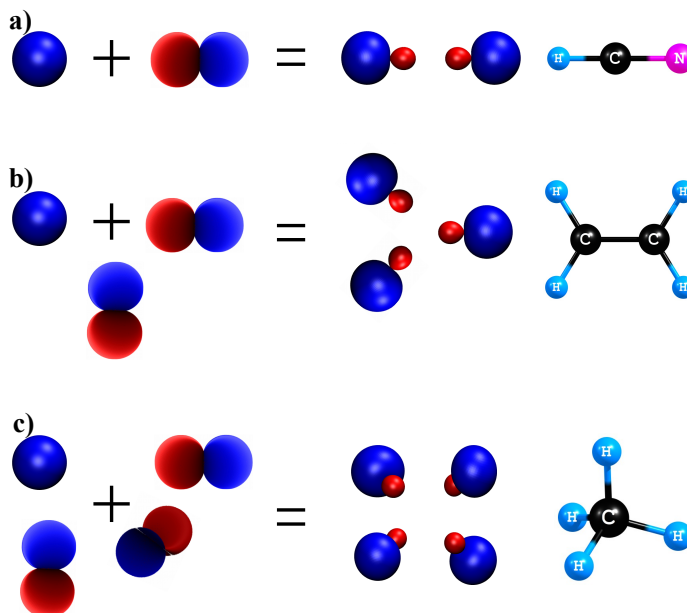


Figura 1: Representação dos orbitais s e p e as suas respectivas hibridizações (a) sp , (b) sp^2 e (c) sp^3 . Adaptado da referência [29].

1.2 Cadeias Lineares de Carbono

Durante as décadas de 50 e 60 houve um intenso esforço por parte dos pesquisadores com o objetivo de encontrar ou sintetizar um material à base de carbono com uma hibridização sp pura, ainda que esses esforços inicialmente remontam desde o século XIX [30]. Sladkov *et al.* [31, 32] sintetizaram as carbinas pela primeira vez em 1969.

Atualmente o estudo de cadeias lineares têm atraído bastante a atenção e esforços dos pesquisadores [4, 33–38]. Esse interesse não reside apenas no fato desse material ser a cadeia com menor espessura a ser reportado, mas também devido as suas propriedades eletrônicas, mecânicas e vibracionais [39–41] que são interessantes e podem ser exploradas em diferentes aplicações.

Essas cadeias lineares podem ser observadas em duas conformações a depender da distribuição das ligações covalentes. Conforme ilustrado nas Figura 2a-b, se as ligações são do tipo alternadas entre simples e triplas são chamadas de poliínicas (ver Figura 2a) e no caso de ligações duplas sucessivas são chamadas de cumulênicas (ver Figura 2b). De forma geral, as cadeias poliínicas são mais estáveis, do ponto de vista energético, que as cadeias cumulênicas [42]. Essas cadeias são suscetíveis a distorção de Peierls [43], isto é, a cadeia cumulênica possui uma BLA (do inglês: *bond length alternation*) igual a zero, sendo uma estrutura instável e após sofrer a distorção de Peierls torna-se em poliínica com um BLA diferente de zero, conforme

ilustrado na Figura 2c¹, conseqüentemente o surgimento da distorção em cadeias pequenas é resultado de outro fator, como a escolha de átomos e grupos moleculares ligados para estabilizar essas cadeias menores. O BLA é a diferença entre os comprimentos das ligações simples e tripla, sendo um parâmetro importante no estudo de cadeias, pois está ligado diretamente a diversas propriedades das mesmas.

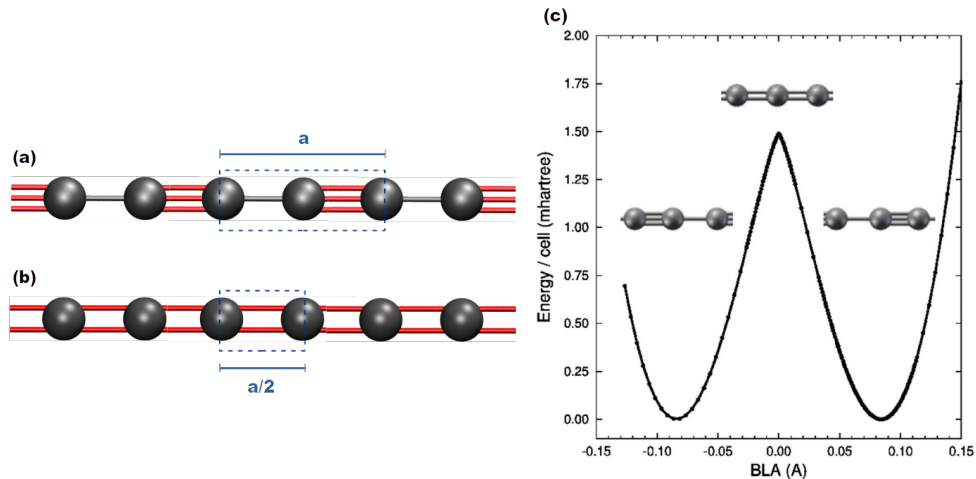


Figura 2: Representação dos tipos de cadeias lineares de carbono com respeito a sua distribuição de ligações entre os átomos de carbono e as respectivas células unitárias de dimensão a . (a) Políínica com ligações triplas (1,24 Å) e simples (1,38 Å) intercaladas e (b) cumulênica com ligações exclusivamente duplas (1,28 Å) [5]. (c) Superfície de energia potencial de uma cadeia linear de carbono infinita em função do BLA, mostrando a ocorrência de distorção de Peierls e a estabilização das duas configurações do tipo políínicas equivalentes. Adaptado da referência [46].

1.2.1 Propriedades Mecânicas

As cadeias lineares de carbono apresentam algumas propriedades mecânicas que despertam bastante o interesse da comunidade científica. Mikhailovskij *et al.* [47] encontraram uma resistência à tração máxima de 270 GPa em um experimento com campos elétricos intensos (até 259 V/nm) utilizando um microscópio iônico de campo² a uma temperatura de 5 K.

Kotrechko *et al.* [39] realizaram experimentos semelhantes ao estudo de Mikhailovskij *et al.* em conjunto com cálculos *ab initio*, e encontraram um valor experimental para a resistência à tração de 251 GPa em 77 K e os cálculos *ab initio* apontaram um valor de 393 GPa em 0 K (Figura 3). Esses resultados apontam que as cadeias lineares de carbono estão entre os materiais mais resistentes à tração conhecidos até então. Para efeitos de comparação, a resistência à tração do grafeno é de 130 GPa [48].

¹Yang *et al.* [44] mostraram que a distorção de Peierls só é efetiva em cadeias muito longas. A cadeia de carbono mais longa reportada possui mais de 6000 átomos e foi sintetizada via tratamento térmico no interior de um nanotubo de parede dupla [45].

²A microscopia iônica de campo usa uma ponta de tungstênio (pontas de molibdênio, níquel e irídio também podem ser utilizadas) para emitir um feixe de íons, que são focados na amostra para criar uma imagem. Essa técnica é altamente sensível à estrutura da superfície da amostra, tornando-a útil para estudar a estrutura cristalina de metais e outros materiais.

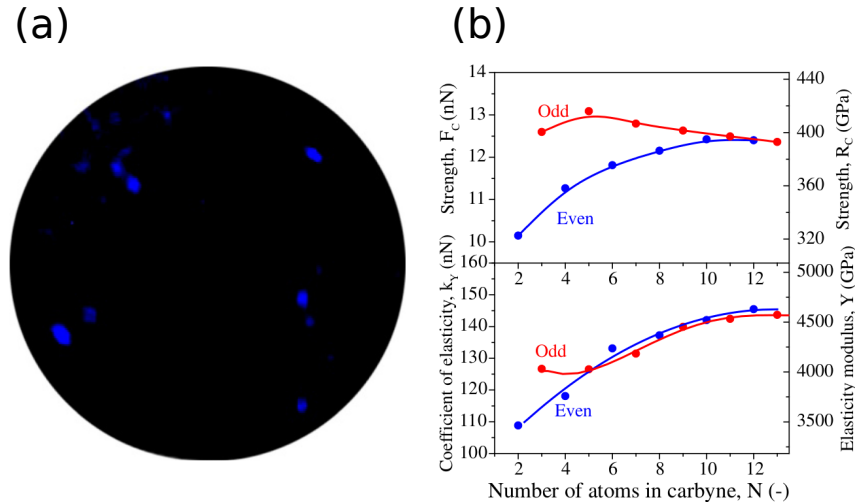


Figura 3: (a) Imagem de microscópio de íons de cadeias de carbono a uma tensão de 590 V. Os pontos brilhantes correspondem aos átomos da borda das cadeias de carbono produzidas durante um tratamento de campo intenso. (b) Efeito do número de átomos na resistência a tensão mecânica das carbinas onde observa-se um valor de 12,35 nN (393 GPa). Adaptado da referência [39].

Zhang *et al.* [49] realizaram cálculos *ab initio* com o objetivo de estimar o módulo de Young de cadeias do tipo cumulênicas e poliínicas. A mesma investigação foi realizada pelos autores para o nanotubo de carbono (5,5) e diamante para efeitos de comparação. Os autores encontraram um valor teórico do módulo de Young de 0,760 TPa para cadeias cumulênicas, 1,304 TPa para cadeias poliínicas, 1,050 TPa para o diamante e 0,805 TPa para o nanotubo de carbono (5,5), evidenciando a forte resistência à tração das cadeias lineares em comparação a outros alótropos conhecidos do carbono. Essa forte resistência das cadeias está associada a uma evidência experimental e teórica direta da previsão de Linus Pauling de que o endurecimento da ligação covalente está ligada ao aumento da ordem desta ligação [50]. Além disso, Zhang *et al.* calcularam o calor específico para esses materiais utilizando a equação abaixo:

$$K = c.m.X, \quad (1.1)$$

onde K é o coeficiente de condutividade térmica, c o calor específico, m a massa e X substitui outros parâmetros obtidos por Zhang *et al.* (ver Equação 12 na Referência [51]). Na Figura 4 observa-se que o calor específico aumenta em função da temperatura de acordo com a Equação 1.1 e que as cadeias apresentam uma diferença relevante nesse parâmetro quando comparadas aos nanotubos de carbono.

O BLA das cadeias poliínicas foi obtido por meio de cálculos *ab initio* com funcionais híbridos B3LYP/KMLYP por Yang *et al.* [52] com valor de 0,13 Å. Peach *et al.* [53] encontraram um valor para o BLA de 0,131 Å para cadeias poliínicas infinitas usando os funcionais CAM-B3LYP.

Abdurahman *et al.* [54], utilizando o funcional LDA aplicado em diferentes métodos, encontraram uma gama de valores para o BLA. Mais recente, Mostaani *et al.* [55] utilizou diversos métodos para calcular o BLA de cadeias poliínicas. O que podemos observar dos resultados

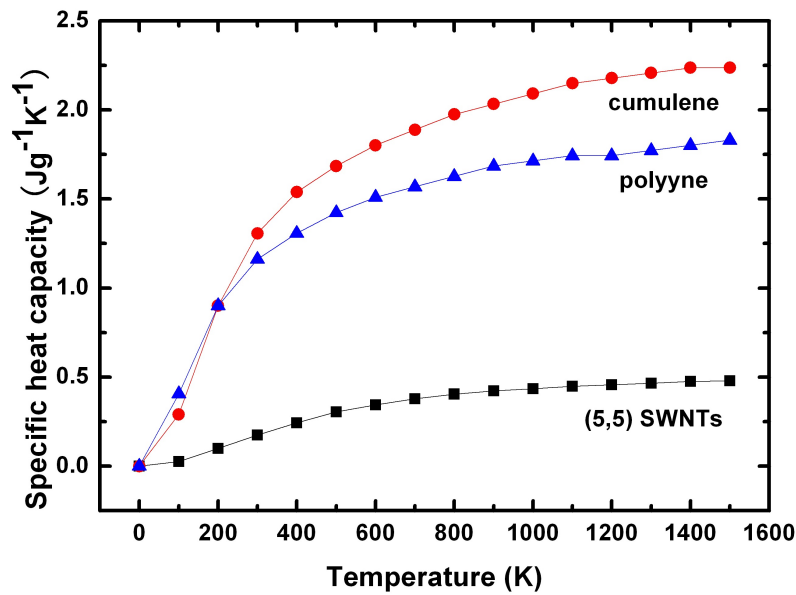


Figura 4: Calor específico para as cadeias poliínicas, cumulênicas e nanotubos de carbono (5,5). Adaptado da referência [49].

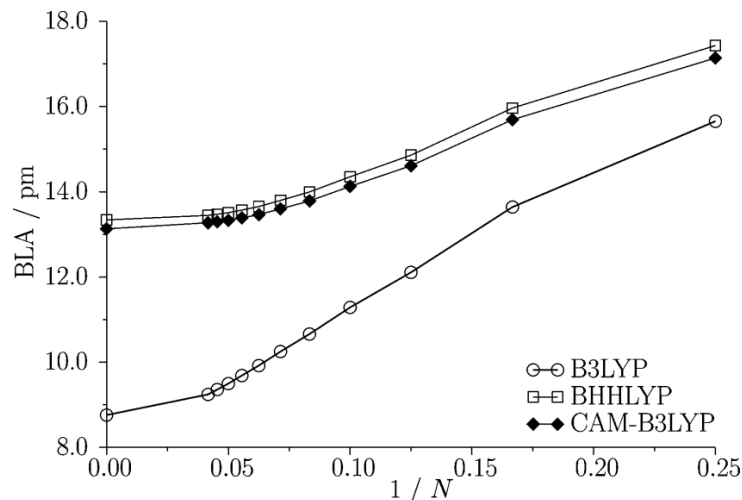


Figura 5: Valor do BLA de cadeias poliínicas calculadas usando diferentes funcionais em função de $1/N$, onde N é número de átomos de carbono. Adaptado da referência [53].

obtidos por Mostaani e por Abdurahman é que diferentes funcionais de troca e correlação geram diferentes valores para o BLA, ou seja, o BLA é um parâmetro muito sensível ao funcional de troca e correlação utilizado e, conseqüentemente, gerando grandes divergências nas propriedades eletrônicas calculadas para as cadeias [56, 57]. (ver Tabela 1)

1.2.2 Propriedades Vibracionais

Uma abordagem eficiente para estudar o comportamento vibracional das cadeias lineares de carbono é o sistema clássico massa-mola que é abordado nos cursos introdutórios da física do estado sólido [58–60]. Tal modelo aborda qualitativamente a dinâmica de rede de um sistema cristalino unidimensional como consequência da agitação térmica (ou outros tipos

Tabela 1: Comprimento das ligações e BLA ($r_{simples} - r_{tripla}$) de cadeias polínicas com diferentes funcionais implementado em diferentes métodos. Adaptado das referências [54,55].

Método	$r_{simples}$ (Å)	r_{tripla} (Å)	BLA (Å)
WANNIER SCF	1,367	1,173	0,194
CRYSTAL SCF	1,369	1,173	0,196
<i>Finite cluster</i> SCF	1,360	1,174	0,186
MP2	1,337	1,217	0,120
CCSD	1,362	1,197	0,165
CCSD(T)	1,358	1,207	0,151
DFT-LDA	1,970	1,269	0,028
DFT-LDA	1,286	1,246	0,040
DFT-PBE	1,300	1,265	0,035
DFT-HSE06	1,323	1,237	0,086
DFT-BLYP25	1,309	1,273	0,036
DMC	1,359	1,223	0,136

de perturbações que possam existir), onde esses átomos vibrarão em torno de suas posições de equilíbrio. As forças computadas classicamente que se opõem a esse movimento podem ser interpretadas como as forças devidas às ligações químicas. Diversas propriedades estão relacionadas à dinâmica de rede, tais como: propriedades elásticas, compressibilidade, propagação de ondas acústicas, etc. Essas descrições são baseadas em um modelo do contínuo, onde a estrutura atômica em si da rede não é levada em consideração.

Esse modelo do contínuo pode ser entendido como uma situação-limite da teoria microscópica, onde o que estará em estudo será apenas a própria dinâmica dos íons da rede. O início dessa discussão se dá em obter as equações de movimento para os íons da rede através da mecânica clássica e derivar delas a energia e a frequência dos modos normais de vibração da rede. Vale pontuar que aqui usaremos o modelo que permite o sistema se deslocar apenas em uma dimensão, isto é, apenas o movimento longitudinal da cadeia é permitido.

O potencial entre dois átomos quaisquer interagindo covalentemente pode ser ilustrado pela Figura 6, onde a posição de equilíbrio é dada por x_0 , isto é, a posição ideal entre átomos vizinhos em baixas temperaturas.

Esse potencial interatômico pode ser expandido em uma série de Taylor em torno da sua posição de equilíbrio da seguinte forma

$$U(x) = U(x_0) + \underbrace{\delta x \frac{dU(x)}{dx} \Big|_0}_{=0} + \frac{1}{2} \delta x^2 \frac{d^2U(x)}{dx^2} \Big|_0 + \dots^3 \quad (1.2)$$

O primeiro termo na expansão acima é a energia de equilíbrio $U(x_0) = U_0$. O termo linear na expansão é nulo devido a própria definição de equilíbrio (nulidade das derivadas em primeira ordem do potencial) que estabelece x_0 como a posição de equilíbrio. Se os desvios em torno da posição de equilíbrio forem pequenos, os termos de ordens superiores ao termo quadrático serão pequenos o suficiente para que possam ser descartados nesse tratamento. Do

³ $\delta x = x - x_0$.

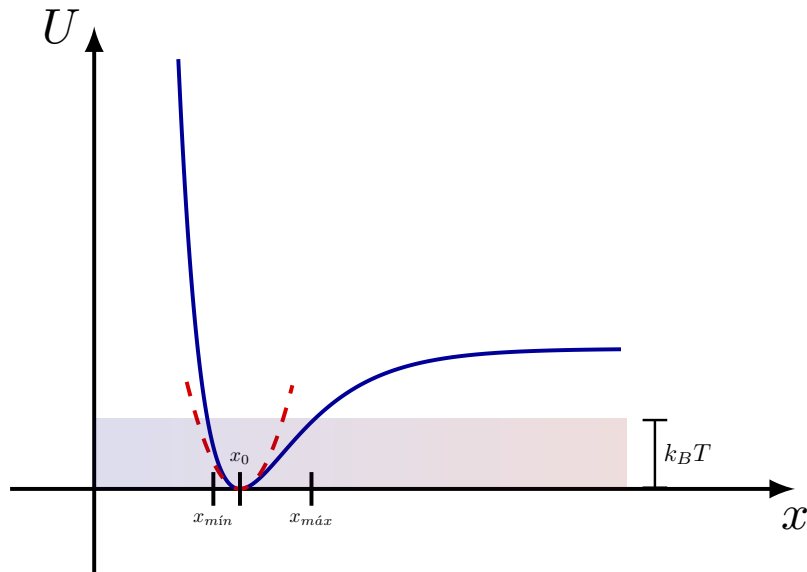


Figura 6: Curva do potencial interatômico (em azul). A curva vermelha tracejada é o potencial quadrático obtido através da aproximação harmônica. A região preenchida representa a região de temperatura finita T onde um átomo pode oscilar em torno da região de equilíbrio $([x_{\min}, x_{\max}])$ e nota-se que em baixas temperaturas o potencial pode ser aproximado por uma função quadrática.

termo quadrático, as derivadas de segunda ordem geram grandezas importantes na modelagem do problema que são a constante elástica (caso unidimensional) e matriz de constantes de força (caso tridimensional), e são dados, respectivamente, por:

$$\kappa = \left. \frac{d^2U}{dx^2} \right|_0 \quad \text{e} \quad \Phi_{\mu\nu} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial r_\mu \partial r_\nu} \right|_0. \quad (1.3)$$

Esse tipo de aproximação é chamada de aproximação harmônica, onde qualquer potencial bem-comportado pode ser tratado como uma função quadrática próximo ao seu mínimo. Nas subseções seguintes abordaremos as duas configurações de carbinas (cumulênica e poliínica) utilizando esse modelo unidimensional.

1.2.2.1 Carбина Cumulênica

A carбина cumulênica pode ser representada por um sistema massa-mola unidimensional (Figura 7) com massa m e parâmetro de rede a , onde a posição do n -ésimo átomo será x_n , a posição de equilíbrio do n -ésimo átomo será $x_n^0 = na$, e a constante κ_2 modela a ligação dupla característica dessa cadeia.

A vibração da cadeia faz com que o átomo na posição x_n seja deslocado da sua posição de equilíbrio de um pequeno valor dado por

$$\delta x_n = x_n - x_n^0. \quad (1.4)$$

Conforme visto anteriormente, em baixas temperaturas a Equação 1.2 pode ser re-

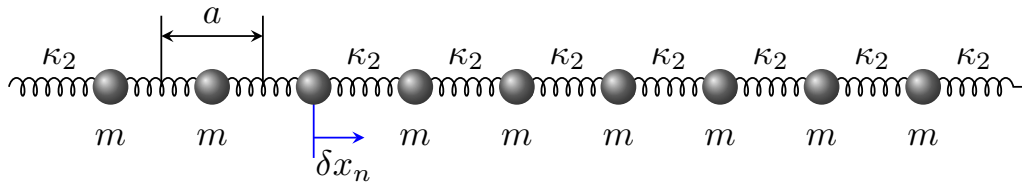


Figura 7: Cadeia linear de base monoatômica. Cada átomo possui massa m , constante de mola κ_2 e constante de rede a .

escrita como uma função quadrática (aproximação harmônica) e conseqüentemente a energia potencial total para esse sistema será

$$U_{total} = \sum_i U(x_{i+1} - x_i) = \sum_i \frac{\kappa_2}{2} (x_{i+1} - x_i - a)^2 = \sum_i \frac{\kappa_2}{2} (\delta x_{i+1} - \delta x_i)^2. \quad (1.5)$$

Considerando os primeiros vizinhos a força sobre o n -ésimo átomo é dada por

$$F_n = -\frac{\partial U_{total}}{\partial x_n} = \kappa_2(\delta x_{n+1} - \delta x_n) + \kappa_2(\delta x_{n-1} - \delta x_n). \quad (1.6)$$

Com isso, pode-se então escrever a equação de movimento como sendo

$$F_n = m\delta \ddot{x}_n = \kappa_2(\delta x_{n+1} + \delta x_{n-1} - 2\delta x_n). \quad (1.7)$$

A solução para a Equação 1.7 é dada pelo *ansatz* na forma de uma função oscilatória

$$\delta x_n = A e^{i(\omega t - kna)}, \quad (1.8)$$

sendo A a amplitude de oscilação, k o vetor de onda e ω a frequência de oscilação. Aplicando a solução proposta na equação de movimento obtêm-se

$$-m\omega^2 A e^{i(\omega t - kna)} = \kappa_2 A e^{i\omega t} \left[e^{-ika(n+1)} + e^{-ika(n-1)} - 2e^{-ikan} \right], \quad (1.9)$$

ou reescrevendo em termos de funções trigonométricas

$$m\omega^2 A e^{i(\omega t - kna)} = 2\kappa_2 [1 - \cos(ka)] = 4\kappa_2 \sin^2 \left(\frac{ka}{2} \right), \quad (1.10)$$

com solução direta dada por

$$\omega = \sqrt{\frac{4\kappa_2}{m}} \left| \sin \left(\frac{ka}{2} \right) \right|. \quad (1.11)$$

A Equação 1.11 é conhecida como relação de dispersão dos modos vibracionais ou

⁴ $\sin^2 x = \frac{1 - \cos x}{2}$.

de fônons e sua curva é dada pela Figura 8 a seguir

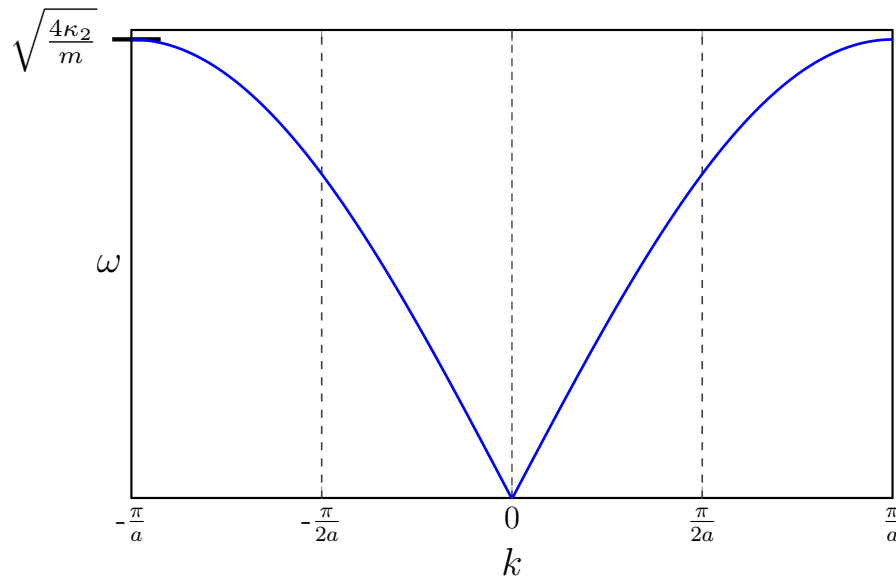


Figura 8: Relação de dispersão de fônons para uma cadeia linear monoatômica. A dispersão da frequência está descrita dentro da 1ª Zona de Brillouin que vai de $k = -\frac{\pi}{a}$ até $k = \frac{\pi}{a}$.

1.2.2.2 Carbinha Políínica

A carbinha políínica pode ser representada por um sistema massa-mola unidimensional (Figura 9) com massa m e parâmetro de rede a , onde a posição do n -ésimo átomo será x_n , a posição de equilíbrio do n -ésimo átomo será $x_n^0 = na$ e as constantes κ_1 e κ_3 modelam as ligações simples e triplas, respectivamente, características dessa cadeia.

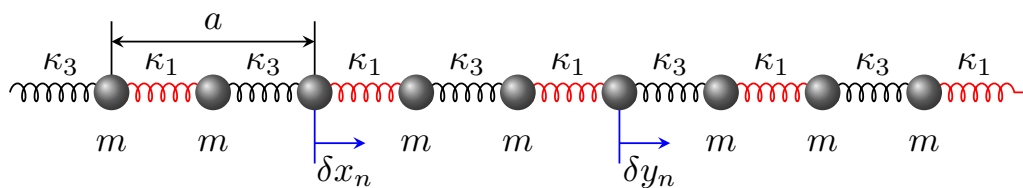


Figura 9: Cadeia linear de base diatômica. Cada átomo possui massa m , e constantes de mola κ_1, κ_3 . O parâmetro de rede a .

Nessa situação, o problema se trata de um sistema com uma base diatômica, porém, todo o desenvolvimento algébrico é bastante similar ao caso anterior. De forma similar, a vibração na cadeia faz com que o átomo na posição x_n e outro na posição y_n sejam deslocados da sua posição de equilíbrio por uma pequena quantidade dada por

$$\delta x_n = x_n - x_n^0 \quad \text{e} \quad \delta y_n = y_n - y_n^0. \quad (1.12)$$

As expressões das energias e forças para esse sistema também seguem o mesmo desenvolvimento anterior, conseqüentemente as equações de movimento para esses dois átomos são escritas da seguinte forma

$$\begin{cases} m\delta\ddot{x}_n = \kappa_1(\delta y_{n-1} - \delta x_n) + \kappa_3(\delta y_n - \delta x_n), \\ m\delta\ddot{y}_n = \kappa_1(\delta x_{n+1} - \delta y_n) + \kappa_3(\delta x_n - \delta y_n). \end{cases} \quad (1.13)$$

Mais uma vez é proposto um *ansatz* possuindo a forma oscilatória para a solução das equações do movimento

$$\begin{cases} \delta x_n = A_x e^{i(\omega t - kna)}, \\ \delta y_n = A_y e^{i(\omega t - kna)}. \end{cases} \quad (1.14)$$

Substituindo as soluções dadas na Equação 1.14 nas equações de movimento (Equação 1.13), obtêm-se então

$$\begin{cases} -m\omega^2 A_x e^{i(\omega t - kna)} = \kappa_1 A_y e^{i[\omega t - k(n-1)a]} + \kappa_3 A_y e^{i(\omega t - kna)} - (\kappa_1 + \kappa_3) A_x e^{i(\omega t - kna)}, \\ -m\omega^2 A_y e^{i(\omega t - kna)} = \kappa_1 A_x e^{i[\omega t - k(n+1)a]} + \kappa_3 A_x e^{i(\omega t - kna)} - (\kappa_1 + \kappa_3) A_y e^{i(\omega t - kna)}, \end{cases} \quad (1.15)$$

tomando a razão pelo termo exponencial em comum, a forma simplificada torna-se então

$$\begin{cases} -m\omega^2 A_x = \kappa_1 A_y e^{ika} + \kappa_3 A_y - (\kappa_1 + \kappa_3) A_x, \\ -m\omega^2 A_y = \kappa_1 A_x e^{-ika} + \kappa_3 A_x - (\kappa_1 + \kappa_3) A_y. \end{cases} \quad (1.16)$$

A equação acima pode ser reescrita em uma forma mais compacta, que é a forma matricial, isto é

$$-m\omega^2 \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (\kappa_1 + \kappa_3) & -\kappa_3 - \kappa_1 e^{ika} \\ -\kappa_3 - \kappa_1 e^{-ika} & (\kappa_1 + \kappa_3) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_x \\ A_y \end{bmatrix}. \quad (1.17)$$

As soluções da equação de autovalores são obtidas através da equação secular $\det|\mathbf{M} - m\omega^2\mathbf{I}| = 0$, onde \mathbf{M} é a matriz 2×2 representada na Equação 1.17 e \mathbf{I} a matriz identidade. Então, o determinante é dado por

$$\det|\mathbf{M} - m\omega^2\mathbf{I}| = \begin{vmatrix} (\kappa_1 + \kappa_3) - m\omega^2 & -\kappa_3 - \kappa_1 e^{ika} \\ -\kappa_3 - \kappa_1 e^{-ika} & (\kappa_1 + \kappa_3) - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (1.18)$$

resultando em

$$[(\kappa_1 + \kappa_3) - m\omega^2]^2 - |\kappa_1 e^{ika} + \kappa_3|^2 = 0. \quad (1.19)$$

As soluções da equação de autovalores são dadas portanto por

$$\omega^2 = \frac{1}{m} \left[(\kappa_1 + \kappa_3) \pm \left| \kappa_1 e^{ika} + \kappa_3 \right| \right]. \quad (1.20)$$

O segundo termo da Equação 1.20 pode ser reescrito como sendo

$$\left| \kappa_3 + \kappa_1 e^{ika} \right| = \sqrt{(\kappa_3 + \kappa_1 e^{ika})(\kappa_3 + \kappa_1 e^{-ika})} = \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_3^2 + 2\kappa_1 \kappa_3 \cos(ka)}. \quad (1.21)$$

Chegando então nas duas soluções para a frequência dos modos normais

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\kappa_1 + \kappa_3}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{\kappa_1^2 + \kappa_3^2 + 2\kappa_1 \kappa_3 \cos(ka)}} \quad (1.22)$$

ou

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\frac{\kappa_1 + \kappa_3}{m} \pm \frac{1}{m} \sqrt{(\kappa_1 + \kappa_3)^2 - 4\kappa_1 \kappa_3 \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)}}. \quad (1.23)$$

A Equação 1.23 é a relação de dispersão para cadeias diatômicas (carbina poliínica em nossa abordagem) e nota-se a presença de duas soluções, isto é, dois modos normais, ou dois ramos de dispersão ω_k , a solução ω_+ está relacionada ao ramo óptico e ω_- ao ramo acústico, conforme pode ser visto na Figura 10. O ramo óptico ω_+ está associado as observações experimentais das frequências das carbinas entre 2000-2200 cm^{-1} .

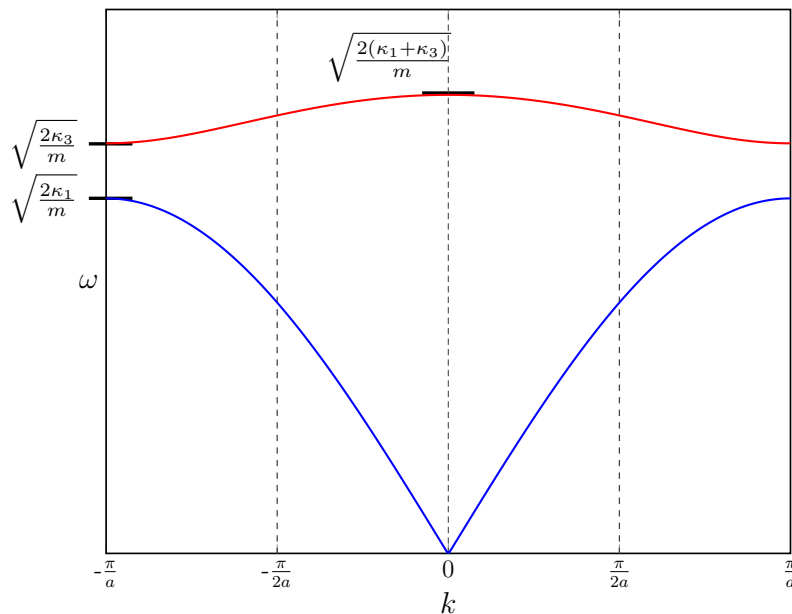


Figura 10: Relação de dispersão de fônons para uma cadeia linear diatômica com ligações simples e triplas. O ramo inferior (curva em azul) é chamado de ramo acústico e é idêntico ao ramo presente na dispersão da cadeia monoatômica. O ramo superior (curva em vermelho) é chamado de ramo óptico. A dispersão está contida dentro da 1ª Zona de Brillouin que vai de $k = -\frac{\pi}{a}$ até $k = \frac{\pi}{a}$.

1.2.3 Propriedades Eletrônicas

Um dos parâmetros de extrema importância no estudo das propriedades eletrônicas das carbinas é o seu tamanho (consequentemente o valor do BLA). Diversos trabalhos mostram que mudanças nesse parâmetro geram mudanças nas propriedades eletrônicas desses sistemas. Por exemplo, Yang *et al.* [52] mostraram via cálculos *ab initio*, utilizando funcionais híbridos, que conforme o comprimento de carbinas poliínicas (saturadas com hidrogênio) aumenta, o seu *gap* eletrônico diminui (Figura 11a). Eisler *et al.* [61] obtiveram por meio de uma caracterização via espectroscopia UV-Vis de cadeias poliínicas saturadas com Pr₃Si uma redução do *gap* eletrônico de forma linear em função do inverso do comprimento da cadeia poliínica (Figura 11b). No entanto, estudos experimentais mostram que mesmo com o aumento da cadeia o *gap* eletrônico não terminará por fechar. Este último efeito foi verificado por Chalfoux *et al.* [62] em uma análise via espectroscopia UV-Vis com cadeias poliínicas de diversos tamanhos. Eles observaram a redução do *gap* eletrônico em função do aumento do comprimento, porém, ele atinge um limite assintótico (ver Figura 11c).

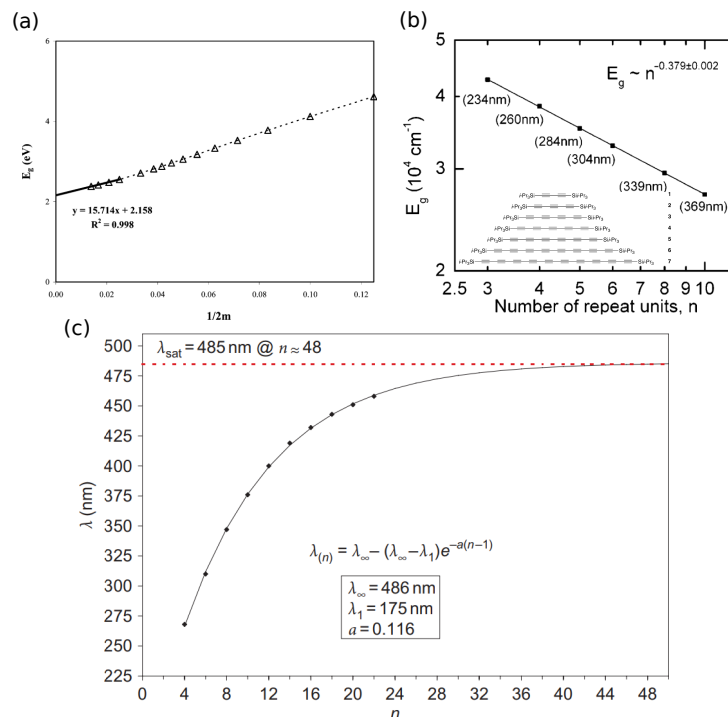


Figura 11: (a) Extrapolação do *gap* eletrônico para cadeias poliínicas saturadas com átomos de H, na forma $\text{H}-(\text{C}\equiv\text{C})_m-\text{H}$ ($m = 1$ até 72). (b) Relação do *gap* eletrônico em função do número de repetições da célula unitária da cadeia poliínica e a lei de potência obtida do *plot* (dentro do gráfico: representação das cadeias poliínicas com diferentes tamanhos). (c) Gráfico da convergência do máximo da absorção das cadeias poliínicas de acordo com a equação dentro do gráfico. Adaptado das referências [52, 61, 62].

Um modelo simples pode ser aplicado para entender essa dependência do *gap* eletrônico com o comprimento das cadeias. De início, pode-se considerar um poço de potencial quadrado que confina os elétrons dos átomos da cadeia. Tal poço possui uma largura $L = Na$, sendo N o número de átomos e a o parâmetro de rede da cadeia. As soluções para as

energias de um sistema como esse são bem conhecidas e dadas por

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}, \quad (1.24)$$

onde $k_n = \frac{n\pi}{L}$. O nível molecular ocupado mais energético HOMO (do inglês: *highest occupied molecular orbital*) localiza-se nas bordas da 1ª Zona de Brillouin, logo $n = N/2$, consequentemente o nível molecular desocupado menos energético LUMO (do inglês: *lowest unoccupied molecular orbital*) é dado por $n = (N/2 + 1)$, reescrevendo a Equação 1.24 para cada um desses níveis obtêm-se então

$$\begin{cases} E_{\frac{N}{2}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{N}{2}\right)^2 \\ E_{\frac{N}{2}+1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{N}{2} + 1\right)^2. \end{cases} \quad (1.25)$$

O *gap* eletrônico portanto é dado pela diferença das energias do HOMO-LUMO e no limite de L grande o suficiente, chega-se na expressão⁵

$$E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma} \left(\frac{1}{L}\right) + \Delta E_\infty. \quad (1.26)$$

onde ΔE_∞ é o *gap* para cadeias infinitas. Portanto, com essa abordagem se obtêm a relação de proporcionalidade inversa do *gap* eletrônico com o comprimento da cadeia linear. Esse modelo é válido quando se despreza as distorções

Em seguida, será abordado o mesmo problema via o modelo *tight binding* a estrutura de bandas de cadeias unidimensionais de base monoatômica e diatômica.

Sendo uma cadeia linear de átomos, conforme a Figura 12, onde cada átomo está separado por uma distância a do átomo vizinho, essa cadeia de átomos está sob a influência de um potencial periódico. No modelo *tight binding* supõe-se que exista um único orbital $|n\rangle$ para cada átomo da cadeia, onde esses orbitais são ortogonais⁶ entre si.

A função de onda para esse sistema é escrita como sendo uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, do inglês: *linear combination of atomic orbitals*⁷) da seguinte forma⁸

$$|\psi\rangle = \sum_n \phi_n |n\rangle, \quad (1.27)$$

onde ϕ_n são coeficientes complexos. A equação de Schrödinger é dada por

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle. \quad (1.28)$$

Aplicando a relação de completudeza $\sum_m |m\rangle \langle m| = 1$ e operando com $\langle n|$ na Equação

⁵Fazendo $N = \frac{L}{a}$ e adicionando a correção na energia para cadeias infinitas.

⁶ $\langle n|m\rangle = \delta_{nm}$.

⁷É creditado a J. E. Lennard-Jones como sendo o pioneiro a usar de forma quantitativa a teoria de orbitais moleculares apresentado em uma conferência na *Faraday Society* [63].

⁸A função de onda deve satisfazer o Teorema de Bloch [64] $\psi_k(\vec{r} + \vec{R}') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}'} \psi_k(\vec{r})$.

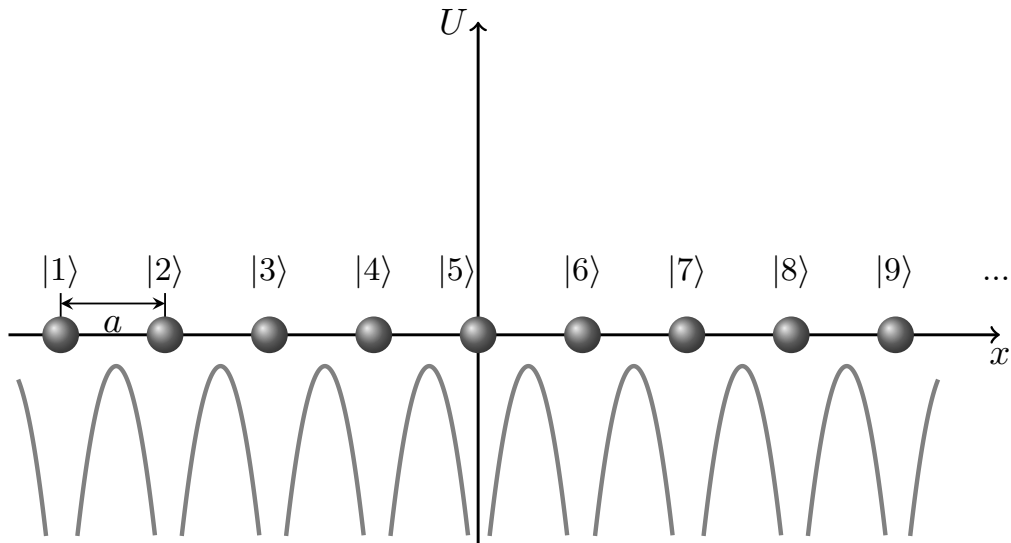


Figura 12: Representação de uma cadeia linear de átomos com constante de rede a sob a influência de um potencial periódico (curvas em cinza). Em cada átomo existe apenas um único orbital $|n\rangle$.

1.28 e utilizando a definição da função de onda dada na Equação 1.27 segue que a equação de Schrödinger efetiva será

$$\begin{aligned} \langle n | \sum_m H |m\rangle \langle m | \psi \rangle &= E \langle n | \psi \rangle, \\ \sum_m H_{nm} \phi_m &= E \phi_n. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Para encontrar as soluções da Equação 1.29 deve-se fazer algumas considerações sobre o Hamiltoniano, tratando-o como sendo a soma de um termo cinético com um potencial devido a cada átomo (sendo \vec{R}_i a posição do i -ésimo núcleo), isto é

$$H = T + \sum_i U_i \quad \text{onde} \quad \begin{cases} T = \frac{p^2}{2m}, \\ U_i = U(\vec{r} - \vec{R}_i). \end{cases} \quad (1.30)$$

Aplicando-o no orbital $|m\rangle$, temos:

$$\begin{aligned} H |m\rangle &= (T + U_m) |m\rangle + \sum_{i \neq m} U_i |m\rangle, \\ H |m\rangle &= \epsilon_0 |m\rangle + \sum_{i \neq m} U_i |m\rangle. \end{aligned} \quad (1.31)$$

O termo $T + U_m$ é o Hamiltoniano do sistema caso existisse apenas um núcleo (m -ésimo núcleo) e a energia ϵ_0 obtida ao operar o Hamiltoniano no orbital $|m\rangle$ é a energia de um elétron no núcleo m no cenário em que não exista mais nenhum outro núcleo. Podemos escrever

o elemento de matriz H_{nm} da seguinte maneira:

$$H_{nm} = \varepsilon_0 \delta_{nm} + \sum_{i \neq m} \langle n | U_i | m \rangle, \quad (1.32)$$

O objetivo agora consiste em propor uma interpretação e conseqüentemente uma solução para o segundo termo na Equação 1.32. De início, sugere-se que a superposição dos orbitais atômicos é pequena, logo, a aproximação de primeiros vizinhos é suficiente, onde este termo será não nulo apenas quando $n = m$ ou $n = m \pm 1$, resumizando:

$$\sum_{i \neq m} \langle n | U_i | m \rangle = \begin{cases} U_0 & \text{se } n = m, \\ -\gamma & \text{se } n = m \pm 1, \\ 0 & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (1.33)$$

portanto o elemento de matriz H_{nm} é escrito agora da seguinte forma

$$H_{nm} = \varepsilon \delta_{nm} - \gamma (\delta_{n+1,m} + \delta_{n-1,m}), \quad (1.34)$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_0 + U_0$ sendo chamado de energia de sítio, que é a energia de cada sítio atômico na cadeia linear; e γ é conhecido como energia de *hopping*, que contabiliza a energia associada ao “salto” que o elétron localizado no orbital molecular $|m\rangle$ pode realizar até o primeiro orbital vizinho $|m \pm 1\rangle$. Descrito o Hamiltoniano, agora se propõe uma solução em ondas planas para a resolver a equação de Schrödinger para o sistema periódico como sendo

$$\phi_n = \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}}, \quad (1.35)$$

sendo N o número de sítios no sistema. Aplicando a Equação 1.35 na Equação 1.29 e usando a Equação 1.34, obtêm-se então

$$\sum_m H_{nm} \phi_m = \varepsilon \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} - \gamma \left[\frac{e^{-ik(n+1)a}}{\sqrt{N}} + \frac{e^{-ik(n-1)a}}{\sqrt{N}} \right] = E \phi_n, \quad (1.36)$$

ou em uma forma mais compacta

$$E(k) = \varepsilon - 2\gamma \cos(ka). \quad (1.37)$$

A relação de dispersão obtida na Equação 1.37 representa a dispersão dos estados eletrônicos (estrutura de bandas) da cadeia cumulênica, porém, essas cadeias são instáveis e sofrem uma distorção em seus níveis de energia (distorção de Peierls) culminando no surgimento de um *gap* de energia, isso pode ser melhor entendido ao aplicar o modelo *tight binding* para cadeias diatômicas, ou no caso as cadeias poliônicas. A solução desse problema se dá de forma análoga ao que foi feito anteriormente para a cadeia monoatômica, porém, agora as funções de onda serão diferentes em conseqüência da dimerização, A equação de Schrödinger para o

sistema dimerizado será⁹

$$\begin{cases} \sum_m H_{nm}^\alpha \phi_m^\alpha = \varepsilon^\alpha \phi_n^\alpha - \gamma [\phi_n^\beta + \phi_{n-1}^\beta] = E \phi_n^\alpha, \\ \sum_m H_{nm}^\beta \phi_m^\beta = \varepsilon^\beta \phi_n^\beta - \gamma [\phi_n^\alpha + \phi_{n+1}^\alpha] = E \phi_n^\beta. \end{cases} \quad (1.38)$$

As soluções propostas para os orbitais moleculares são também na forma de funções de onda

$$\begin{cases} \phi_n^\alpha = A_n e^{-ikna}, \\ \phi_n^\beta = B_n e^{-ikna}. \end{cases} \quad (1.39)$$

Ao aplicar essas soluções na Equação 1.38 e após algumas manipulações, chega-se ao determinante da equação de autovalores dado por

$$\det \begin{vmatrix} \varepsilon^\alpha - E & -\gamma(1 + e^{ika}) \\ -\gamma(1 + e^{-ika}) & \varepsilon^\beta - E \end{vmatrix} = 0. \quad (1.40)$$

cujas soluções da equação secular são

$$E_\pm(k) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon^\alpha + \varepsilon^\beta \pm \sqrt{(\varepsilon^\alpha - \varepsilon^\beta)^2 + 8\gamma^2 (1 + \cos(ka))} \right].^{10} \quad (1.41)$$

A relação de dispersão eletrônica para essas cadeias (monoatômica e diatômica) está exposta na Figura 13

1.2.4 Estabilidade das Cadeias Lineares

Um grande desafio para a comunidade científica reside na síntese e investigação de cadeias lineares de carbono isoladas, pois essas estruturas apresentam uma alta instabilidade quando em condições ambientes (resultando na destruição da amostra). Essa instabilidade é devida a sua alta reatividade com elementos e moléculas abundantes em nossa atmosfera como oxigênio e água [65, 66]. Essa instabilidade também provoca, com o tempo, uma transição de hibridização $sp-sp^2$ perdendo o caráter linear e adquirindo um caráter poliacetilenico [62, 65–70].

Algumas estratégias foram utilizadas objetivando estabilizar as cadeias lineares de carbono. A adição de átomos ou grupos moleculares nas extremidades das cadeias [71, 72] e ainda o confinamento de cadeias no interior de nanotubos de carbono [4, 5, 37, 45, 73–78] são estratégias de sucesso no processo de estabilização das cadeias. O confinamento (também chamado de preenchimento endoedral) dessas cadeias apresenta-se como uma excelente técnica para auxiliar na investigação dessas cadeias devido ao fato que o ambiente interno dos nanotubos ser inerte permitindo que as cadeias continuem lineares mesmo em condições ambiente e

⁹Os átomos da base serão chamados aqui de átomo α e átomo β .

¹⁰No limite em que $\varepsilon^\alpha = \varepsilon^\beta$ a solução da cadeia monoatômica é recuperada.

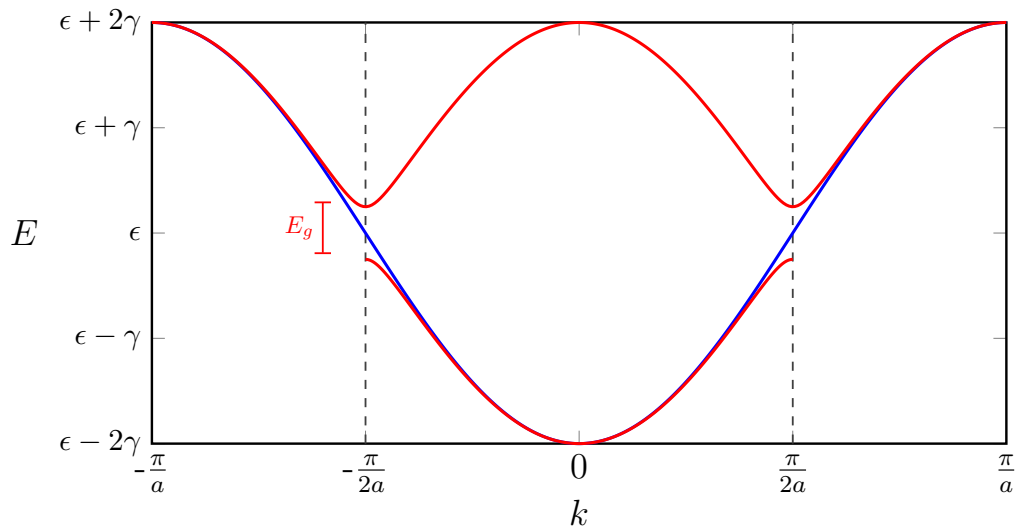


Figura 13: Dispersão das bandas de energia eletrônica calculada via modelo *tight binding*. A curva em azul mostra a relação de dispersão para a cadeia monoatômica e as curvas em vermelho representam a dispersão para a cadeia diatômica evidenciando o surgimento de um *gap* eletrônico no valor de $E_g = \left[(\epsilon^\alpha - \epsilon^\beta)^2 + 8\gamma^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ em $k = \pm \frac{\pi}{2a}$.

extremas de pressão e temperatura. Na Figura 14 observa-se algumas imagens de microscopia eletrônica e representação desses sistemas híbridos cadeia-nanotubo.

Além da estabilização das cadeias, o confinamento também leva ao surgimento de alguns fenômenos interessantes do ponto de vista mecânico e eletrônico. Tais fenômenos serão apresentados e discutidos nesta tese.

1.3 Nanotubos de Carbono

O nanotubo de carbono é classificado como um dos alótropos do carbono que mais atraiu o interesse da comunidade científica nas últimas décadas. A primeira observação dessa estrutura é creditada a Iijima¹¹ que em 1991 reportou a formação de nanotubos de múltiplas paredes em um dos eletrodos usados no método de descarga por arco [24]. Alguns anos depois, em 1993, Iijima e Ichihashi reportaram a formação de um nanotubo de parede única [25]. Na Figura 15 observa-se as imagens dessas estruturas obtidas por Iijima e Ichihashi.

Um nanotubo de carbono pode ser descrito conceitualmente como sendo uma fita de grafeno enrolada cilindricamente. No entanto, a depender da forma como a fita de grafeno for enrolada, as propriedades desses nanotubos tendem a mudar. Essas maneiras de enrolar a fita geram diferentes simetrias em torno da borda do nanotubo. Os nanotubos são classificados, quanto a simetria em torno do eixo de circunferência, em: *zigzags*, *armchairs* e quirais; esta

¹¹Iijima ser creditado como o primeiro a observar a formação dos nanotubos de carbono ainda é um tema de debate na comunidade científica. Em 1952 na extinta União Soviética, Radushkevich e Lukyanovich reportaram a observação de 50 nanotubos de carbono [81]. Abrahamson, em 1979, apresentou em uma conferência na Universidade da Pensilvânia evidências da formação de nanotubos de carbono via método similar ao realizado posteriormente por Iijima [82].

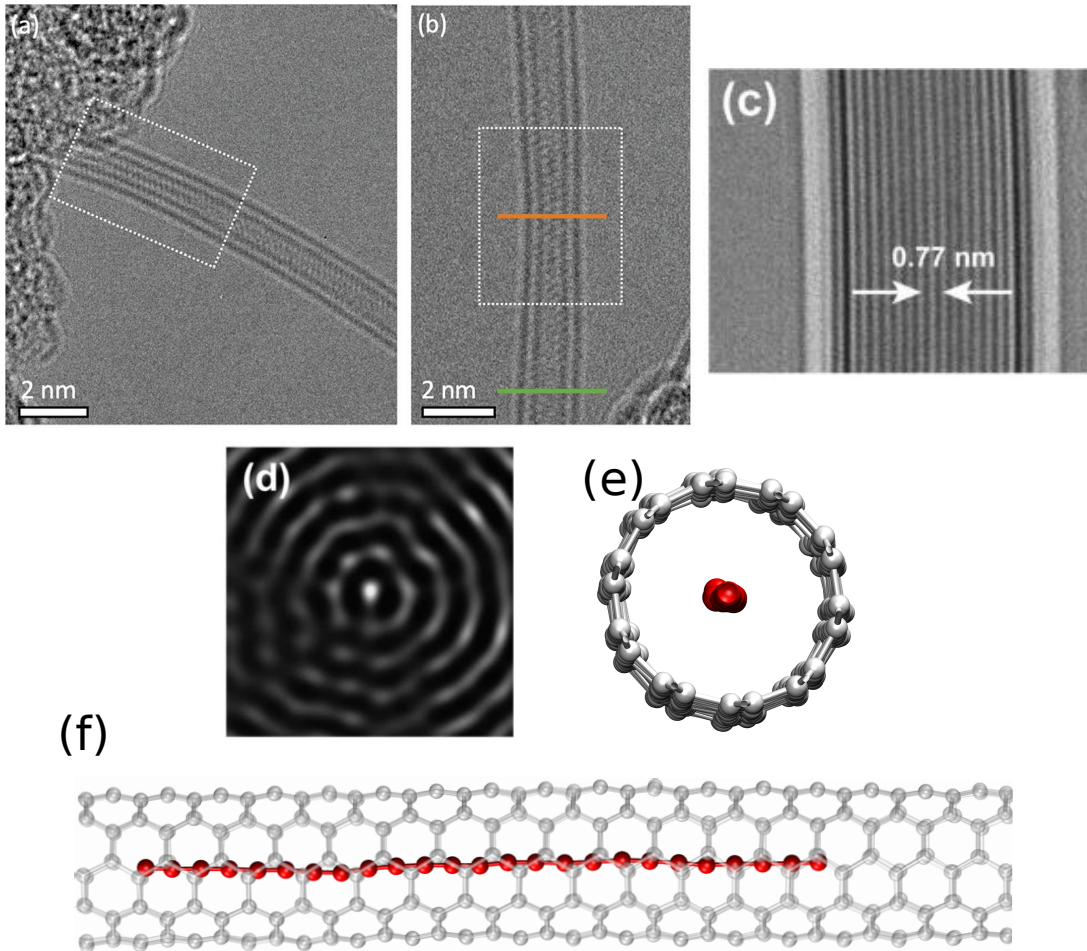


Figura 14: Imagens via microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês: *transmission electron microscopy*) de uma cadeia de carbono no interior de um (a) nanotubo de carbono de parede dupla e (b) uma mudança no diâmetro do nanotubo via interação com a cadeia. Imagens via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês: *high resolution transmission electron microscopy*) da visão (c) lateral (d) e transversal de um nanotubo de carbono de múltiplas paredes com uma cadeia confinada em seu interior. Visão da seção (e) transversal e (f) lateral de uma cadeia de carbono confinada em um nanotubo de parede simples (a cor dos átomos foi mudada para facilitar a visualização). Adaptado das referências [4, 79, 80].

propriedade é chamada de quiralidade. Na prática, os nanotubos possuem um comprimento da ordem de micrômetros e um diâmetro da ordem de nanômetros, o que resulta em uma razão comprimento/diâmetro grande o suficiente para que os nanotubos sejam tratados como materiais unidimensionais [83].

Chama-se os índices (n, m) de índices quirais e eles são responsáveis por definir os vetores quiral \vec{C}_h e translacional \vec{T} da rede cristalina da estrutura. Desprezando os efeitos de curvatura no tamanho das ligações químicas, o vetor quiral define o diâmetro do nanotubo da seguinte forma

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}, \quad (1.42)$$

onde $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, sendo \vec{a}_i os vetores de rede do grafeno e $a = |\vec{a}_i| = a_{C-C}\sqrt{3} \approx 2,46 \text{ \AA}$ é

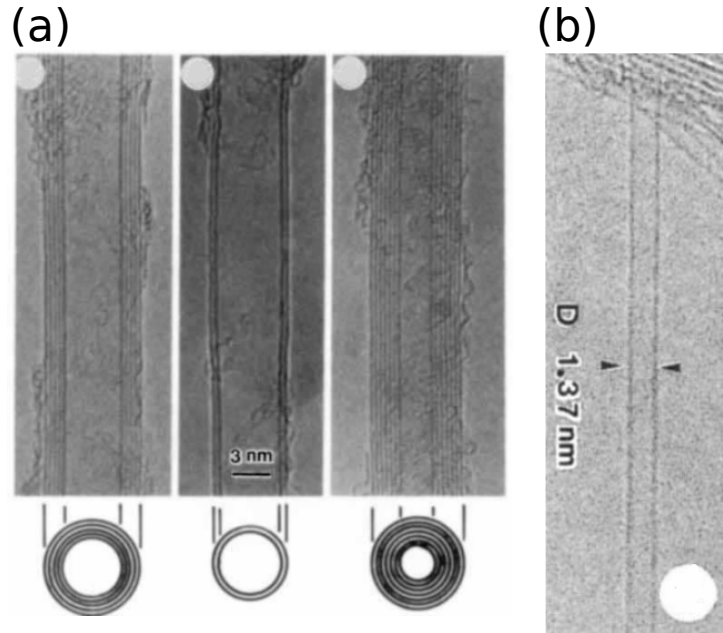


Figura 15: (a) Imagens via microscopia eletrônica de transmissão de nanotubos de carbono de múltiplas paredes e (b) parede única, observados por Iijima. Adaptado das referências [24, 25].

chamada de constante de rede¹². Quando $n = m$ corresponde a um nanotubo *armchair*, quando $m = 0$ corresponde a um nanotubo *zigzag* e quando $n \neq m$ ($0 < |m| < n$) corresponde a um nanotubo quiral.

O ângulo quiral θ , também utilizado para definir a quiralidade dos nanotubos, é o ângulo entre o vetor quiral \vec{C}_h e o vetor de rede \vec{a}_1 e é dado por

$$\theta = \arccos\left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|}\right) = \arctan\left[\frac{\sqrt{3}m}{(2n+m)}\right], \quad \text{onde } 0 \leq \theta \leq 30^\circ. \quad (1.43)$$

Nanotubos *armchairs* apresentam $\theta = 30^\circ$ e *zigzags* possuem $\theta = 0^\circ$. Os nanotubos quirais possuem um valor arbitrário para θ , porém, dentro do limite imposto na Equação 1.43. O vetor translacional \vec{T} é ortogonal ao vetor quiral e paralelo ao eixo do nanotubo, junto com o vetor quiral \vec{C}_h eles definem a célula unitária do nanotubo (retângulo 0ABB' na Figura 16). Expressa-se então vetor translacional como sendo¹³

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad \text{onde} \quad \begin{cases} t_1 = \frac{2m+n}{\text{mdc}(2m+n, 2n+m)} \\ t_2 = -\frac{2n+m}{\text{mdc}(2m+n, 2n+m)} \end{cases} \quad (1.44)$$

onde $\text{mdc}(2m+n, 2n+m)$ é o máximo divisor comum de $2m+n$ e $2n+m$. O comprimento do vetor translacional é dado por

$$|\vec{T}| = \sqrt{3} \frac{|\vec{C}_h|}{\text{mdc}(2m+n, 2n+m)}. \quad (1.45)$$

¹² a_{C-C} é o comprimento de ligação entre dois átomos de carbono no grafeno e possui valor de $\sim 1,42 \text{ \AA}$.

¹³Obtidos através da relação de ortogonalidade entre os vetores quiral e translacional.

O número de hexágonos por célula unitária N é obtido através da seguinte equação

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 2 \frac{(n+m+nm)}{mnc(2m+n, 2n+m)}. \quad (1.46)$$

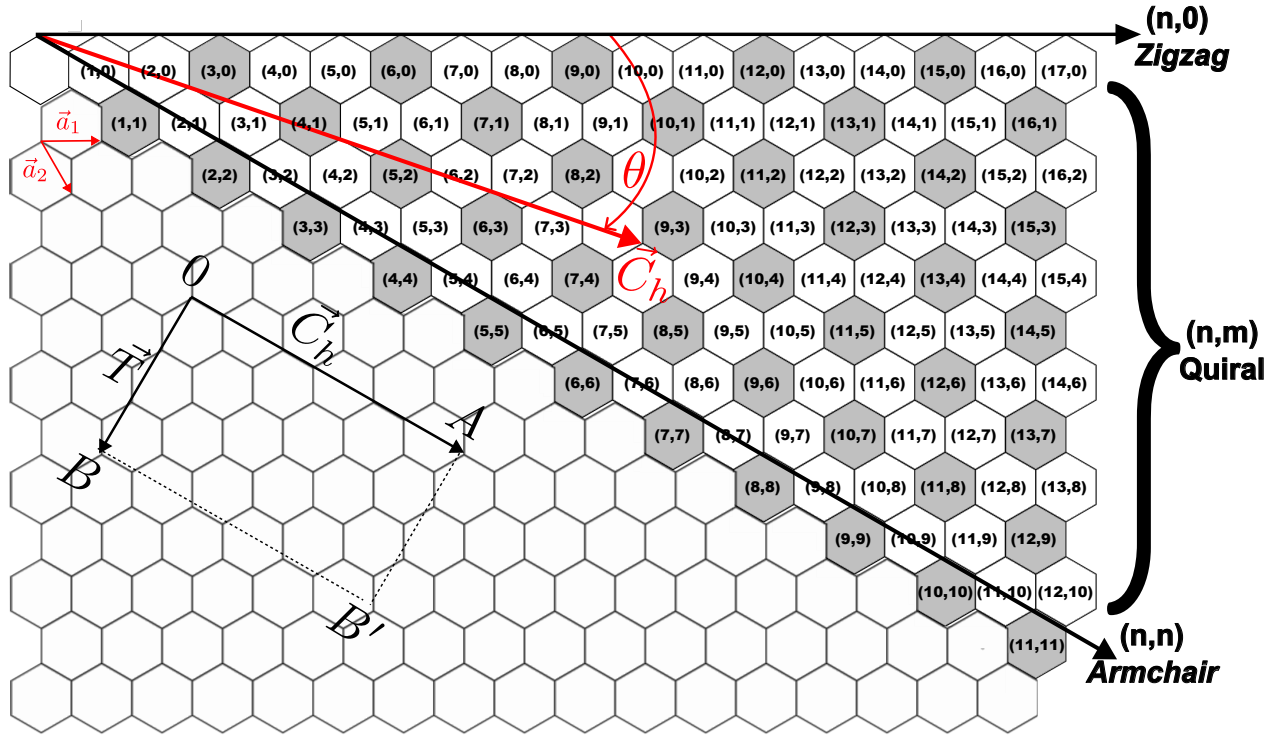


Figura 16: Representação dos parâmetros essenciais para a construção de um nanotubo de carbono mapeados na folha de grafeno. Os hexágonos em cinzas representam os nanotubos que apresentam um comportamento eletrônico metálico, enquanto os hexágonos em brancos são os nanotubos semicondutores.

1.3.1 Propriedades Mecânicas

As excelentes propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono o tornam um alvo da comunidade científica na sua caracterização e intensa exploração de suas propriedades. Lourié *et al.* [84] estimaram experimentalmente o módulo de Young de uma amostra de SWCNT e MWCNT via deslocamento da banda D em função da temperatura, e obtiveram valores em torno de 2825 - 3577 GPa para SWCNTs e 1718-2437 GPa para MWCNTs. A literatura é farta no que diz respeito a determinação experimental do módulo de Young para nanotubos de carbono [85–93], onde os valores diversos obtidos por diferentes técnicas são relatados, porém, todos eles concordam que o módulo de Young, em média, para os nanotubos de carbono é em torno de 1 TPa.

Essas estruturas apresentam uma alta resistência à tração, conforme relatado por Seetharamappa *et al.* [94], onde eles obtiveram experimentalmente um valor para a resistência

à tração de 150 GPa para SWCNTs e MWCNTs. Kang *et al.* obtiveram um valor menor, em torno de 50 GPa [95]. Utilizando simulações de dinâmica molecular, Yakobson *et al.* [96–98] também reportaram um valor de 150 GPa para a resistência à tração. Para fins de comparação, o aço apresentam um módulo de Young em torno de 200 GPa e resistência a tração em torno de 0,4 GPa [99].

Popov *et al.* [100] realizaram um estudo teórico e sistemático das propriedades mecânicas de nanotubos de carbono com diferentes diâmetros via método da matriz de constantes de força. Eles encontraram um valor máximo para o módulo de *bulk* de 38 GPa para um nanotubo de diâmetro em torno de 12 Å, além de calcular o módulo de Young dentro da mesma metodologia. Vale ressaltar que essa dependência do módulo de Young com o inverso do diâmetro pode ser vista de um ponto de vista da área, com o aumento da área o módulo de Young diminuirá. Os resultados obtidos por eles podem ser visualizados na Figura 17.

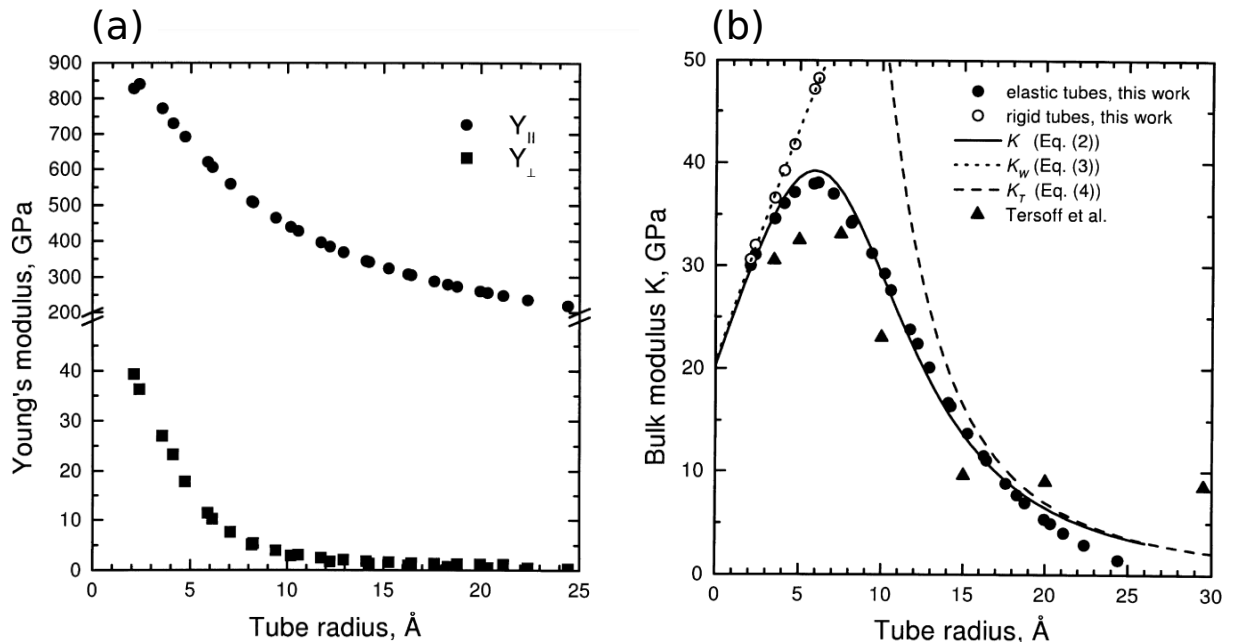


Figura 17: (a) Módulo de Young em função do raio do nanotubo de carbono mostrando a redução do módulo com o aumento do diâmetro do nanotubo. (b) Módulo de *bulk* em função do raio do nanotubo comparado com cálculos de dinâmica molecular. Adaptado da referência [100].

1.3.2 Propriedades Vibracionais

É necessário um bom entendimento das propriedades vibracionais de um material para ter capacidade de implementá-lo de forma prática para o seu uso pela sociedade, como, por exemplo, em várias áreas da engenharia, existem diversos métodos para estudar o comportamento vibracional dos nanotubos: espectroscopia Raman, método da matriz de constantes de força e abordagem via propagação de ondas [83, 101, 102]. Na Figura 18 observa-se alguns desses resultados, onde é mostrado a dispersão de fônons para um nanotubo *armchair* e *zig-zag* (Figura 18a), respectivamente. Nota-se o aumento na quantidade de ramos se comparado ao caso da cadeia linear, aumento esse devido a quantidade de átomos na célula unitária. Na

Figura 18b observa-se o espectro Raman de um SWCNT e a representação de alguns modos normais de vibração, destacando-se o RBM (do inglês: radial breathing mode) e a banda G (G^+ e G^-).

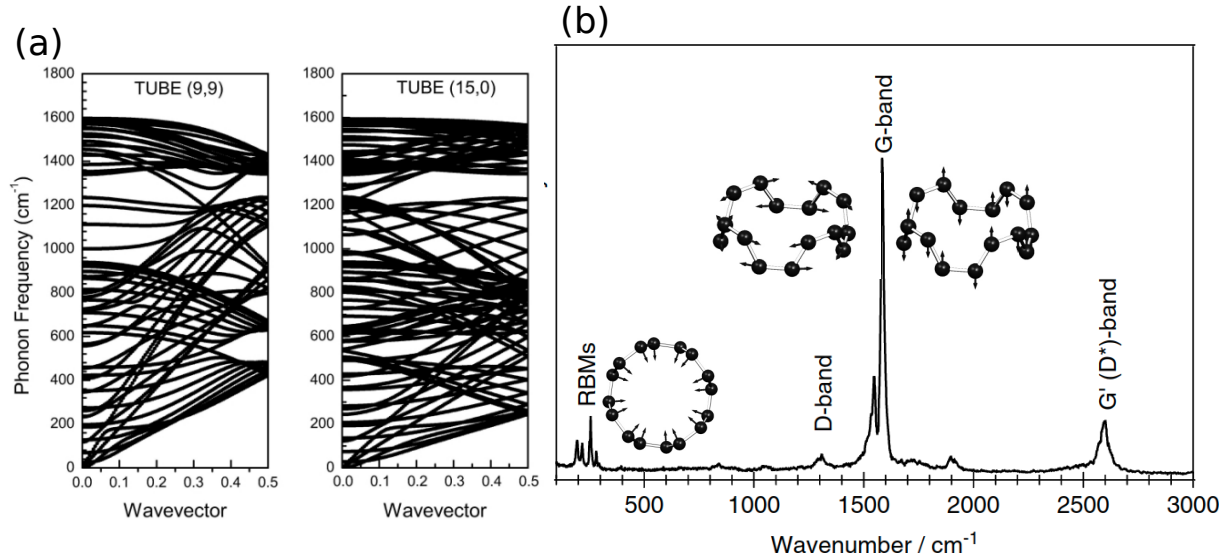


Figura 18: (a) Dispersão de fônons dos nanotubos (9,9) e (15,0) utilizando o método da matriz de constantes de força. (b) Espectro Raman de um nanotubo de carbono de parede única com a representação de uma célula unitária de um nanotubo *armchair* (4,4) e os autovetores dos modos de vibrações. Adaptado das referências [100, 103, 104].

O modo RBM é um modo que surge na faixa de frequência em torno de 150-550 cm⁻¹ e é o modo onde os átomos de carbono vibram radialmente. A frequência de vibração desse modo é dada por [105, 106]

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (1.47)$$

onde A e B são parâmetros determinados experimentalmente e d_t o diâmetro do nanotubo. Identificar esse modo têm importância para a determinação da quiralidade do nanotubo por meio do gráfico de Kataura [107].

O outro modo de vibração importante é a banda G, que surge na faixa de frequência em torno de 1500-1605 cm⁻¹ e é o modo onde os átomos de carbono vibram ao longo do eixo do nanotubo (G^+) e de sua circunferência (G^-). A frequência de vibração desse modo é dada por [105, 106]

$$\omega_{G^-} = G^+ - \frac{\zeta}{d_t^2}, \quad (1.48)$$

onde $\zeta = 47,7$ cm⁻¹ para nanotubos semicondutores e $\zeta = 79,5$ cm⁻¹ para nanotubos metálicos. Desse modo pode-se obter também o diâmetro do nanotubo além de determinar o estado eletrônico do nanotubo, tendo em vista que o gráfico de Kataura apresenta curvas diferentes a depender se o nanotubo é metálico ou semicondutor.

1.3.3 Propriedades Eletrônicas

Utilizando os vetores quiral e translacional, a rede recíproca de um nanotubo de carbono pode ser encontrada assumindo as seguintes relações

$$\begin{cases} \vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, & \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0, \\ \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, & \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi. \end{cases} \quad (1.49)$$

onde \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são vetores da rede recíproca, sendo o primeiro o vetor na direção da circunferência do nanotubo e o segundo ao longo de seu eixo. Esses vetores são escritos como sendo¹⁵

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right) \quad e \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} \left(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2 \right), \quad (1.50)$$

sendo \vec{b}_1 e \vec{b}_2 os vetores primitivos da rede recíproca do grafeno (suas definições são expostas na Seção 1.4.2). Sendo $N\vec{K}_1 = -t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2$ um vetor translação da rede recíproca do grafeno, logo, pela própria definição da rede recíproca, dois vetores de onda diferindo por $N\vec{K}_1$ serão equivalentes. Como os inteiros t_1 e t_2 não possuem um divisor comum diferente da unidade, nenhum dos $N - 1$ vetores $\mu\vec{K}_1$ (com $\mu = 1, \dots, N - 1$) são vetores da rede recíproca do grafeno, logo, os N vetores de onda $\mu\vec{K}_1$ darão origem a vetores discretos \vec{k} (chamados de linhas de corte) com comprimento igual a $2\pi/|\vec{T}|$, que é o comprimento da 1ª Zona de Brillouin. Isto ocorre devido ao fato de \vec{K}_1 ser quantizado devido as condições periódicas de contorno de \vec{C}_h . Devido a simetria de translação, os vetores de onda serão contínuos na direção de \vec{K}_2 para um nanotubo infinito¹⁶, sendo então $k\vec{K}_2/|\vec{K}_2|$.

A dispersão de energia do nanotubo de carbono pode então ser calculada através do método de *zone folding* aplicado à dispersão de energia do grafeno (onde $E_{grafeno}$ é dado pelas Equações 1.53 e C.10), resultando em

$$E(k, \mu) = E_{grafeno} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right). \quad (1.51)$$

Na Figura 19 visualiza-se esse resultado para a dispersão da energia para nanotubos (5,5) (Figura 19a) e (8,0) (Figura 19c) e suas respectivas projeções 2D com as linhas de corte (Figura 19b e Figura 19d, respectivamente).

1.4 Grafeno

Desde as primeiras medidas realizadas no grafeno por Novoselov e Geim, esse material tem atraído bastante atenção da comunidade científica [14]. O grafeno é um alótropo do carbono com hibridização sp^2 arranjado em uma rede de Bravais hexagonal ou favo-de-mel (*honeycomb lattice*) com a espessura de um átomo de carbono (Figura 20a). A síntese do gra-

¹⁴Usando a relação de ortogonalidade entre vetores da rede real e rede recíproca $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

¹⁵Usando as Equações 1.44 e 1.46.

¹⁶Caso o nanotubo possua um tamanho finito L , o espaço entre os vetores de onda será $2\pi/L$.

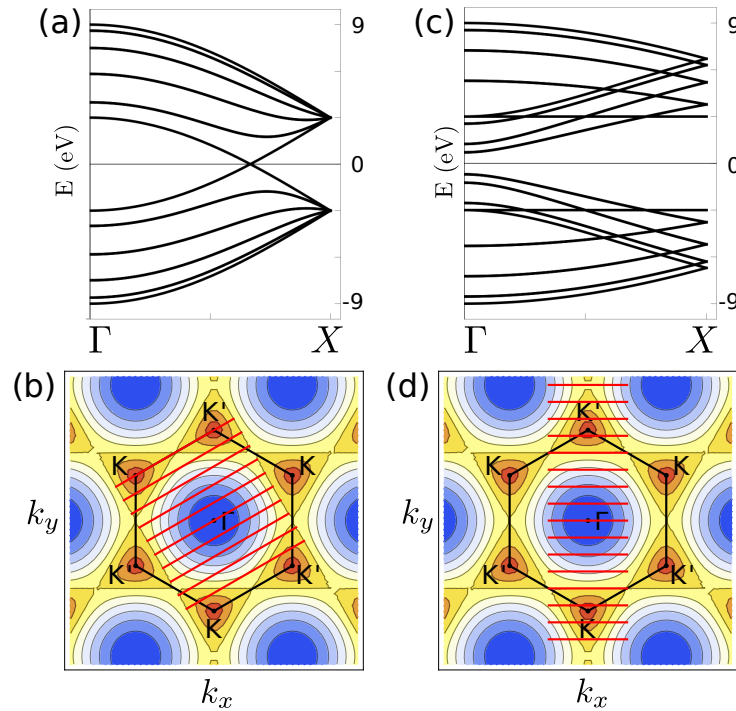


Figura 19: Estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos (a) (5,5) e sua respectiva (b) projeção 2D. Estrutura de bandas eletrônicas dos nanotubos (c) (8,0) e sua respectiva (d) projeção 2D. Dispersão calculada através do método *tight binding* implementado no pacote *Mathematica* [108]. Os parâmetros utilizados no cálculo foram: $\varepsilon = 0,0$ eV, $\gamma = -3,0$ eV e $s = 0,0$ eV.

feno pode ser separada em dois grupos: *top-down* e *bottom-up* [109], onde o primeiro envolve a “quebra” do grafite para separar os planos de grafeno, como, por exemplo, o método de exfoliação mecânica utilizada por Novoselov e Geim [14], descarga em arco [110] e esfoliação em fase líquida [111]. O segundo possui como exemplo a técnica de crescimento epitaxial [112] e deposição química em vapor (CVD) para formar o grafeno [113].

O grafeno se organiza em uma rede de Bravais hexagonal, com dois átomos na base (losango vermelho na Figura 20a) onde os vetores da rede são dados por

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad e \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (1.52)$$

sendo $a = \sqrt{3}a_{C-C}$.¹⁷

1.4.1 Propriedades Mecânicas

Um dos motivos que faz com que o grafeno atraia a atenção da comunidade científica, são suas excelentes propriedades mecânicas, como, por exemplo um alto valor para a condutividade térmica e módulo de Young. Balandin *et al.* com auxílio da espectroscopia Raman reportou um valor de 4840-5300 W/mK, sendo o grafeno então um bom condutor térmico que o torna excelente para aplicações na eletrônica [115]. Bosak *et al.* [116] reportaram um valor de 1,1 TPa para o módulo de Young, obtidos experimentalmente via espalhamento de

¹⁷ a_{C-C} sendo o comprimento de ligação dos carbonos sp^2 no grafeno com valor $\sim 1,42$ Å.

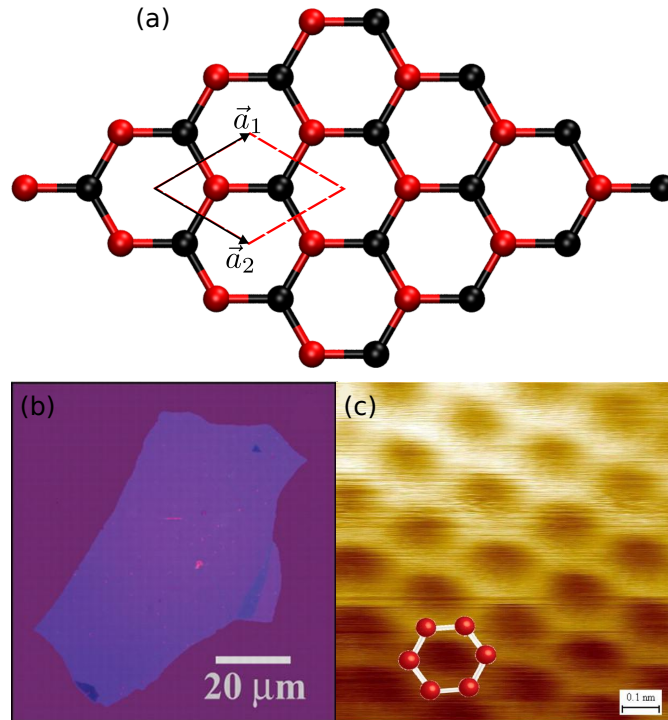


Figura 20: (a) Representação da rede do grafeno com os respectivos vetores de rede e célula unitária. As cores diferentes dos átomos servem como um auxílio para identificar a base do grafeno e mostrar que do ponto de vista cristalográfico eles são diferentes. (b) Imagem da primeira observação do grafeno por Novoselov e Geim. (c) Imagem obtida via microscopia de transmissão por Stolyarova *et al.*. Adaptado das referências [14, 114].

raios-X. Lee *et al.* [48] reportaram um valor de 1,1 TPa para o módulo de Young e uma resistência à ruptura de aproximadamente 130 GPa, valores esses obtidos usando nanoindentação através da microscopia de força atômica (Figura 21). A literatura que versa sobre as propriedades elásticas do grafeno, do ponto de vista teórico que, em sua maioria concorda com os resultados experimentais no valor em torno de 1,0 TPa [117–121]. Esses resultados sugerem que o grafeno é um forte candidato para a construção de sensores de *stress*, com uma aplicação prática nas telas sensíveis ao toque de aparelhos eletrônicos [122].

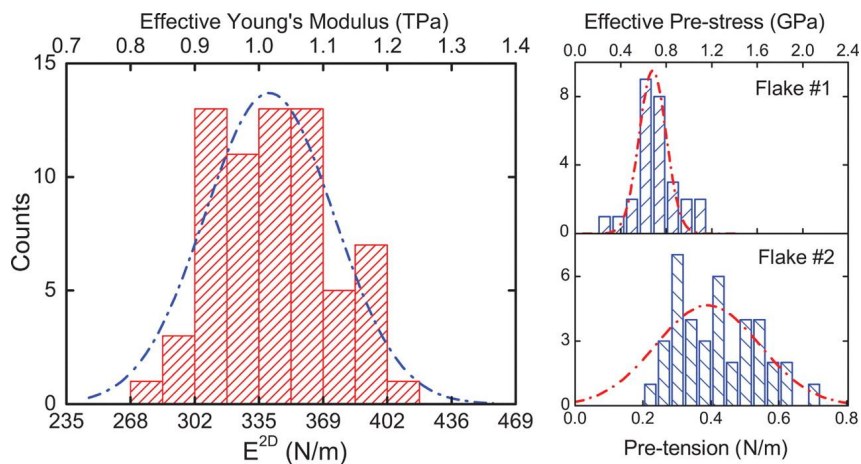


Figura 21: Resposta elástica dos experimentos realizados por Lee *et al.* onde se observa o valor aproximado de 1,1 TPa para o módulo de Young. Adaptado da referência [48].

1.4.2 Propriedades Eletrônicas

A dispersão de energia para o grafeno, obtida via método *tight binding*, é dada por (Vide Apêndice C para mais detalhes)

$$E_{\pm}(k) = \pm\gamma\sqrt{3 + 4\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 2\cos\left(\sqrt{3}k_y a\right)}. \quad (1.53)$$

A dispersão de energia (apenas os orbitais π) pode ser vista na Figura 22a. O ramo superior da estrutura de bandas representa a energia do orbital π^* antiligante e o ramo inferior representa a energia do orbital π ligante. Nota-se também que os ramos se encontram no ponto de alta simetria K , isto é, o grafeno possui um *gap* eletrônico nulo nesse ponto especial da zona de Brillouin. A energia nessa região possui uma dependência linear com k , sendo que a solução nessa região é a mesma da Hamiltoniana de Dirac para férmions sem massa [123]¹⁸.

Na Figura 22b observa-se a célula unitária do grafeno no espaço recíproco, isto é, a 1ª Zona de Brillouin, onde os vetores da rede recíproca são expressos como sendo

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right). \quad (1.54)$$

O caminho de alta simetria $K\Gamma MK$ é destacado também na Figura 22b. Na Figura 22c está exposta a dispersão de bandas do grafeno com dependência 2D de k_x e k_y .

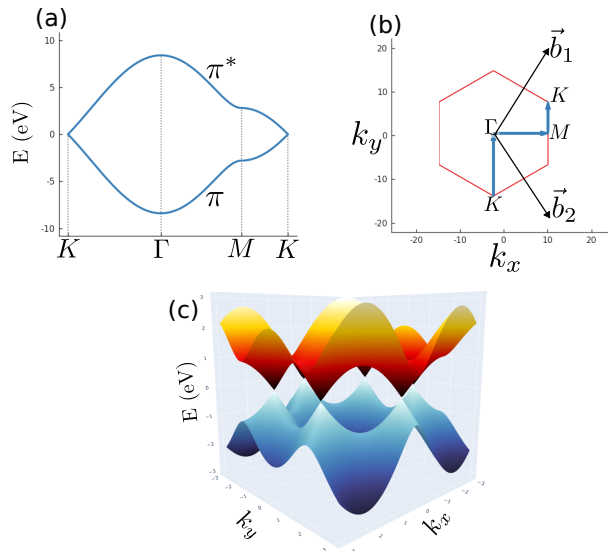


Figura 22: (a) Dispersão de energias para os elétrons π calculada através do método *tight binding* implementado no pacote *pybinding* [124]. (b) 1ª Zona de Brillouin do grafeno com o caminho de alta simetria utilizado no cálculo de estrutura eletrônica. (c) Representação tridimensional da dispersão de energia para os elétrons π . Os parâmetros utilizados no cálculo foram: $\varepsilon = 0,0$ eV, $\gamma = -2,8$ eV e $s = 0,0$ eV.

¹⁸Essa região do espaço recíproco é chamada de Cone de Dirac.

2 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento dessa tese. As duas primeiras seções contemplam alguns tópicos introdutórios no tratamento do problema de muitos corpos. Na terceira, quarta e quinta seções discutimos brevemente sobre a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que foi a técnica empregada na investigação dos sistemas apresentados aqui nessa tese. Na sexta seção discutimos de maneira breve sobre o programa utilizado para realizar os cálculos através da DFT e a metodologia utilizada em cada sistema estudado.

2.1 Hamiltoniano de um Sistema de Muitos Corpos

Dado um sistema de muitos corpos, com N , Z_α e M_α sendo o número de núcleos, carga e massa, respectivamente, e onde cada um desses núcleos está localizado em \mathbf{R}_α e todos eles sendo associados a n elétrons com carga e , massa m_e e localizados na posição \mathbf{r}_α , o seu Hamiltoniano pode ser descrito da seguinte forma

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha}}_{\text{Energia Cinética Nuclear}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2}_{\text{Energia Cinética Eletrônica}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}}_{\text{Interação Elétron-Núcleo}} \\
 & + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \beta}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}}_{\text{Interação Núcleo-Núcleo}} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\text{Interação Elétron-Elétron}},
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

ou, de uma forma mais compacta, descrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e}. \tag{2.2}$$

Na Equação 2.2, o termo \hat{T}_n representa o operador energia cinética nuclear, \hat{T}_e é o operador energia cinética eletrônica, e \hat{V}_{e-n} é o potencial eletrostático da interação entre os elétrons e os núcleos. Os dois últimos termos \hat{V}_{n-n} e \hat{V}_{e-e} são, respectivamente, o potencial de interação nuclear e o potencial de interação eletrônica.

Solucionando a equação de Schrödinger independente do tempo, podemos obter os estados desse sistema de muitos corpos

$$\hat{H} |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = E |\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \tag{2.3}$$

onde $|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ e E são os autoestados do sistema de muitos corpos e os autovalores de energia, respectivamente.

A Equação 2.3 é também conhecida como a equação de autovalores da mecânica quântica, onde ela possui uma propriedade essencial para a sua solução, que versa a respeito da densidade de probabilidade e de sua normalização. Essa propriedade é advinda da conhecida Regra de Born [125] e é escrita como

$$\langle \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle = 1. \quad (2.4)$$

A Equação 2.3 é solucionável de forma exata, apenas para o átomo de hidrogênio. Em outros casos, devemos lançar mão de métodos aproximativos para auxiliar na solução analítica da equação de Schrödinger.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer é um dos métodos aproximativos que têm como objetivo solucionar a Equação 2.3. Esta aproximação foi discutida inicialmente em um artigo publicado em 1927 por Max Born e Robert Oppenheimer [126]. Sua aplicabilidade reside no fato de que como os elétrons são muito menos massivos que os núcleos $\left(\frac{m_e}{M_\alpha} \text{ da ordem de } 10^{-6} \text{ a } 10^{-4}\right)$, de tal forma que os elétrons são aptos a manter uma configuração de equilíbrio à medida que os núcleos mudam de posição. Esta aproximação também recebe o nome de Aproximação Adiabática, devido à mudança gradual da posição nuclear e a rápida adaptação nas posições eletrônicas, isto é, se denotamos um tempo T_i como sendo o tempo “interno” que representa o movimento do sistema como um todo e T_e o tempo “externo” sobre o qual os parâmetros do sistema mudam suavemente, um processo adiabático é aquele onde $T_e \gg T_i$ [127].

Partindo das equações 2.2 e 2.3, onde os operadores energia cinética eletrônica e nuclear são escritos respectivamente, como

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.5)$$

e

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha}. \quad (2.6)$$

E os operadores energia potencial da interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo são escritos respectivamente, como

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha < \beta}^n \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.8)$$

e

$$\hat{V}_{e-n} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (2.9)$$

Nota-se que a Equação 2.9 apresenta uma indeterminação quando $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_{\alpha}$. Isso significa que as funções de ondas eletrônicas apresentam uma descontinuidade na posição nuclear, isto é, quando $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_{\alpha}$. Uma maneira de contornar esse problema é levando em conta o tamanho finito dos núcleos.

Como passo inicial para a demonstração da aproximação de Born-Oppenheimer, a energia cinética nuclear (Equação 2.6 deve ser omitida do Hamiltoniano total (devido ao caráter estacionário dos núcleos em relação aos elétrons) e considerando apenas o Hamiltoniano eletrônico. O papel dos núcleos agora será apenas de geradores de um potencial efetivo no qual os elétrons se movem. O Hamiltoniano agora pode é escrito da seguinte forma

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{n-n}, \quad (2.10)$$

onde $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e}$, sendo comumente chamado de Hamiltoniano eletrônico. Em geral, o termo \hat{V}_{n-n} é omitido fazendo uso da justificativa que desde que \mathbf{R} seja apenas um parâmetro, logo \hat{V}_{n-n} será apenas uma constante que desloca os autovalores de energia por um valor constante. Com isso, a equação de Schrödinger para os elétrons é reescrita como

$$\hat{H}_e |\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = \epsilon_m |\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle, \quad (2.11)$$

onde $|\phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ e ϵ_m são os autoestados e autovalores eletrônicos, respectivamente. O autoestado eletrônico depende da coordenada \mathbf{r} dos elétrons de forma explícita e parametricamente das coordenadas \mathbf{R} dos núcleos. Solucionando a Equação 2.11 e obtendo as funções de ondas eletrônicas, pode-se agora expandir a função de onda total como um produto direto

$$|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle = |\chi_n(\mathbf{R})\rangle \otimes |\phi_e(\mathbf{r})\rangle, \quad (2.12)$$

onde $|\chi_n(\mathbf{R})\rangle$ são os autoestados nucleares a serem determinados. A Equação 2.12 é conhecida como expansão de Born-Huang [128]. Usando esse *ansatz* na equação de Schrödinger (Equação 2.3) e operando pela esquerda com $\langle \phi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})|$ obtêm-se

$$(\hat{T}_n + E_n) |\chi_n(\mathbf{R})\rangle = E |\chi_n(\mathbf{R})\rangle + \sum_m C_{nm} |\chi_n(\mathbf{R})\rangle, \quad (2.13)$$

Tratando todos os coeficientes C_{nm} como nulos, a Equação 2.13 se torna a equação de Schrödinger nuclear. Em resumo, matematicamente a aproximação de Born-Oppenheimer funciona como um dispositivo para desacoplar a função de onda nuclear da função de onda eletrônica de forma que sejam tratadas como problemas distintos, simplificando sobremaneira assim a sua resolução.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT (do inglês: *density functional theory*) é uma das teorias mais importantes e consagradas que surgiu com o objetivo de explorar e compreender as propriedades eletrônicas de moléculas, cristais e sólidos. Nos tempos atuais, a DFT é largamente utilizada em cálculos computacionais na investigação de estados quânticos de nanomateriais e também em cálculos de dinâmica molecular com potenciais *ab initio*. Suas origens remontam do início do século XX, mais precisamente em 1927 com a publicação dos trabalhos independentes de Thomas [129] e Fermi [130]. Porém, a DFT como teoria bem estabelecida e conhecida atualmente, só foi desenvolvida um pouco mais tarde por Hohenberg e Kohn [131] em 1964 e em seguida por Kohn e Sham [132] em 1965.

De forma lacônica, a DFT leva a densidade eletrônica para o primeiro plano, ao invés da função de onda, objetivando a simplificação da solução do problema de muitos corpos. Enquanto que no formalismo da função de onda se faz necessário lidar com um problema de $3N$ variáveis, onde N é o número de elétrons do sistema, o método da DFT permite descrever esses elétrons através de sua densidade eletrônica que é um parâmetro com 3 variáveis.

2.3.1 Densidade Eletrônica

Mesmo que a aproximação de Born-Oppenheimer, mencionada anteriormente, facilite a resolução da equação de Schrödinger de muitos corpos por meio do desacoplamento das funções de onda nuclear e eletrônica, ainda é necessário um grande esforço matemático para se obter a solução da mesma. Conforme dito anteriormente, a dificuldade reside na dependência da alta quantidade de variáveis da função de onda de muitos corpos. Uma solução para evitar o esforço excessivo é a adoção da densidade eletrônica. Mas antes, vamos definir aqui a matriz densidade de primeira e segunda ordem, que são escritas, respectivamente, como

$$\gamma_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N). \quad (2.14)$$

e

$$\gamma_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{r}_2 \int d\mathbf{r}_3 \int d\mathbf{r}_4 \dots \int d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N). \quad (2.15)$$

A Equação 2.15 é responsável por determinar o valor esperado da interação partícula-partícula e também da função resposta do buraco de troca-correlação (o buraco de troca-correlação é a probabilidade de encontrar um elétron em \mathbf{r}_2 dado que ele esteja em \mathbf{r}_1).

A parte diagonal das equações 2.14 e 2.15 determina o valor esperado dos operadores de uma e duas partículas do Hamiltoniano eletrônico. A energia eletrônica pode então ser escrita como

$$E = \text{Tr}(\gamma \hat{H}_{el}). \quad (2.16)$$

Conforme será exposto na seção seguinte, através dos teoremas de Hohenberg-Kohn, a matriz densidade pode ser expressa como a densidade eletrônica, isto é, $\rho = \gamma$, sendo agora definida unicamente para a obtenção da energia, partindo do pressuposto que o operador densidade eletrônica seja

$$\hat{\rho} = \sum_i = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.17)$$

ou

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2.18)$$

Os elétrons obedecem à estatística de Fermi-Dirac e consequentemente estão sujeitos ao princípio da exclusão de Pauli [133]. A função de onda de N elétrons é construída através do determinante de Slater [134]

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \phi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N|. \quad (2.19)$$

sendo ϕ_i o conjunto de funções ortonormais para um sistema de partícula única, usando a Equação 2.19 e a Equação 2.18, reescrevemos a densidade eletrônica como sendo agora

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.20)$$

onde o fator 2 é devido à multiplicidade do *spin*.

2.3.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg e Kohn [131] são os pilares da DFT, e foram enunciados da seguinte maneira [29]:

Teorema 1: “Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $v(\mathbf{r})$, o potencial $v(\mathbf{r})$ é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ do estado fundamental.”

Corolário 1: Uma vez que o hamiltoniano tenha sido determinado, exceto por uma constante de energia, conclui-se então que as funções de onda de muitos corpos para todos os estados podem em princípio serem conhecidas. Portanto, todas as propriedades do sistema

são completamente determinadas, em princípio, apenas com a densidade eletrônica do estado fundamental.

A prova desse teorema se obtêm de modo bastante simples. Dado o estado fundamental $|\Psi_0\rangle$ de um sistema com um hamiltoniano \hat{H} e um potencial externo $v(\mathbf{r})$, supõe-se também um outro estado fundamental $|\Psi'_0\rangle$, com um hamiltoniano \hat{H}' e um potencial externo $v'(\mathbf{r})$ (que difere para além de uma constante do potencial $v(\mathbf{r})$). Suponha que esses potenciais levam a uma mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ para os respectivos estados fundamentais. Do princípio variacional temos

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle. \quad (2.21)$$

Podemos reescrever o último termo da seguinte forma

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (2.22)$$

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E'_0 + \int d^3r [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Substituindo na Equação 2.21 temos então:

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \quad (2.24)$$

De forma análoga para $\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$, obtêm-se:

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

Somando as equações 2.24 e 2.25 obtêm-se uma desigualdade absurda, isto é

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.26)$$

A conclusão da Equação 2.26 é que não podem existir dois potenciais externos diferentes por mais de uma constante que possuam a mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

Teorema 2: “O funcional da energia $E[\rho]$ pode ser escrito em termos da densidade. A energia do estado fundamental é o mínimo global deste funcional e ocorre para a densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.”

Colorário 2: O funcional da energia sozinho é suficiente para determinar a energia exata e a densidade eletrônica do estado fundamental.

O funcional da energia total pode ser escrito como

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Definindo um funcional universal por construção $F[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho]$ (se diz

universal devido à independência com o potencial externo nuclear $v(\mathbf{r})$, onde $T[\rho]$ é a energia cinética eletrônica e $E_{e-e}[\rho]$ é a energia de interação eletrônica. Estes, são funcionais apenas da densidade eletrônica, de modo a equação acima se torna então

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (2.28)$$

O funcional $F[\rho]$ é válido para qualquer sistema Coulombiano, porém, o termo $\int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})$ dependerá do sistema (caroço iônico) em questão. De maneira análoga à Equação 2.28 temos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}). \quad (2.29)$$

Aplicando o teorema variacional nas equações 2.28 e 2.29, têm-se

$$F[\rho_0] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r}) < F[\rho] + \int d^3r v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}). \quad (2.30)$$

Ou seja, devemos ter sempre

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (2.31)$$

2.3.3 Equações de Kohn-Sham

O grande empecilho para a obtenção de uma solução para a Equação 2.28 reside no fato de que não conhecemos, de forma exata, o funcional universal $F[\rho]$. Então, se faz necessário uma aproximação para que o problema seja contornado e assim a solução seja obtida. Kohn e Sham obtiveram êxito nessa tarefa e seus resultados foram publicados em um artigo seminal em 1965 [132]. Em resumo, Kohn e Sham mapearam um sistema de N elétrons interagentes em um sistema de N elétrons não-interagentes, onde ambos os sistemas possuem a mesma densidade eletrônica. De início, definimos a densidade eletrônica de um sistema não-interagente na posição \mathbf{r} e com *spin* σ como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\phi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.32)$$

e a energia cinética para uma partícula independente na representação de Kohn-Sham sendo

$$T_s = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{\sigma} \sum_i^{N^{\sigma}} \langle \phi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \phi_i^{\sigma} \rangle = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{\sigma} \sum_i^{N^{\sigma}} |\nabla \phi_i^{\sigma}|^2. \quad (2.33)$$

Define-se ϕ_i^{σ} como os orbitais de Kohn-Sham, que são orbitais fictícios de um sistema de partícula única. Na abordagem de Kohn-Sham podemos rescrever os funcionais como sendo

$$E[\rho] = F[\rho] + V_{e-n}[\rho], \quad (2.34)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] = T_s[\rho] + V_{Hartree}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.35)$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] - V_{Hartree}[\rho] - V_{e-e}[\rho], \quad (2.36)$$

onde, $E[\rho]$ é o funcional de energia, $F[\rho]$ é o funcional universal definido na Equação 2.28, $V_{n-e}[\rho]$ é a interação elétron-núcleo definida na Equação 2.9, $T[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de partícula única escrita como $T = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{\sigma} \sum_i^{N_{\sigma}} f_i \langle \phi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \phi_i^{\sigma} \rangle$ com f_i sendo o número de ocupação com valor $0 \leq f_i \leq 1$. $V_{e-e}[\rho]$ é a interação elétron-elétron definida na Equação 2.7, $T_s[\rho]$ é a energia cinética de um sistema de partícula única na representação de Kohn-Sham, $V_{Hartree}[\rho]$ é o potencial de Hartree sendo definido como $V_{Hartree}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$, e $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de troca-correlação, termo onde estão inclusos o erro na energia cinética, a contribuição não-clássica do potencial Coulombiano, e a interação elétron-elétron.

Para prosseguir na discussão das equações de Kohn-Sham, vamos partir da conservação do número de partículas que diz que

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N, \quad (2.37)$$

sendo N o número de elétrons. Aplicando a condição estacionária (pontos estacionários no método dos multiplicadores de Lagrange)

$$\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right] = 0. \quad (2.38)$$

A Equação 2.38 explicita que a densidade eletrônica minimiza a energia, porém, isso ocorre somente quando o vínculo aplicado seja tal que a densidade eletrônica forneça o número total de partículas; μ faz o papel do multiplicador de Lagrange e sua definição física é o potencial químico do sistema eletrônico. Avançando um pouco na exploração dessa equação e tomando sua derivada variacional em função da densidade, obtemos

$$\frac{\delta \left[E[\rho] - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right) \right]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta(F[\rho] + V_{e-n}[\rho])}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \frac{\delta \mu (\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N)}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 \quad (2.39)$$

por fim

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{e-n}(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (2.40)$$

Percebe-se que a Equação 2.40 nada mais é que uma prova alternativa do segundo teorema de Hohenberg-Kohn, onde diz que se o funcional universal da densidade é conhecido de forma exata, isso leva a densidade eletrônica exata do estado fundamental. Seguindo na análise das equações de Kohn-Sham, aplicando a Equação 2.35 em 2.40 e resolvendo para o

potencial químico, obtemos

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{e-n}(\mathbf{r}), \\
 \mu &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{xc}(\mathbf{r}) + \int \rho(\mathbf{r}') v(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' + V_{e-n}(\mathbf{r}) \\
 \mu &= \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + V_{eff}(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

onde $V_{eff}(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo. Podemos agora definir um novo Hamiltoniano, chamado de Hamiltoniano efetivo $H_{eff} = T_s + V_{eff}$ e com isso nos permite escrever a equação de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \phi_i^\sigma(\mathbf{r}). \tag{2.42}$$

2.3.3.1 Funções de Base

A solução para a equação de Kohn-Sham (Equação 2.42) consiste em encontrar os autovetores e autovalores, e para atingir esse objetivo é necessário expandir os autovetores ϕ_i^σ em termos de funções com propriedades conhecidas. O conjunto dessas funções pode ser a base $f_k(\mathbf{r})$ onde esses autovetores são agora escritos como

$$\phi_i^\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_k c_{ik} f_k(\mathbf{r}). \tag{2.43}$$

A escolha de $f_k(\mathbf{r})$ torna possível a construção de diversas bases, cada uma dessas contendo seus prós e contras a depender do problema do estado sólido ou da física atômica e molecular a ser abordado. Pode-se dividir as bases em três famílias: ondas planas, funções de base aumentadas e funções de base localizadas. A investigação nessa tese teve como método aproximativo o que utiliza funções de base localizadas. A descrição dos outros métodos é encontrada na literatura [135–140] e aqui faremos uma breve discussão das bases localizadas, pois é o método utilizado pela *suite* de rotinas SIESTA [141] utilizada no desenvolvimento dessa tese.

Funções de Base Localizadas

Existem diversos métodos que fazem uso de bases localizadas, por exemplo, orbitais de Slater [142], *gaussian-based* [143, 144] e NAOs (do inglês: *numerical atomic orbitals*) [138]. Focaremos nossa análise no método utilizando NAOs, onde as funções de ondas são representadas como combinação linear de orbitais atômicos, conforme a equação abaixo

$$\Psi_{nlm}(\mathbf{r}) = \phi_{nl}(\mathbf{r}) Y_l^m(\mathbf{r}), \tag{2.44}$$

onde $\phi_{nl}(\mathbf{r})$ são as funções radiais expressas em função dos orbitais atômicos numéricos e $Y_l^m(\mathbf{r})$ são os harmônicos esféricos que são bem conhecidos. O objetivo é determinar as funções de onda para cada número quântico nlm em conjunto com as funções radiais. O que se pode fazer é utilizar a aproximação mais geral para as funções radiais dada pela equação radial de Schrödinger

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} + V_l(r) \right] \phi_{nl}(r) = \epsilon_l \phi_{nl}(r). \quad (2.45)$$

Os autoestados $\phi_{nl}^{2\zeta}(r)$ obtidos são expressos da seguinte forma

$$\phi_{nl}^{2\zeta}(r) = r^l (a_l - b_l r^2), \quad (2.46)$$

sendo os parâmetros a_l e b_l escolhidos de tal forma que a função de onda e sua derivada sejam contínuas em r_c , que é o raio de corte determinado por um parâmetro chamado de *energy shift*, responsável pela energia que cada orbital sente quando o mesmo está confinado em um poço de potencial. Abaixo lista-se algumas vantagens e desvantagens do uso dessa aproximação no cálculo de sistemas quânticos

Vantagens

- Muito eficiente (o número de funções de base necessárias para descrever o problema é geralmente muito pequeno);
- Tempo de cálculo e memória bastante reduzido em comparação aos outros métodos;
- Interpretação física direta (análise populacional de carga, densidade projetada de estados, etc.);
- Custo computacional do cálculo do vácuo (ou seja, regiões do espaço onde não existem núcleos e/ou elétrons) é menor que nos outros métodos;
- Pode-se obter resultados com alta precisão a depender do sistema investigado.

Desvantagens

- Falta de uma sistemática para alcançar a convergência (não é uma forma linear com o aumento do conjunto de bases);
- Depende diretamente da posição atômica (Termo de *Pulay*).

2.3.3.2 Ciclo de Autoconsistência

A Equação 2.42 é solucionada de forma autoconsistente, isto é, se o Hamiltoniano efetivo H_{eff} é conhecido, pode-se determinar a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. Porém, o Hamiltoniano efetivo possui dependência com a densidade eletrônica, logo não é possível obter as soluções de forma linear sendo necessário então um processo iterativo, onde uma densidade

inicial é proposta para calcular o potencial efetivo, com esse potencial obtido aplicamos na equação de autovalores de Kohn-Sham e obtemos uma nova densidade eletrônica. Compara-se a nova densidade com a anterior, se eles forem iguais em respeito a determinados critérios de convergência então o problema é resolvido e as propriedades do sistema são obtidas; se não, o processo é refeito até os critérios de convergência serem alcançados. Na Figura 23a esse processo iterativo é exposto em fluxograma e na Figura 23b temos um exemplo da densidade eletrônica antes e após a convergência para um cristal de alumínio.

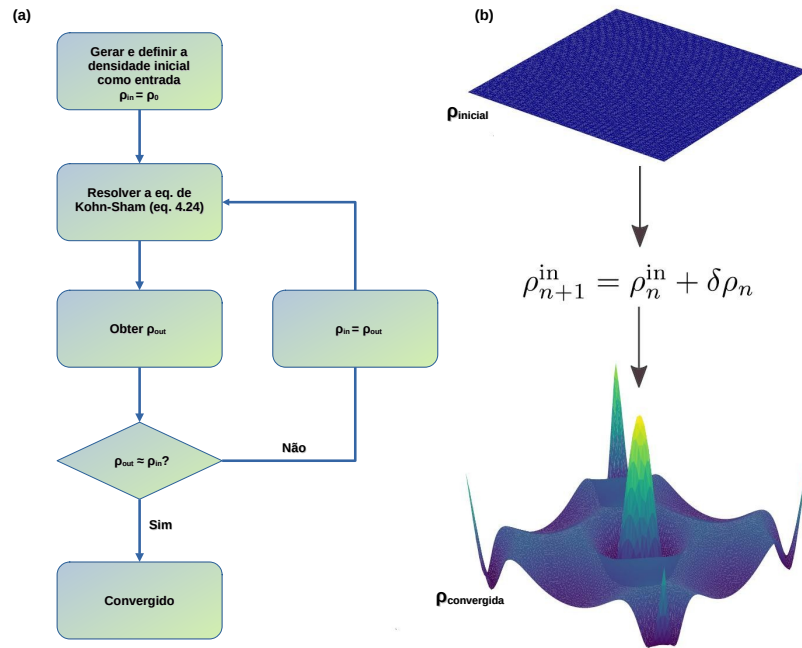


Figura 23: (a) Fluxograma do ciclo de autoconsistência utilizado para atingir a convergência de sistemas calculados no formalismo da DFT. (b) Exemplo da densidade eletrônica para 4 átomos de alumínio arranjados em uma rede *fcc* e de como o ciclo de autoconsistência promove perturbações na densidade eletrônica inicial até alcançar a densidade eletrônica do sistema convergido. Adaptado da referência [145].

2.4 Aproximações para o Funcional de Troca-Correlação

A grande barreira a ser superada no cálculo utilizando a DFT é o conhecimento do valor exato do funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$. Se esse funcional fosse conhecido, a densidade eletrônica exata do estado fundamental seria também conhecida e em consequência todos os efeitos de um sistema de muitos corpos também os seriam. Ao longo dos anos, diversas aproximações foram realizadas para esse funcional; desde aproximações simples se baseando apenas na densidade local como aproximações mais sofisticadas onde diversas outras propriedades do sistema são incorporadas para se obter um valor mais preciso para esse funcional. Essas aproximações são organizadas em função da sua precisão em um conceito chamado de Escada de Jacó (Figura 24), onde o valor exato desse funcional seria o “céu” da precisão química [146].

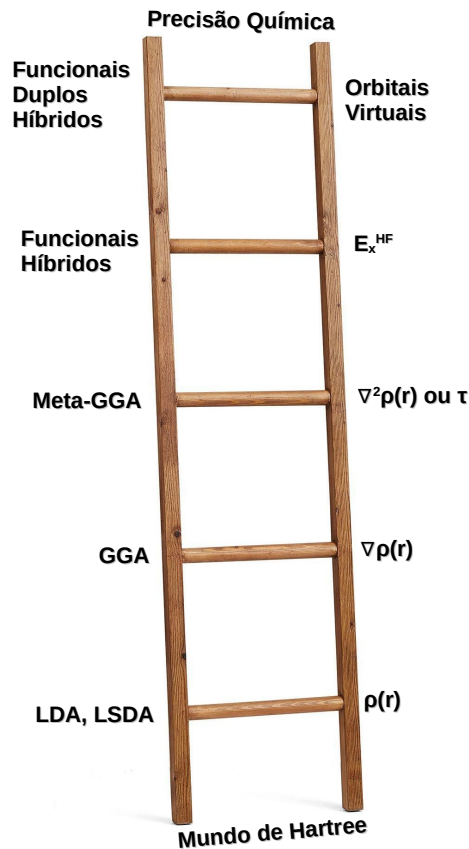


Figura 24: A escada de Jacó para as aproximações do funcional de troca-correlação indicando alguns funcionais comumente utilizados no cálculo de estrutura eletrônica.

2.4.1 Formalismo LDA

LDA (do inglês: *local-density approximation*) é uma aproximação para a energia de troca-correlação que apenas depende da densidade eletrônica em cada ponto do espaço. Essa aproximação consiste em considerar um gás de elétrons não-homogêneo, onde a densidade eletrônica $\rho[\mathbf{r}]$ é tratada como constante em cada região infinitesimal de volume desse gás. Esta aproximação para a energia de troca-correlação é escrita como

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) E_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.47)$$

onde $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca-correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Nessa abordagem, os termos de troca e correlação da energia são calculados separadamente. De início, o termo de troca da energia é conhecido de forma exata e dado por

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{(3/4)}. \quad (2.48)$$

O termo de correlação se torna um desafio, pois ele não é conhecido de forma exata, sendo necessário aproximações para obtê-lo. O primeiro a estimar um valor para o termo de correlação foi Wigner [147], mas Cerpeley e Alder [148] através do método de Monte - Carlo

quântico estimaram com uma precisão maior esse termo. Perdew e Zunger [149] parametrizaram esses resultados em função do raio de corte de Wigner $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3}$. Os resultados obtidos por eles foram os seguintes:

$$E_{xc} = E_x + E_c, \quad (2.49)$$

$$E_x = \frac{-0,4582}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)}, \quad (2.50)$$

$$E_c = -\frac{-0,1423}{\left(1 + 1,9529\sqrt{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} + 0,3334\left(\frac{r_s}{a_0}\right)\right)}; \quad r_s \geq 1, \quad (2.51)$$

$$E_c = -0,0480 + 0,0311 \ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right) - 0,0116\left(\frac{r_s}{a_0}\right) + 0,0020r_s \ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right); \quad r_s < 1. \quad (2.52)$$

onde a_0 é o raio de Bohr. A aproximação LDA funciona bem para sistemas em que a variação de densidade eletrônica se dá de forma lenta. Como exemplo, essa aproximação descreve bem sistemas metálicos. Essa aproximação subestima o termo de correlação e superestima o termo de troca, o que causa uma espécie de cancelamento de erros, gerando uma boa acurácia para os valores da energia de troca-correlação. Na prática, a aproximação LDA calcula, com boa precisão, o comprimento das ligações e, conseqüentemente, a constante de rede, porém, superestima a energia de ligação de moléculas e sólidos cristalinos.

2.4.2 Formalismo GGA

GGA (do inglês: *generalized gradient approximation*) é uma outra aproximação para a energia de troca-correlação. Em determinado momento, notou-se que a técnica de aproximação LDA que utiliza apenas a densidade eletrônica local não seria suficiente para estimar as propriedades de sistemas onde sua densidade eletrônica varia rapidamente. A solução proposta foi além de utilizar a densidade eletrônica, também utilizar o gradiente da densidade eletrônica desses sistemas. Esta aproximação para o funcional possui a seguinte forma

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|), \quad (2.53)$$

onde $f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)$ pode assumir diversas formas funcionais, fazendo com que a aproximação GGA possa gerar uma gama de funcionais, tornando-o assim um dos funcionais com maior versatilidade. O GGA também é conhecido como o funcional semi-local devido à sua dependência com o gradiente da densidade eletrônica. E de forma análoga ao que foi mostrado na seção anterior, o termo exato para o termo de troca da energia é dado por

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int d^3\mathbf{r} E_x(\rho(\mathbf{r})) F_x(s), \quad (2.54)$$

onde os termos $E_x(\rho(\mathbf{r}))$ e $F_x(s)$ são a energia de troca por partícula em um gás de elétrons e uma grandeza adimensional que diz o quanto a energia de troca é melhorada em comparação ao LDA para uma dada densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, respectivamente. O termo $F_x(s)$ é o responsável por fazer com que os funcionais GGA se tornem diferentes entre si. Por exemplo para a aproximação PBE [150] e B88 [151], esse termo é escrito como sendo

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, \quad (2.55)$$

e

$$F_x^{B88}(s) = 1 + \frac{\beta x^2(s)}{C[1 + 6\beta x(s) \sinh x(s)^{-1}]}, \quad x(s) = 2(6\pi^2)^{1/3} s \quad (2.56)$$

sendo s o gradiente normalizado, grande em regiões de alto gradiente e também em regiões de baixa densidade, e escrito como

$$s = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2\pi(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (2.57)$$

Na Equação 2.55, κ e μ são termos não-empíricos, enquanto que na Equação 2.56, β e C são parâmetros empíricos. A aproximação GGA gera bons resultados para o cálculo da energia de coesão de moléculas e sólidos cristalinos, porém, superestima o comprimento das ligações e da constante de rede. Além do mais, tanto o GGA como LDA não apresentam o valor próximo aos resultados experimentais para o *bandgap*, fazendo com que ele seja subestimado para a maioria dos semicondutores e isolantes.

Devido a forma arbitrária da dependência com o módulo do gradiente, foram feitas diversas parametrizações para essa aproximação, sendo as principais chamadas de parametrização de Lee, Yang, Parr e Becke [152, 153], de Perdew e Wang [154], de Perdew [155] e de Becke [151], e a mais utilizada, de Perdew, Burke e Ernzerhoff (PBE) [150].

2.5 Aproximação do Pseudopotencial

Elétrons de valência e elétrons de caroço são as nomenclaturas para os elétrons em um átomo. Os primeiros são os que se ligam de maneira mais fraca ao núcleo atômico, sendo localizados em regiões com maiores valores de energia e sendo os protagonistas nas ligações covalentes e consequentemente os responsáveis pelas maiorias das propriedades físicas e químicas apresentadas pelos materiais. Já os elétrons de caroço se localizam mais internamente, isto é, estão mais próximos do núcleo atômico, sofrendo uma maior força atrativa do núcleo e estando em níveis mais baixos de energia do que os elétrons de valência, possuindo um papel secundário nas ligações químicas.

A aproximação do pseudopotencial fundamenta-se principalmente em trocar o forte potencial Coulombiano dos núcleos e os efeitos da forte ligação dos elétrons de caroço por um

potencial efetivo iônico atuante apenas nos elétrons de valência. Conforme visto nas seções anteriores, as funções de onda podem ser expandidas em termos de ondas planas, onde quanto maior o número de funções de ondas mais bem descrito será o sistema, mas, em contrapartida o custo computacional a ser pago chega a ser impraticável. Em 1940, um artigo foi publicado por Herring [156] com a proposta de representar as funções de onda dos elétrons de valência como a combinação linear dos estados dos elétrons de caroço. Usa-se então as ondas planas ortogonalizadas, que consistem em superposições de ondas planas e os estados de caroço. Mesmo após o progresso obtido por Herring, ainda existiam problemas de convergência. Em 1959, Phillips e Kleinman [157] conseguiram obter os mesmos resultados obtidos anteriormente por Herring de maneira bem mais simples.

A construção do pseudopotencial pode ser feita através de vários métodos. Esses pseudopotenciais podem ser separados em dois grandes grupos, os pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais *ab initio*. A primeira categoria sempre envolve um conjunto de dados experimentais e a segunda é construída de tal forma que se obtenha a solução da equação de Schrödinger para um átomo isolado via DFT. Na literatura, esse segundo grupo é o mais utilizado, de forma particular nos trabalhos de Bachelet *et al.* [158] e de Troullier e Martins [159]. Nesta tese consideraremos a segunda categoria, denominada de pseudopotenciais de norma conservada. Os pseudopotenciais de norma conservada, que podem ser descritos da seguinte maneira [29]:

- As autoenergias (reais e pseudo) para os estados de valência são idênticas;
- As autofunções (reais e pseudo) são iguais para um valor maior que o raio de corte, isto é $r > r_c$;
- As integrais das densidades de carga nos intervalos de 0 a r , para $r > r_c$, devem ser iguais, a solução exata deve ser igual aquela obtida com o pseudopotencial;
- A derivada logarítmica da função real e da pseudofunção são idênticas para $r > r_c$.

Na Figura 25 está exposta uma representação da comparação entre a parte radial de uma função de onda real e uma pseudofunção para o átomo de carbono, pseudofunção de onda essa que coincide com a função de onda real após o raio de corte r_c ($\approx 1,5$ bohr). A ideia é deixar o potencial experimentado pelos elétrons de valência mais “suave” tornando as funções de onda destes elétrons mais “bem-comportadas” na região do caroço. Isso reduz o custo computacional do cálculo a ser realizado a depender do sistema escolhido.

2.6 Dinâmica Molecular

Entende-se por dinâmica molecular uma técnica de simulação computacional, onde o comportamento de átomos e moléculas podem ser acompanhados durante o tempo através de integrações das equações de movimento clássicas, ou seja, a evolução temporal do sistema é

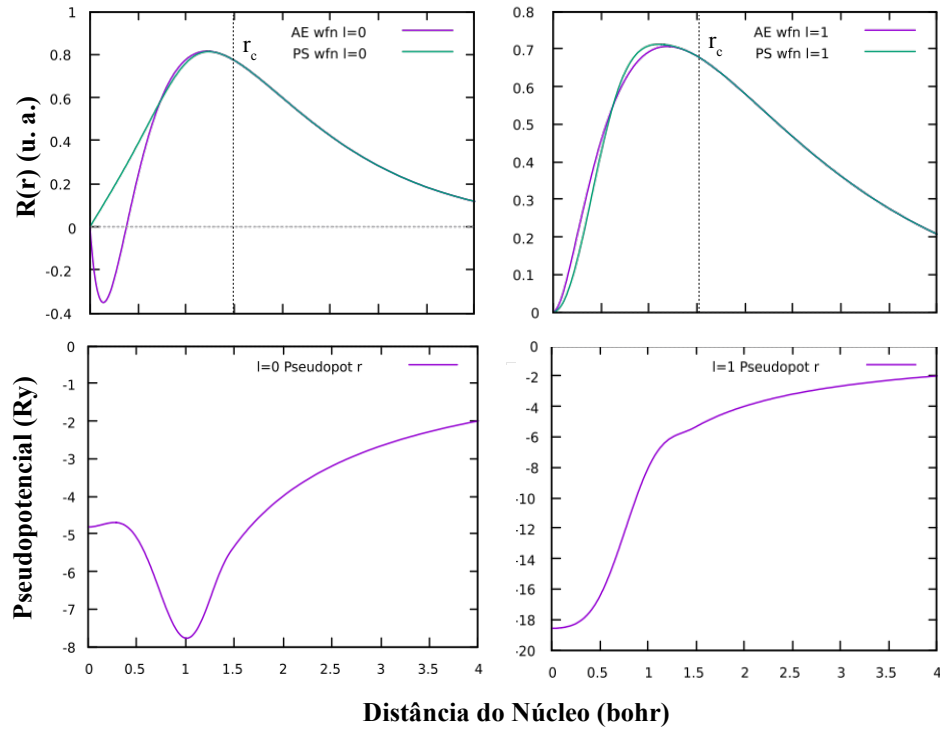


Figura 25: Representação da parte radial da função de onda e da pseudofunção de onda para o átomo de carbono e seu respectivo pseudopotencial, para $l = 0$ e $l = 1$. Onde AE wfn é a função de onda utilizando todos os elétrons e PS wfn é a pseudofunção de onda. Adaptado da referência [29].

governado através das equações de movimento de Newton, tendo assim informações a respeito das trajetórias e velocidades individuais das partículas que constituem o sistema investigado.

A segunda lei de Newton é resolvida para cada partícula na dinâmica molecular tendo assim acesso à trajetória do sistema através de uma evolução temporal da posição \vec{r} e do momento \vec{p} de cada partícula, onde as equações que governam a dinâmica são escritas como sendo

$$\vec{p}_i = m_i \frac{d\vec{r}_i}{dt}, \quad (2.58)$$

e

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}U_i = \frac{d\vec{p}_i}{dt}, \quad (2.59)$$

onde \vec{r}_i , \vec{p}_i e m_i são a posição, o momento e a massa da i -ésima partícula, respectivamente, e \vec{F}_i é a força resultante atuando sobre a i -ésima partícula do sistema. Na Figura 26 está representado o processo passo a passo de uma simulação de dinâmica molecular.

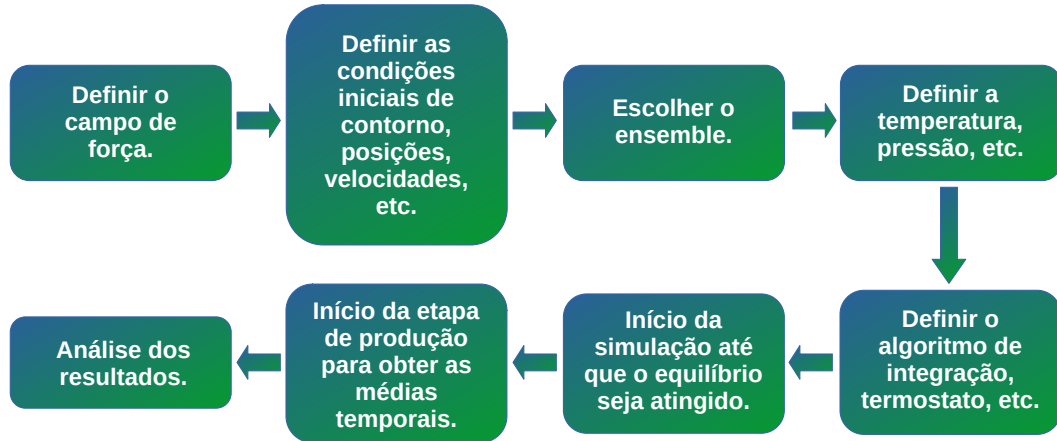


Figura 26: Fluxograma do passo a passo de uma simulação de dinâmica molecular. Iniciando desde a definição do campo de força até a parte final de obtenção e análise dos resultados.

2.6.1 Algoritmo Velocity - Verlet

O algoritmo *velocity* - Verlet [160] é um dos métodos de integração temporal das equações de movimento mais utilizados na dinâmica molecular. Se partimos de um tempo t e desejamos conhecer a nova configuração do sistema em um tempo posterior $t + \Delta t$, usando uma expansão em série de Taylor até segunda ordem que nos leva a:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^2), \quad (2.60)$$

e para um instante de tempo anterior $t - \Delta t$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^2). \quad (2.61)$$

As respectivas velocidades são obtidas por diferenciação e escritas como sendo

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + O(\Delta t^3), \quad (2.62)$$

e

$$\vec{v}(t - \Delta t) = \vec{v}(t) - \vec{a}(t)\Delta t + O(\Delta t^3). \quad (2.63)$$

Tomando a soma entre a Equação 2.60 e Equação 2.61, obtemos:

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{r}(t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.64)$$

A Equação 2.64 é conhecida como algoritmo de Verlet. Ou pode ser reescrita em função da velocidade:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (2.65)$$

Algumas modificações foram propostas para melhorar o algoritmo de Verlet, sendo as mais conhecidas: o método *leapfrog* [160] e o método *velocity* - Verlet [161]. O método

integração *leapfrog* atualiza as posições \vec{r} em intervalos inteiros de tempo enquanto as velocidades \vec{v} são atualizadas em intervalos fracionados de tempo. Desta forma, as velocidades “saltam” sobre as posições e depois as posições “saltam” sobre as velocidades, ou seja

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t + O(\Delta t^3), \quad (2.66)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \vec{a}(t) \Delta t + O(\Delta t^3). \quad (2.67)$$

A vantagem deste algoritmo é que as velocidades são calculadas explicitamente, porém, a desvantagem é que elas não são calculadas simultaneamente com as posições. Nesse método, as velocidades em um instante de tempo t podem ser obtidas através da seguinte relação:

$$v(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \right] + O(\Delta t^2). \quad (2.68)$$

No método *velocity* - Verlet as posições em $t + \Delta t$ são escritas como sendo

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t) \Delta t^2 + O(\Delta t^3), \quad (2.69)$$

e usando $\vec{a}(t + \Delta t)$, obtém-se a expressão para a velocidade em um tempo posterior $t + \Delta t$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \Delta t + O(\Delta t^3). \quad (2.70)$$

O método *leapfrog* e o algoritmo *velocity* - Verlet, são muito eficientes para determinar as posições e velocidades em função do tempo além de fornecerem uma implementação computacional simples.

2.6.2 Algoritmo Predictor - Corrector

O algoritmo *predictor* - *corrector* [162] é outro método bastante utilizado para integrar as equações de movimento. Inicialmente definem-se as posições \mathbf{r}_n^p , de tal forma que

$$\mathbf{r}_n^p = \left(\frac{d^p \mathbf{r}_n(t)}{dt^p} \right) \left(\frac{\Delta t^p}{p!} \right). \quad (2.71)$$

O processo iterativo do algoritmo consiste em 3 etapas: predição, avaliação e correção. Na etapa de predição, as derivadas temporais de \mathbf{r}_n são definidas, até quarta ordem, por exemplo:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_n^0 &= \mathbf{r}_n^0 + \mathbf{r}_n^1 + \mathbf{r}_n^2 + \mathbf{r}_n^3 + \mathbf{r}_n^4 + \mathbf{r}_n^5, \\
\mathbf{r}_n^1 &= \mathbf{r}_n^1 + 2\mathbf{r}_n^2 + 3\mathbf{r}_n^3 + 4\mathbf{r}_n^4 + 5\mathbf{r}_n^5, \\
\mathbf{r}_n^2 &= \mathbf{r}_n^2 + 3\mathbf{r}_n^3 + 6\mathbf{r}_n^4 + 10\mathbf{r}_n^5, \\
\mathbf{r}_n^3 &= \mathbf{r}_n^3 + 4\mathbf{r}_n^4 + 10\mathbf{r}_n^5, \\
\mathbf{r}_n^4 &= \mathbf{r}_n^4 + 5\mathbf{r}_n^5,
\end{aligned} \tag{2.72}$$

ou em uma forma geral

$$\mathbf{r}_n^p = \sum_{p'=p}^{m-1} \left[\frac{p'!}{(p'-p)!p!} \right] \mathbf{r}_n^{p'}, \quad p = 0, \dots, m-2. \tag{2.73}$$

A etapa de avaliação consiste basicamente em calcular as forças \mathbf{F}_n usando as novas posições \mathbf{r}_n^0 . Por último, a etapa de correção, onde primeiramente define-se o erro \mathbf{e}_n como sendo

$$\mathbf{e}_n = \mathbf{r}_n^2 - \left(\frac{\mathbf{F}_n}{m_n} \right) \left(\frac{\Delta t^2}{2!} \right), \tag{2.74}$$

e em seguida aplicam-se as correções

$$\mathbf{r}_n^p = \mathbf{r}_n^p - C_{mp}\mathbf{e}_n, \quad p = 0, \dots, m-1, \tag{2.75}$$

onde os coeficientes C_{mp} estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Coeficientes C_{mp} obtidos através do método *predictor - corrector*. Adaptado de [163].

C_{mp}	$p = 0$	$p = 1$	$p = 2$	$p = 3$	$p = 4$	$p = 5$	$p = 6$	$p = 7$
$m = 4$	1/6	5/6	1	1/3				
$m = 5$	19/120	3/4	1	1/2	1/12			
$m = 6$	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60		
$m = 7$	863/6048	665/1008	1	25/36	35/144	1/24	1/360	
$m = 8$	1925/14112	19087/30240	1	137/180	5/16	17/240	1/120	1/2520

2.6.3 Potencial REBO

O potencial REBO (do inglês: *Reactive Empirical Bond Order*) é um potencial desenvolvido por Brenner [164, 165] baseado no formalismo do potencial de Abell - Tersoff [166, 167]. Tal qual o potencial de Abell - Tersoff, o potencial REBO descreve com sucesso as ligações covalentes de curto alcance. A principal diferença entre esses potenciais reside na capacidade do potencial REBO simular as ligações covalentes de hidrocarbonetos enquanto os potenciais Abell - Tersoff descrevem apenas sistemas formados puramente por carbono.

No formalismo REBO a energia do i -ésimo átomo cercado por j vizinhos é descrita da seguinte forma

$$E_i = \sum_i \sum_{(j>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij}V_A(r_{ij})], \quad (2.76)$$

onde $V_R(r_{ij})$, $V_A(r_{ij})$ e \bar{b}_{ij} representam o potencial repulsivo, o potencial atrativo e a termo de ordem de ligação, respectivamente. O termo de ordem de ligação \bar{b}_{ij} é uma média de b_{ij} e \bar{b}_{ji} onde ele leva em conta as dependências angulares das ligações covalentes do carbono, além dos termos devido as torções das ligações covalentes. O termo de ordem de ligação é descrito como sendo

$$b_{ij} = \left[1 + \sum_{k(\neq i,j)} G_i(\theta_{ijk}) f_{ik}(r_{ik}) e^{\alpha_{ijk} [(r_{ij}-R_{ij}^{(e)}) - (r_{ik}-R_{ik}^{(e)})]} + H_{ij}(N_i^{(H)}, N_i^{(C)}) \right]^{-\delta}, \quad (2.77)$$

com $R_{ij}^{(e)}$ sendo a separação atômica de equilíbrio e $H_{ij}(N_i^{(H)}, N_i^{(C)})$ descreve a quantidade de átomos de hidrogênio e carbono ligados ao i -ésimo átomo. Os termos atrativos e repulsivos da Equação 2.76 são descritos como sendo, respectivamente

$$V_R(r) = f_c(r) \left(1 + \frac{Q}{r} \right) A e^{-\alpha r}, \quad (2.78)$$

e

$$V_A(r) = f_c(r) \sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r}, \quad (2.79)$$

onde a função de corte $f_c(r)$ foi definida por Brenner [167] como sendo

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & \text{se } r < r_1, \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \frac{r-r_1}{r_c-r_1} \right) \right], & \text{se } r_1 \leq r < r_c, \\ 0, & \text{se } r \geq r_c, \end{cases} \quad (2.80)$$

ou seja, o raio de corte r_c terá o papel de determinar se dois átomos estão ligados covalentemente ou interagindo de alguma forma, caso contrário, se $r > r_c$, a energia E_i será nula.

2.7 Implementação da Metodologia

2.7.1 Polimerização de Nanotubos de Carbono de Parede Simples Sob Condições Extremas de Pressão Induzida Pelo Confinamento de Cadeias Lineares de Carbono

Foram realizados cálculos *ab initio* usando a DFT baseada no método LCAO [168, 169] e implementado no código SIESTA [170, 171] para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas de cadeias de carbono inseridas em nanotubos de parede simples ($C_nH_2@SWCNTs$) sob pressão hidrostática. Átomos de hidrogênio foram utilizados para saturar as cadeias de carbono C_n nas extremidades. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em funções de base *double- ζ* com orbitais de polarização (DZP) composto por orbitais numéricos com polarização

de *spin*. O confinamento atômico determinado por um *energy shift* de 0,05 eV foi usado para definir o raio de corte para as funções de base, enquanto o *grid* do espaço real foi determinado por um *mesh cutoff* de 400 Ry [172]. Para o potencial de troca-correlação, usamos a aproximação GGA-PBE [173], e os pseudopotenciais foram modelados dentro do esquema Troullier-Martins [174] na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [175]. As integrações na Zona de Brillouin foram realizadas usando um *k-grid* de Monkhorst-Pack [176] de $4 \times 4 \times 4$ pontos-k para otimizações estruturais dos feixes de nanotubos. Para os cálculos de estrutura eletrônica foi utilizado um *k-grid* de $4 \times 4 \times 50$ para obter uma boa descrição dos níveis de energia e da densidade de carga.

Os sistemas híbridos nanotubo-cadeia $C_nH_2@SWCNTs$ foram submetidos a uma pressão hidrostática que foi sistematicamente aumentada em pequenos passos de 2,0 GPa até a pressão máxima entre 30-50 GPa dependendo das particularidades de cada sistema. As posições atômicas foram relaxadas para cada ponto de pressão usando os critérios de convergência, para os quais a energia total eletrônica foi definida em 10^{-4} eV e a tolerância da matriz de densidade em 10^{-4} . Para todas as estruturas, o sistema convergiu após as forças em cada átomo atingirem um critério de convergência de 0,05 eV/Å. Após este ciclo de pressão, as propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas pós-pressurizados foram analisadas. Também executou-se cálculos com dependência de *spin* para alguns dos sistemas em vários valores de pressão, mas nenhuma mudança significativa foi encontrada.

Todos os cálculos via DFT foram realizados utilizando apenas um nanotubo por célula simulada. A inclusão de um maior número de nanotubos de carbono na célula simulada mostrou que outros tipos de arranjos geométricos podem ser obtidos no colapso dessas estruturas [177].

Objetivando verificar a estabilidade termodinâmica dos sistemas pós-pressurizados $C_nH_2@SWCNTs$, também realizou-se simulações de dinâmica molecular (MD) usando potenciais reativos de segunda geração (REBO - II) [164, 178]. Este potencial é conhecido por modelar ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio do tipo sp^2/sp^3 com boa acurácia e também nos permite descrever com sucesso a criação e quebra de ligações carbono-hidrogênio [179–183]. Potenciais de interação do tipo Lennard-Jones foram adicionados para modelar os termos não-ligantes de van der Waals (ϵ/k_b) = 44 K, σ = 3,39 Å), que são essenciais para descrever as interações intertubos nos feixes (*bundles*) de CNTs [184, 185]. Equações de movimento clássicas para cada átomo foram integradas numericamente utilizando o algoritmo *predictor-corrector* de terceira ordem com um *timestep* de 0,3 fs. Para cada ponto de temperatura (que foi de 10 K até 1500 K) o sistema foi equilibrado termicamente com uma temperatura constante usando um termostato de Berendsen [186].

2.7.2 *Transformações Estruturais Induzidas pela Pressão em Cadeias Lineares de Carbono Encapsuladas em Nanotubos de Carbono*

Os cálculos foram realizados através da DFT implementados no pacote SIESTA [187, 188] com o objetivo de investigar e descrever as propriedades estruturais, energéticas e vibracionais de cadeias de carbono C_n e C_nH_2 com diferentes comprimentos encapsuladas dentro dos CNTs sob *strain* radial. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em funções de base *double- ζ* com orbitais de polarização (DZP) composto por orbitais numéricos com polarização de *spin*. O confinamento atômico determinado por um *energy shift* de 0,01 eV foi usado para definir o raio de corte para as funções de base, enquanto o *grid* do espaço real foi determinada por um *mesh cutoff* de 500 Ry [172]. Para o potencial de troca-correlação, usamos a aproximação LDA-CA [148, 149], e os pseudopotenciais foram modelados dentro do esquema Troullier-Martins [174] na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [175]. As integrações na Zona de Brillouin foram realizadas usando um *k-grid* de Monkhorst-Pack [176] de $1 \times 1 \times 4$ pontos-k para as otimizações estruturais.

Além disso, a dinâmica temporal e o comportamento estrutural das cadeias de carbono quando o sistema está sob condições extremas de pressão foram estudados através de simulações de dinâmica molecular (MD). Os cálculos de MD foram realizados usando o campo de força ReaxFF implementado no código *Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [189]. Os parâmetros para os átomos de carbono foram descritos pelo campo de força ReaxFF C-2013 [190] enquanto os parâmetros das outras espécies de átomos foram descritos pelo campo de força proposto por Yoon *et al.* [191]. O ReaxFF também pode descrever a quebra e a formação de ligações durante as simulações [192], o que é essencial para investigar a coalescência entre as cadeias. As equações clássicas de movimento foram integradas numericamente usando o algoritmo *velocity-Verlet* com um *timestep* de 0,05 fs. O valor da pressão foi aumentado através da mudança no comprimento da caixa de simulação ao longo dos eixos x e y (direção radial do nanotubo) a uma taxa de $\sim 0,006 \text{ \AA}$ para cada 1000 passos. O tamanho da caixa de simulação ao longo do eixo do nanotubo foi mantida constante devido a alta resistência à *stress* axial dos nanotubos. A compressão radial sobre o sistema foi aplicada até que a coalescência entre as cadeias de carbono fosse observada. O sistema foi inicialmente equilibrado a uma temperatura de 300 K utilizando o termostato de Nosé-Hoover [193, 194] durante um tempo de 500 ps. As estruturas investigadas foram cadeias de carbono C_n ($n = 4$ e 25) confinadas no interior de nanotubos de parede dupla (5,5)@(10,10). A caixa de simulação (com condições periódicas de contorno) possui dimensões iniciais de $54 \times 54 \times 88,4 \text{ \AA}^3$. Argônio na forma de gás foi utilizado para preencher o espaço delimitado pelo nanotubo de carbono mais externo e os limites da caixa de simulação.

2.7.3 *Quatertiofeno Confinado em Nanotubos de Carbono sob Strain Uniaxial*

Foram realizados cálculos *ab initio* usando a DFT baseada no método LCAO [168, 169] e implementado no código SIESTA [170, 171] para descrever as propriedades estruturais e

eletrônicas de 4T@SWCNTs sob *stress* uniaxial e investigar dessa forma o efeito da deformação no nanotubo de carbono nas propriedades do sistema híbrido. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em funções de base *double- ζ* com orbitais de polarização (DZP) composto por orbitais numéricos com polarização de *spin*. Nessa situação, o confinamento atômico determinado por um *energy shift* de 0,02 eV foi usado para definir o raio de corte para as funções de base, enquanto o *grid* do espaço real foi determinada por um *mesh cutoff* de 500 Ry [172]. Para o potencial de troca-correlação, usamos a aproximação GGA-PBE [173], e os pseudopotenciais foram modelados dentro do esquema Troullier-Martins [174] na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [175]. As integrações na Zona de Brillouin foram realizadas usando um *k-grid* de Monkhorst-Pack [176] de $1 \times 1 \times 10$ pontos-k para as otimizações estruturais. Para os cálculos de energia total relativa, análise da população de carga e cálculos da densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) foi utilizado um *k-grid* de $1 \times 1 \times 40$ para obter uma boa descrição dos níveis de energia e da densidade de carga. As posições atômicas foram relaxadas para cada ponto de pressão usando os critérios de convergência, para os quais a energia total eletrônica foi definida em 10^{-4} eV. Condições periódicas de contorno foram impostas na direção *z* (ao longo do eixo do nanotubo), enquanto que nas direções *x* e *y* foi utilizado uma separação de 25 Å, suficientemente grande para prevenir a interação entre as imagens periódicas.

Um nanotubo semicondutor de parede única (17,0) com diâmetro de 1,33 nm foi selecionado para modelar o confinamento de moléculas 4T em SWCNTs. O nanotubo simulado possui 5 células unitárias (comprimento total de 21,48 Å) com o objetivo de acomodar as moléculas de 4T (comprimento total de 14,36 Å) no interior do mesmo e evitar interações com as imagens periódicas. Para cada nível de deformação do nanotubo, fixou-se as posições atômicas de uma linha de átomos de carbono ao longo da direção axial do nanotubo (o comprimento de cada nanotubo é mantido constante, pois os SWCNTs são mais sensíveis a deformações radiais do que axiais), e os átomos restantes foram totalmente relaxados em cada nível de deformação até que a força sobre os átomos fosse menor que 0,05 eV/Å. Tal escolha de abordagem pode ser justificada pelo fato de os nanotubos de carbono apresentam valores altos para o módulo de Young quando comparados com os valores críticos de pressão para deformar sua secção radial [195–197]. Logo, espera-se que a deformação radial seja dominante desde os primeiros estágios da evolução da pressão. Define-se o *strain* radial ϵ_y como sendo $(d_0 - d)/d_0$, onde d_0 é o diâmetro original do nanotubo e d o diâmetro após o *strain* radial.

2.7.4 Grafeno Bicamada Intercalado Com Metais Alcalinos

Esses cálculos foram realizados usando a DFT baseada no método LCAO [168, 169] e implementado no código SIESTA [170, 171] para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas de grafeno bicamada intercalado por metais alcalinos sob pressão hidrostática e *strain* uniaxial. Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em funções de base *double- ζ* com orbitais de polarização (DZP) composto por orbitais numéricos com polarização de *spin*. O confinamento atômico determinado por um *energy shift* de 0,05 eV foi usado para definir

o raio de corte para as funções de base, enquanto o *grid* do espaço real foi determinada por um *mesh cutoff* de 200 Ry [172]. Para o potencial de troca-correlação, usamos a aproximação VDW-DF [198, 199] com a correção de Grimme [200], e os pseudopotenciais foram modelados dentro do esquema Troullier-Martins [174] na forma fatorizada de Kleinman-Bylander [175]. As integrações na Zona de Brillouin foram realizadas usando um *k-grid* de Monkhorst-Pack [176] de $10 \times 10 \times 1$ pontos-k para otimizações estruturais. Para os cálculos de estrutura eletrônica foi utilizado um *k-grid* de $50 \times 50 \times 2$ para obter uma boa descrição dos níveis de energia, da estrutura de bandas e da densidade de estados eletrônicos local projetada e projetada.

O *strain* uniaxial foi aplicado de forma sistemática, de tal forma que a separação entre os átomos que foram escolhidos para serem vinculados (ou seja, foram “congelados” e não participaram do processo de relaxamento estrutural) fosse reduzida em passos de 1,0 Å em cada ponto de *strain* simulado. Já na análise utilizando pressão hidrostática, o aumento da pressão também se deu de forma sistemática, onde ela teve seu valor aumentado em passos de 10 GPa até um valor máximo escolhido de 100 GPa. Moléculas de água foram utilizadas com o objetivo de simular o efeito do meio transmissor de pressão.

3 CONFINAMENTO DE NANOESTRUTURAS EM NANOTUBOS DE CARBONO

3.1 Polimerização de Nanotubos de Carbono de Parede Simples Sob Condições Extremas de Pressão Induzida Pelo Confinamento de Cadeias Lineares de Carbono

Foram investigados feixes (*bundles*) de nanotubos de carbono preenchidos com cadeias lineares de carbono sob condições extremas de pressão durante o trabalho de tese. Usamos a teoria do funcional da densidade (DFT) para explorar novas fases polimerizadas dos nanotubos de carbono obtidas em altas pressões devido ao *cross-linking* entre as cadeias de carbono e a superfície interna dos nanotubos sob pressão, nanotubos de carbono experimentam mudanças estruturais sendo que sua seção circular transforma-se em elíptica e em mais altas pressões, para uma estrutura colapsada (*peanut-shaped*). Ciclos de alta pressão (compressão-descompressão) até um valor de pressão máximo de 40–50 GPa revelaram o surgimento de uma nova fase polimerizada para nanotubos de carbono em feixes caracterizada por ligações sp^3 na região plana dos nanotubos colapsados. Essas novas ligações diferem das ligações convencionais *edge-to-edge* obtidas nas regiões com grande curvatura dos nanotubos colapsados. Nesta seção descrevemos as propriedades estruturais, a estrutura eletrônica e estabilidade térmica dessas novas estruturas híbridas polimerizadas. Os resultados aqui expostos foram publicados na forma de artigo na referência [201].

3.1.1 Introdução

A versatilidade do elemento carbono em se apresentar com hibridizações sp , sp^2 e sp^3 permite formar uma variedade de novos alótropos com diferentes dimensionalidade e propriedades físicas exóticas [36, 202–204]. Os nanotubos de carbonos (CNTs) são materiais com forma cilíndrica e seu interior vazio cujas paredes têm hibridização dos átomos do tipo sp^2 [36, 205–208]. As propriedades eletrônicas são fortemente dependentes da estrutura e das interações com outros sistemas e esse fato abre uma variedade de possibilidades para aplicações em tecnologias nano-optoeletrônicas [209, 210].

O interior do CNT tem sido amplamente utilizado para confinar moléculas com o objetivo de obter novas nanoestruturas híbridas com interessantes propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas [211–222]. Em particular, o interior vazio dos CNTs tem sido um ambiente eficaz para sintetizar e estabilizar cadeias lineares de carbono, que é a estrutura que apresenta o limite inferior para um material sólido unidimensional. A carbina (a partir daqui referenciado como C_n) apresenta-se, teoricamente, em duas estruturas possíveis: a poliínica, que é uma cadeia com ligações simples e triplas alternadas (...-C≡C-C≡C-...) e cumulênica, que apresenta apenas ligações duplas (...=C=C=C=C=...) [46, 69]. Esses sistemas apresentam propriedades eletrônicas, mecânicas e vibracionais extremamente dependentes do comprimento da cadeia [223–225]. Cálculos teóricos mostram que a C_n possui uma extrema rigidez à tração, um alto valor para o módulo de Young e uma transição de fase eletrônica isolante-metálica fortemente

dependente do *strain* aplicado [69, 226, 227].

Parâmetros termodinâmicos externos podem ser uma maneira eficiente de se obter novas nanoestruturas [228–232]. Em particular, a pressão permite a obtenção de novos nanomateriais pela formação de ligações químicas irreversíveis através da reticulação entre diferentes nanoestruturas, por exemplo, fulerenos podem formar estruturas poliméricas com diferentes ligações sp^2 - sp^3 [233–236]. Uma primeira proposta da polimerização de feixes de SWCNT baseada no mecanismo de cicloadição 2+2, como observado em fulerenos, foi relatada por L.A. Chernozatonskii com base em cálculos de mecânica molecular [237]. T. Yildirim *et al.* usaram cálculos DFT para predizerem redes unidimensionais e bidimensionais induzidas por alta pressão de SWCNTs interligados, para nanotubos $(n,0)$ e (n,n) com $(n < 10)$ com uma estabilidade crescente para valores baixos de n [238]. Baseados em cálculos DFT, Okada *et al.* [239] estudaram a polimerização de feixes de nanotubos de carbono de parede simples com quiralidade $(6,0)$ e $(6,6)$. O nanotubo *zigzag* começa a apresentar uma polimerização em torno de 64,0 GPa, com comprimento de ligação intertubos em torno de 1,5 Å, enquanto a estrutura *armchair* a pressão de polimerização foi bem menor, em torno de 16,5 GPa. Braga *et al.* [240, 241] mostraram por meio de uma modelagem via dinâmica molecular que SWCNTs de pequeno diâmetro polimerizam com a formação de ligações covalentes sp^3 entre nanotubos vizinhos sob condições extremas de pressão e temperatura. Eles também sugeriram que nanotubos de pequeno diâmetro são os melhores candidatos para materiais superduros. Zhao *et al.* [242] propuseram um novo alótropo de carbono cristalino com hibridização sp^3 , possuindo uma estrutura ortorrômbica, denominado como Cco-C₈, onde os nanotubos $(2,2)$ e $(4,4)$ foram arranjados em um rede ortorrômbica sob compressão não hidrostática. Este arranjo geométrico combinado com os efeitos anisotrópicos causados pela pressão foram responsáveis pelo aparecimento da polimerização entre as regiões planas dos nanotubos.

Recentemente, utilizando experimentos de espectroscopia Raman e cálculos de DFT, Neves *et al.* [211] observaram um *cross-linking* irreversível entre o nanotubo interno de um nanotubo de carbono de parede dupla (DWCNT) e a C_n quando a pressão máxima aplicada é maior que a pressão de colapso radial do nanotubo. Andrade *et al.* [6] observaram a coalescência de C_n dentro de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) sob altas pressões por meio de experimentos de espectroscopia Raman e simulações de dinâmica molecular.

Nesta seção investigamos as propriedades de feixes híbridos C_n@SWCNTs sob condições extremas pressão e temperatura utilizando cálculos via DFT e MD com o objetivo de obter novas fases polimerizadas de sistemas híbridos. Verifica-se que o *cross-linking* entre as cadeias de carbono encapsuladas e a superfície interna dos CNTs pode ser a razão para promover uma superfície externa, dos nanotubos, altamente reativa e que permite observar a polimerização do tipo sp^3 de nanotubos de carbono mesmo em suas regiões planas, quando estes estão colapsados. Este comportamento mediado pela cadeia de carbono é completamente diferente da polimerização geralmente observada nas regiões de alta curvatura dos nanotubos ovalizados/colapsados.

3.1.2 Ciclo de Alta Pressão

A Figura 27a-c e a Figura 28a-c mostram os sistemas otimizados obtidos a partir de cálculos DFT para feixes $C_nH_2@SWCNTs$ ($n = 4, 6$) vazios e híbridos durante o ciclo de alta pressão. Para nanotubos vazios, em 0,0 GPa (painéis esquerdos da Figura 27a-c e Figura 28a-c), nem a ovalização dos nanotubos e nem o *cross-linking* externo entre os nanotubos adjacentes foram observados para ambos os feixes $C_nH_2@(5,5)$ e $C_nH_2@(8,0)$. Cheng *et al.* [243] relataram um *cross-linking* espontâneo das paredes laterais para SWCNTs *zigzags*, $(n,0)$ com $n \leq 7$, de pequeno diâmetro, arranjados hexagonalmente em feixes. Eles também descobriram que o *cross-linking* para SWCNTs *armchairs* $(3,3)$ e $(4,4)$ não é mecanicamente favorável devido às diferenças de simetria entre os nanotubos *armchairs* e *zigzags*. Portanto, nossos resultados em 0,0 GPa sem a presença de *cross-linking* externo entre feixes de nanotubos $(5,5)$ ou $(8,0)$ estão em excelente concordância com aqueles relatados anteriormente na literatura.

Cálculos estáticos usando a DFT para feixes de SWCNTs vazios $(5,5)$ e $(8,0)$ (sem cadeia de carbono no interior) sob alta pressão mostram que ambos os nanotubos experimentam transições estruturais significativas em diferentes valores de pressão crítica (Figura 27d e Figura 28d). Para o caso do feixe de nanotubos $(5,5)$, obtemos dois valores para as pressões críticas em $p_1 \approx 12$ GPa e em $p_2 \approx 46$ GPa, conforme mostrado na Figura 27d. A primeira pressão crítica está relacionada a uma forte ovalização da secção transversal dos nanotubos, enquanto a segunda está associada à polimerização dos nanotubos, promovendo ligações C–C do tipo sp^3 em regiões com alta curvatura do SWCNT. No caso do SWCNT *zigzag* $(8,0)$ (veja a Figura 27d), há apenas uma transição caracterizada pela redução abrupta do volume em $p_1 \approx 17$ GPa e também seguida por uma polimerização entre os nanotubos vizinhos. Como discutido anteriormente, espera-se que os nanotubos do tipo *zigzags* polimerizem em pressões mais baixas do que os nanotubos do tipo *armchairs* [243]. Por outro lado, a diferença de diâmetro entre os nanotubos $(5,5)$ ($d_t \approx 0,68$ nm) e $(8,0)$ ($d_t \approx 0,63$ nm) poderia explicar as diferenças observadas nos valores de pressão crítica de p_1 , em boa correspondência com a lei modificada de Lèvy-Carrier [244] que fornece valores para as pressões de colapso de 12 ± 3 GPa e $13,6 \pm 4$ GPa para $(5,5)$ e $(8,0)$, respectivamente, (12 e 17 GPa em nos cálculos obtidos neste trabalho). A pressão foi sistematicamente removida (processo de descompressão) e, após o final do ciclo de pressão (cf. Figura 27a e Figura 28a), ambos os SWCNTs $(5,5)$ e $(8,0)$ permanecem polimerizados em 0,0 GPa. É interessante notar que os átomos hibridizados sp^3 estão localizados nas bordas com elevada curvatura dos nanotubos colapsados para ambos os feixes polimerizados, de acordo com as correlações conhecidas entre curvatura e hibridização em superfícies de carbono [245].

Para os sistemas híbridos $C_nH_2@(5,5)$ (Figura 27e e Figura 27f) também foi identificado nos gráficos de pressão vs. volume dois valores críticos onde ocorrem transições estruturais. A primeira transição ocorre a uma pressão crítica $p_1 \approx 20,0$ GPa para feixes $C_4H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(5,5)$. Essa descontinuidade de volume é pequena quando comparada com os SWCNTs $(5,5)$ vazios, mas também está associada ao processo de ovalização. A segunda descontinuidade

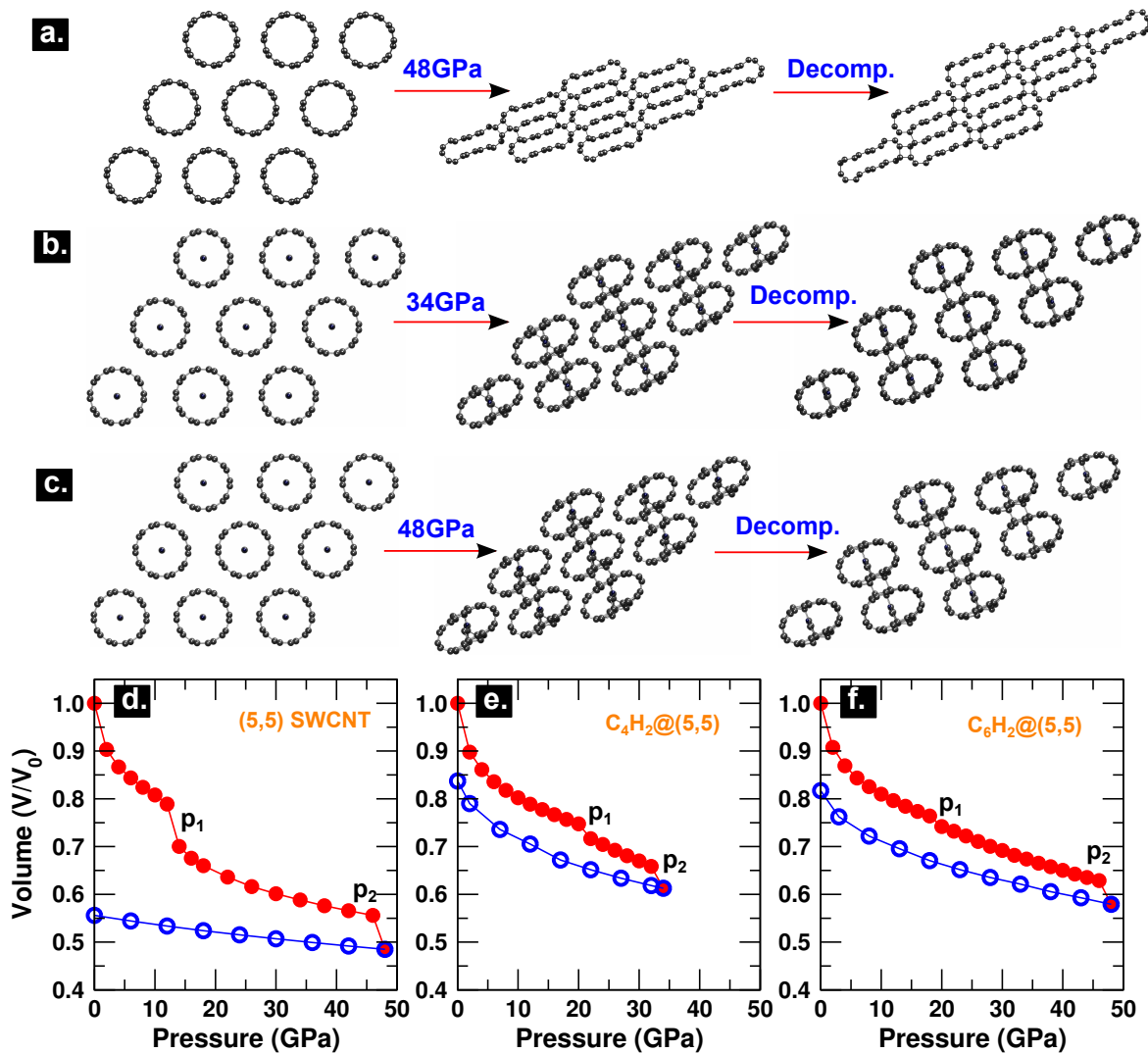


Figura 27: Representação esquemática dos feixes de nanotubos vazios (a) (5,5), (b) $C_4H_2@ (5,5)$ e (c) $C_6H_2@ (5,5)$ durante o ciclo de alta pressão (compressão-descompressão) em 0,0 GPa (painéis esquerdos) até a compressão máxima, respectivamente, em 48 GPa, 34 GPa e 48 GPa (painéis do meio) e, finalmente, após a descompressão até 0,0 GPa (painéis da direita). Os gráficos de pressão versus volume de cada ciclo de pressão são mostrados para os SWCNTs vazios (d) (5,5), (e) híbridos $C_4H_2@ (5,5)$ e (f) $C_6H_2@ (5,5)$. Os valores de p_1 e p_2 denotam as pressões críticas para as transições para as fases colapsadas (*peanut-shaped*) e/ou polimerizadas (*edge-to-edge* ou *flat-to-flat*) para cada sistema baseado no nanotubo (5,5). Símbolos preenchidos (abertos) representam os dados do ciclo de compressão (descompressão). [201]

está associada simultaneamente à polimerização *flat-to-flat* dos nanotubos e o *cross-linking* interno entre as cadeias de carbono e a superfície interna dos nanotubos. Esta última transição estrutural ocorre em $p_2 \approx 34,0$ GPa para $C_4H_2@ (5,5)$ e em $p_2 \approx 48,0$ GPa para $C_6H_2@ (5,5)$. É bem conhecido que as imperfeições na estrutura do nanotubo interno de amostras de DWCNT *peapod-derived*, como nanotubos curtos e nanotubos externos não preenchidos, reduziram o suporte estrutural dos nanotubos externos e explicariam a diminuição da pressão de colapso observada [246,247]. Por outro lado, o colapso de SWCNTs totalmente preenchidos com argônio não foi detectado experimentalmente até 40 GPa devido ao forte preenchimento homogêneo do interior vazio de SWCNTs [248]. Portanto, nossos resultados estão de acordo com o efeito de

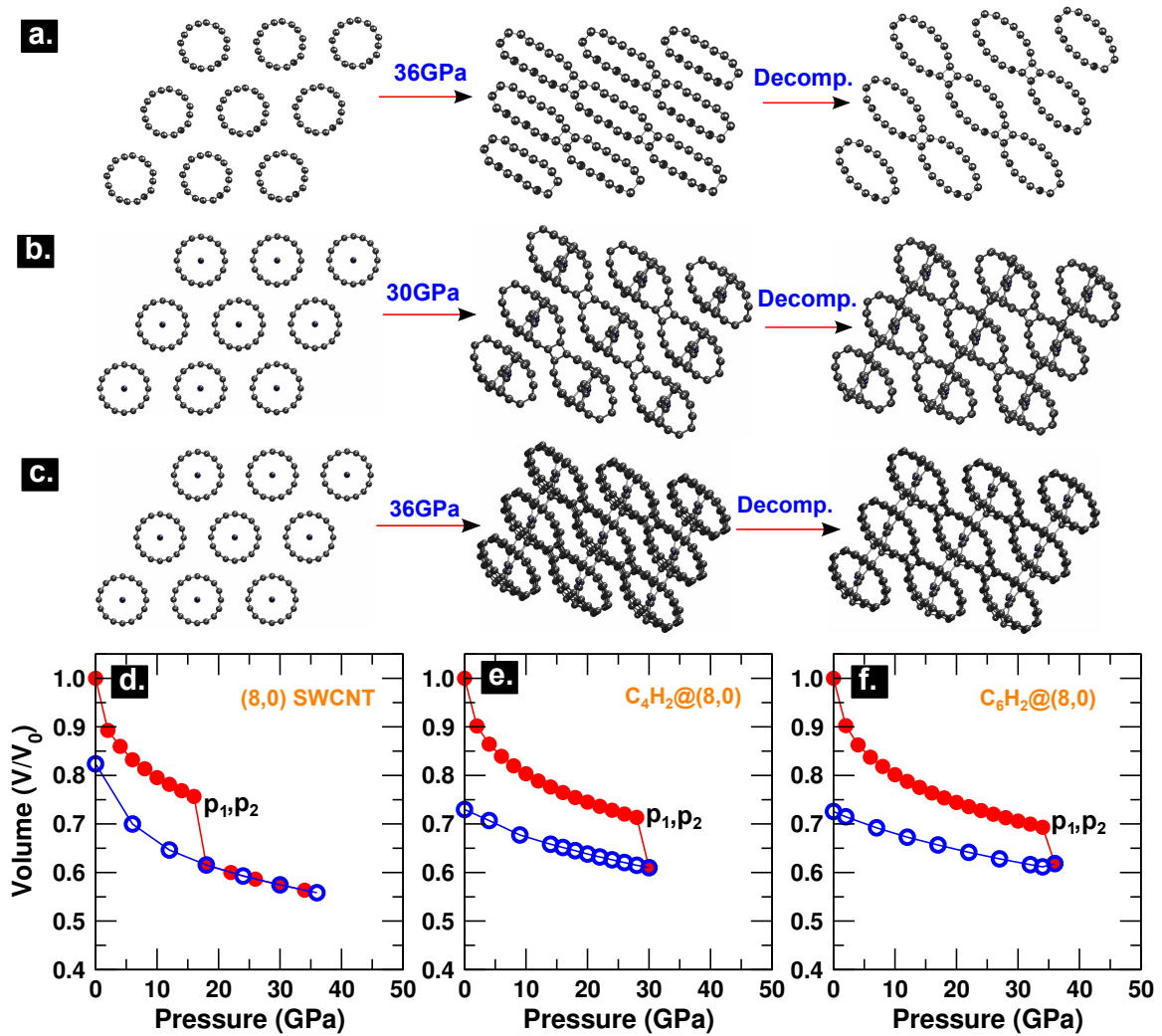


Figura 28: Representação esquemática dos feixes de nanotubos vazios (a) (8,0), (b) $C_4H_2(8,0)$ e (c) $C_6H_2@(8,0)$ durante o ciclo de alta pressão (compressão-descompressão) em 0,0 GPa (painéis esquerdos) até a compressão máxima, respectivamente, a 36 GPa, 30 GPa e 36 GPa (painéis do meio) e, finalmente, após a descompressão até 0,0 GPa (painéis da direita). Os gráficos de pressão versus volume de cada ciclo de alta pressão são mostrados para os SWCNTs vazios (d) (8,0) SWCNTs, (e) híbridos $C_4H_2@(8,0)$ e (f) $C_6H_2@(8,0)$. Os valores de p_1 e p_2 denotam as pressões críticas para as transições para as fases colapsadas (*peanut-shaped*) e/ou polimerizadas (*edge-to-edge* ou *flat-to-flat*) para cada sistema baseado no nanotubo (8,0). Símbolos preenchidos (abertos) representam os dados do ciclo de compressão (descompressão) [201].

um melhor preenchimento na estabilidade mecânica do SWCNT [249], uma vez que quanto maior a cadeia, menor a região não vazia do nanotubo. As transições observadas em p_2 são caracterizadas pelo surgimento da hibridização sp^3 de átomos de carbono localizados em regiões planas dos nanotubos colapsados. Além disso, os átomos da cadeia de carbono sofrem uma transição estrutural para a conformação em *zigzag* que é semelhante à molécula de poliacetileno com um forte caráter sp^2 . No entanto, as novas ligações C–C criadas entre a cadeia e a superfície do nanotubo são maiores do que o comprimento C–C convencional obtido para materiais sp^2 , discutido mais adiante no texto. Notavelmente, após liberar a pressão, o sistema híbrido polimerizado permanece estável e nenhuma quebra de ligação é observada. É inte-

ressante notar que os volumes relativos (V/V_0) em 0,0 GPa após o ciclo de pressão ($\approx 0,85$) são comparáveis com o volume original a 0,0 GPa, o que é devido principalmente à ausência de polimerização *edge-to-edge* em feixes híbridos $C_4H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(5,5)$. Para SWCNTs vazios (5,5), o volume relativo após o ciclo de pressão foi $\approx 0,55$, o que corrobora consistentemente com os feixes de nanotubos altamente compactados observados na Figura 27a (painéis da direita). Podemos notar aqui a baixa compressibilidade da estrutura polimerizada obtida para o SWCNT vazio (5,5) (pontos azuis na Figura 27d). O ajuste da curva de descompressão usando uma equação de estado de Murnaghan fornece um módulo de *bulk*, $B_0 = 273 \pm 1,2$ GPa com uma derivada de pressão, $B' = 3,6 \pm 0,1$. O valor de B_0 obtido, mesmo que inferior ao encontrado para o diamante (440 GPa), também caracteriza esta fase como um material altamente incompressível comparável, por exemplo, ao carvão de titânio, utilizado em aplicações para ferramentas de corte. Os resultados de todos os ajustes usando a equação de estado de Murnaghan para os dados de volume relativo à pressão das estruturas polimerizadas estudadas estão resumidos na Tabela 3, bem como os valores obtidos de p_1 e p_2 .

Para os sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ (Figura 28e e Figura 28f), identificamos nos gráficos de pressão vs. volume apenas um valor crítico de pressão onde ocorre uma transição estrutural, semelhante ao caso do nanotubo vazio (8,0). Semelhante aos SWCNTs híbridos (5,5), onde a estabilidade mecânica é dependente do comprimento da cadeia, tal transição ocorre em uma pressão crítica $p_2 \approx 30,0$ GPa para $C_4H_2@(8,0)$ e $p_2 \approx 36,0$ GPa para feixes $C_6H_2@(8,0)$. Essa descontinuidade de volume é bastante semelhante quando comparada com os SWCNTs vazios (8,0), e também está associada à polimerização *flat-to-flat* e *edge-to-edge* simultânea dos nanotubos, bem como o *cross-linking* interno entre as cadeias de carbono e a superfície interna dos nanotubos. Novamente, esta transição é caracterizada principalmente pelo surgimento da hibridização sp^3 dos átomos de carbono localizados em regiões planas de nanotubos colapsados. Após a liberação da pressão, o sistema híbrido polimerizado permanece estável e nenhuma quebra de ligação é observada. Para observar a evolução estrutural da cadeia confinada com o aumento da pressão, os cortes longitudinais dos sistemas híbridos podem ser vistos na Figura 29.

Deve-se notar que os volumes relativos (V/V_0) em 0,0 GPa após o ciclo de pressão ($\approx 0,70$) para o sistema $C_nH_2@(8,0)$ é menor que o volume relativo em 0,0 GPa para o sistema híbrido $C_nH_2@(5,5)$ após o ciclo de pressão. Essa diferença se deve principalmente à presença, neste caso, da polimerização simultânea *edge-to-edge* e *flat-to-flat* nos feixes híbridos $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$, o que reflete nos valores do módulo de *bulk*, $B_0 = 106 \pm 3$ GPa e $B_0 = 125 \pm 3$ GPa obtidos, respectivamente, para ambas as fases. Portanto, feixes de nanotubos altamente compactados também são obtidos para feixes híbridos $C_nH_2@(8,0)$, em contraste com nanotubos vazios (8,0), onde a ausência de ligações nanotubo-cadeia favorece a polimerização linear de feixes e inibe a formação de um material de baixa compressibilidade. Isso também contrasta com a estrutura polimerizada 2D já discutida dos nanotubos vazios (5,5) e os valores de B_0 para as fases polimerizadas são listados na Tabela 3. As fases polimerizadas dos nano-

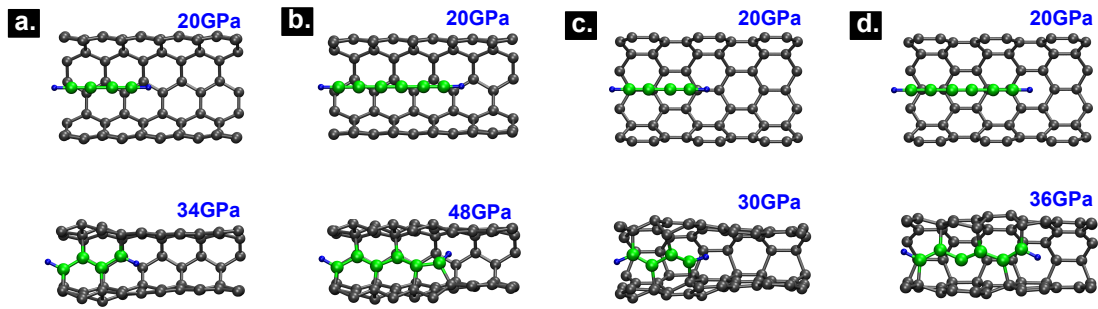


Figura 29: Cortes longitudinais dos sistemas investigados nos pontos de pressão p_1 e p_2 (os pontos em 20 GPa para sistemas híbridos em *zigzag* foram incluídos para comparar com sistemas híbridos *armchairs*). (a) $C_4H_2@(5,5)$ em 20 GPa e 34 GPa, (b) $C_6H_2@(5,5)$ em 20 GPa e 48 GPa, (c) $C_4H_2@(8,0)$ em 20 GPa e 30 GPa, (d) $C_6H_2@(8,0)$ em 20 GPa e 36 GPa.

tubos vazios (5,5) mostram um valor de B_0 notavelmente alto, uma ordem de magnitude maior do que para o caso (8,0). O sistema híbrido (8,0) mostra fases polimerizadas com B_0 entre 106 e 125 GPa, o que também é particularmente alto. Vale ressaltar que ambos os sistemas híbridos *zigzag* e *armchair* são mais estáveis energeticamente antes do ciclo de pressão, isto é, as fases não-polimerizadas são mais estáveis energeticamente.

Discutiremos agora o mecanismo para obter as diferenças observadas dos valores de B_0 para sistemas vazios e híbridos. Para nanotubos vazios, observa-se que a fase polimerizada obtida para os feixes de SWCNTs (5,5) é caracterizada por quatro tipos de ligações carbono-carbono: duas ligações C–C covalentes nas regiões de borda e duas ligações C–C covalentes nas regiões planas de nanotubos colapsados, como pode ser visto na Figura 27a. Este arranjo particular da fase polimerizada (5,5) produz uma fase de carbono sp^3 baseada em nanotubos de carbono altamente densos que fornece os altos valores do módulo de *bulk* encontrados para esta fase polimerizada. Por outro lado, o nanotubo polimerizado (8,0) é caracterizado apenas por dois tipos de ligações C–C nas regiões da borda dos nanotubos colapsados. No caso do nanotubo vazio polimerizado (8,0), os nanotubos achatados (*peanut-shaped*) são dispostos como uma estrutura em camadas e não são observadas ligações covalentes C–C entre as regiões planas dos nanotubos colapsados (ver Figura 28a). Este arranjo é agora caracterizado por um acoplamento fraco devido às interações de van der Waals entre as camadas de nanotubos adjacentes. No caso de sistemas com cadeias encapsuladas, o mecanismo de estabilização das fases híbridas polimerizadas é o oposto do caso original. Enquanto o sistema $C_nH_2@(8,0)$ polimerizado tem ligações C–C covalentes *edge-to-edge* e *flat-to-flat* (veja a Figura 28b e Figura 28c), o que aumenta o grau de compactação do *bundle*, $C_nH_2@(5,5)$ polimerizados possuem apenas ligações covalentes *flat-to-flat*, o que evita a formação de uma fase altamente densa de carbono. Os nanotubos polimerizados $C_nH_2@(5,5)$ interagem com outros nanotubos adjacentes apenas por forças de van der Waals, como pode ser visto na Figura 27b e Figura 27c, e esse arranjo peculiar fornece valores de módulo de *bulk* B_0 menores para essa fase.

Tabela 3: Parâmetros que caracterizam os sistemas estudados. p_1 e p_2 são pressões onde ocorrem instabilidades mecânicas (ver texto para mais detalhes). Módulo de *bulk* (B_0) e sua derivada em função da pressão (B') obtidos a partir do ajuste da equação de estado de Murnaghan aplicada às fases polimerizadas depois da descompressão.

Parâmetros	(5,5)	$C_4H_2@(5,5)$	$C_6H_2@(5,5)$	(8,0)	$C_4H_2@(8,0)$	$C_6H_2@(8,0)$
p_1 (GPa)	12	20	18	17	-	-
p_2 (GPa)	46	34	48	-	30	36
B_0 (GPa)	273 ± 2	36 ± 3	46 ± 4	$20,6 \pm 0,4$	106 ± 3	125 ± 10
B'	$3,6 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,4$	$5,9 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,3$	$6,0 \pm 1$

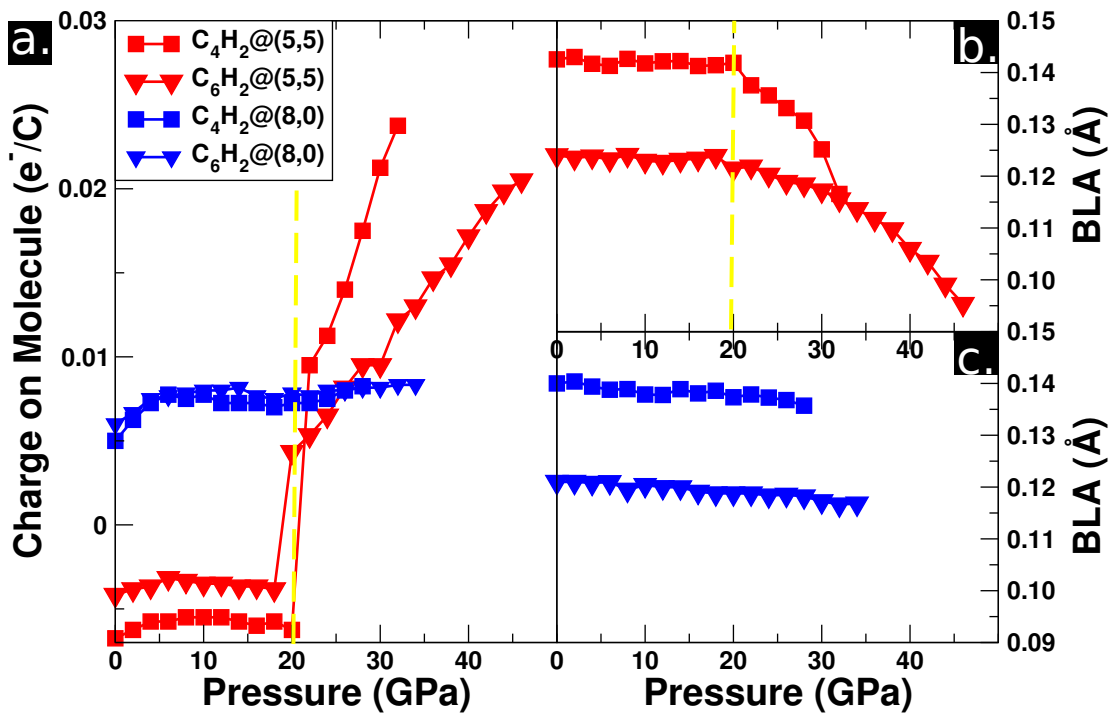


Figura 30: (a) Carga transferida (por átomo de carbono) do nanotubo (5,5) (vermelho) e (8,0) (azul) para diferentes cadeias C_nH_2 . (b) Alternação de comprimento de ligação (BLA) de $C_nH_2@(5,5)$ ($n = 4, 6$) e (c) $C_nH_2@(8,0)$ ($n = 4, 6$). Os símbolos quadrados e triângulos se referem às cadeias C_4H_2 e C_6H_2 , respectivamente [201].

Cadeias de carbono no interior dos nanotubos de carbono apresentam, sob confinamento em alta pressão, fortes mudanças em suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais [211]. Na Figura 30a observa-se a análise da população de cargas de Mulliken nas cadeias C_nH_2 encapsuladas em função da pressão. Observamos que em 0,0 GPa, tanto para a estrutura *armchair* $C_4H_2@(5,5)$ quanto para $C_6H_2@(5,5)$, há uma transferência de carga de -0,007 e -0,004 e-/C das cadeias de carbono para o nanotubo, respectivamente. Este valor de carga permanece estável até $\approx 20,0$ GPa, onde se observa uma forte descontinuidade (linha tracejada amarela). Este valor de pressão é exatamente o ponto p_1 encontrado para ovalização de sistemas $C_nH_2@(5,5)$. Após isso, observamos um forte aumento da carga transferida para a

cadeia à medida que a pressão aumenta, sendo que a inclinação da curva da carga vs. pressão é significativamente maior para C_4H_2 em comparação com C_6H_2 . Portanto, concluímos que o aumento do confinamento após a ovalização do nanotubo metálico (5,5) aumentou fortemente a carga sobre a cadeia.

Para os sistemas $C_nH_2@(8,0)$ mostrados na Figura 30a a evolução observada é bem diferente. Em primeiro lugar, não há transferência significativa de carga em 0,0 GPa para os sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$, o que pode estar relacionado ao caráter semicondutor do nanotubo (8,0). No entanto, observamos um leve aumento na inclinação da curva de transferência de carga observada em pressões muito mais baixas se comparada com o sistema híbrido *armchair*. Tal diferença pode ser atribuída ao menor diâmetro do (8,0) nanotubo ($\approx 0,64$ nm) quando comparado ao (5,5) ($\approx 0,70$ nm), o que poderia induzir rapidamente, para pressões mais baixas, um ambiente de maior confinamento para as cadeias de carbono. É interessante notar que, após esta mudança significativa de transferência de carga, nenhum aumento relevante na carga transferida é observada em função da pressão, o que é bem diferente do observado para nanotubo metálico (5,5). Deve-se notar que o nanotubo (8,0) sofre uma ovalização contínua de sua secção transversal em pressões mais baixas até $p_1 = p_2$ que é observado em 30,0 GPa e 36,0 GPa, respectivamente, para os sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$ (cf. Figura 28e e Figura 28f). Sugerimos que essas diferenças na inclinação das curvas dos *plots* carga na cadeia vs. pressão após a ovalização de ambos os nanotubos podem estar relacionadas ao comportamento eletrônico dos nanotubos (5,5) e (8,0) ou a um acoplamento favorável dos orbitais π do nanotubo (5,5) e cadeias de carbono [250].

Na Figura 30b e Figura 30c medimos a alternância do comprimento de ligação (BLA) - a diferença entre o comprimento de ligação mais longo e mais curto na cadeia de carbono - em função da pressão. Estudos anteriores mostraram que a presença do C_nH_2 dentro dos SWCNTs e DWCNTs induz uma transferência de carga entre ambas estruturas [251–254]. Além disso, o aumento da transferência de carga na cadeia é conhecido por reduzir o BLA [211, 254]. Além disso, outro fator que contribui para aumentar a transferência de carga é o confinamento da cadeia [211], que é causado pela redução do diâmetro do nanotubo [255] ou ovalização da secção transversal do nanotubo [247, 249, 256]. Como se pode ver na Figura 30b, nenhuma redução significativa de BLA é encontrada para os sistemas $C_nH_2@(5,5)$ antes da ovalização do nanotubo ($p_1 = \approx 20$ GPa) o que é consistente com o que foi discutido anteriormente na Figura 30a. Após isso, uma relevante redução no BLA é observada para os sistemas $C_4H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(5,5)$. No caso do sistema $C_nH_2@(8,0)$, a Figura 30c mostra que o BLA reduz continuamente à medida que a pressão aumenta, o que é consistente com um aumento contínuo do confinamento do nanotubo devido à ovalização do SWCNT (8,0). No entanto, como a inclinação na curva que representa o valor da carga na cadeia vs. pressão mostrada na Figura 30a para os sistemas $C_nH_2@(8,0)$ não é acentuada, nenhuma redução relevante no BLA é encontrada, o que é muito diferente do encontrado para os nanotubos metálicos (5,5).

3.1.3 Análise de Estabilidade Estrutural, Eletrônica e Térmica de Fases Pós-Pressurizadas

Mostramos na seção anterior que um ciclo de pressão nos nanotubos de carbono com cadeias encapsuladas permite formar novas estruturas polimerizadas do tipo *flat-to-flat*. Nesta seção exploraremos as propriedades estruturais e eletrônicas, bem como a estabilidade térmica dessas novas estruturas de carbono.

A Figura 31a mostra os gráficos de densidade de carga para o sistema $C_4H_2@(5,5)$ pós-pressurizado após o ciclo de alta pressão. Pode-se verificar facilmente a existência de uma polimerização *flat-flat* analisando a quantidade significativa de densidade de carga entre as regiões planas dos nanotubos, evidenciando assim a presença de ligações covalentes criadas após o ciclo de alta pressão. Portanto, observamos que o aparecimento desta polimerização *flat-flat* é resultado do *cross-linking* cadeia-nanotubo, o que induz uma hibridização sp^3 de um átomo da superfície do nanotubo após conectar a um átomo da cadeia de carbono. Um átomo de nanotubo se move para fora enquanto outros átomos de nanotubo se movem para dentro, de forma semelhante ao mecanismo proposto para a transição via compressão a frio do grafite sp^3 [257].

Os comprimentos de ligações externas C–C para nanotubo-nanotubo (1,83 Å) e *cross-linking* interno nanotubo-cadeia (1,62–1,80 Å) no sistema polimerizado $C_4H_2@(5,5)$ são mostradas na Figura 31b. Embora todos os valores das ligações C–C sejam maiores do que aqueles encontrados em sistemas de carbono sp^3 puros (diamante, por exemplo), a conformação tetraédrica é claramente observada e as ligações covalentes são confirmadas pelos *plots* de densidade de carga, conforme discutido anteriormente. Resultados semelhantes podem ser observados para sistemas $C_6H_2@(5,5)$ após o ciclo de alta pressão (Figura 31c e Figura 31d). As únicas diferenças são devidas à cadeia C_6H_2 que induz um maior número de ligações externas C–C nanotubo-nanotubo e de ligações internas nanotubo-cadeia com comprimentos em torno de 1,60–1,81 Å e 1,58–1,78 Å, respectivamente. Deve-se notar que para ambos os sistemas $C_4H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(5,5)$ não há evidência de ligações covalentes do tipo *edge-to-edge* (regiões de alta curvatura dos nanotubos colapsados).

A Figura 32a e a Figura 32c mostram, respectivamente, o gráfico de densidade de carga para os sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$ após a descompressão. Semelhante ao observado no caso dos sistemas $C_nH_2@(5,5)$, pode-se também verificar a existência da polimerização *flat-to-flat* através da quantidade significativa de densidade de carga entre as regiões planas dos nanotubos. No entanto, uma clara evidência de ligações covalentes no esquema *edge-to-edge* (regiões de alta curvatura de nanotubos colapsados) são observadas nos sistemas $C_nH_2@(8,0)$.

O comprimento de ligação nos sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$ são mostrados na Figura 32b e Figura 32d. No sistema polimerizado $C_4H_2@(8,0)$, as ligações externas C–C nanotubo-nanotubo possuem valores de 1,72–1,83 Å, enquanto as ligações internas C–C nanotubo-cadeia possuem valores de 1,62–1,73 Å. No sistema $C_6H_2@(8,0)$, as ligações externas C–C nanotubo-nanotubo e internas nanotubo-cadeia são respectivamente 1,66–1,92 Å e

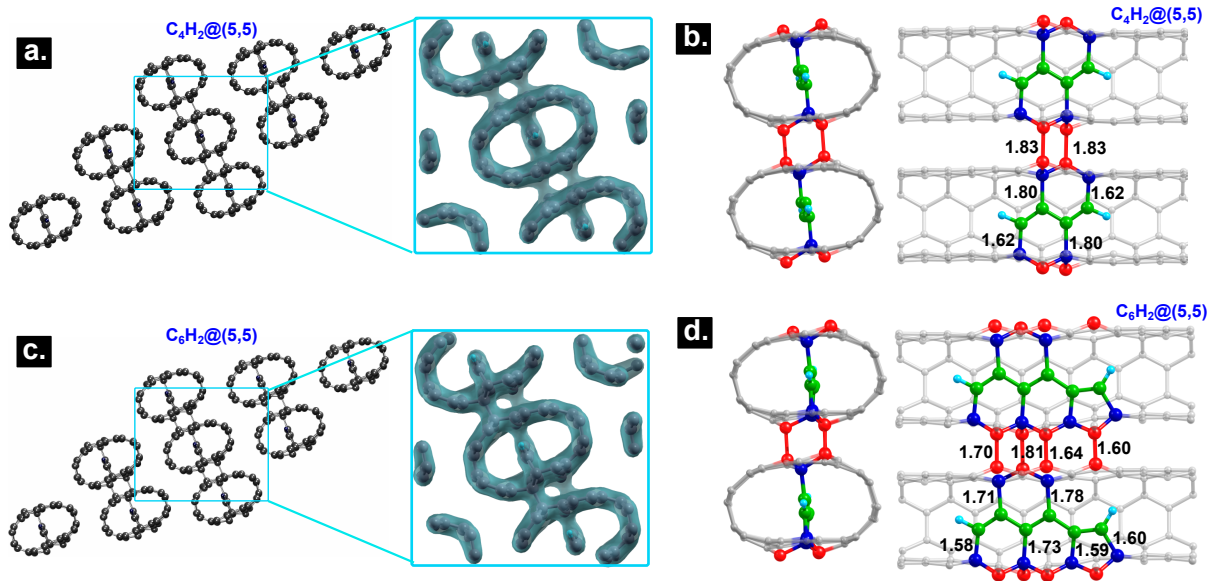


Figura 31: Gráficos de densidade de carga e visão lateral dos feixes (a)-(b) $C_4H_2@5,5$ e (c)-(d) $C_6H_2@5,5$ após o ciclo de alta pressão. Vários átomos de carbono foram coloridos para uma melhor visualização das ligações C–C da seguinte forma: Átomos verdes indicam o carbono das cadeias C_n , átomos azuis indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam das ligações nanotubo-cadeia e os átomos vermelhos indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam da polimerização *flat-to-flat* entre dois nanotubos vizinhos [201].

1,54–1,77 Å. Novamente, embora todos esses valores de ligação C–C sejam maiores do que os sistemas de carbono sp^3 puros, a conformação tetraédrica também é observada.

É importante notar que a hibridização dos átomos de carbono na cadeia, após o *cross-linking* nanotubo-cadeia, pode estar associada ao caráter sp^2 . O *cross-linking* nanotubo-cadeia após o achatamento dos nanotubos já foi observado na literatura [211, 258]. Observa-se que, após o ciclo de compressão-descompressão (0,0 GPa), os comprimentos das ligações C–C da cadeia (ligações verdes na Figura 31) estão no intervalo de 1,38–1,48 Å para C_4H_2 e 1,37–1,53 Å para C_6H_2 para ambas estruturas polimerizadas (5,5) e (8,0), o que é consistente com os valores observados para o poliacetileno [259–262]. O comprimento dessas ligações C–C das cadeias, após o ciclo de descompressão, está de acordo com o comprimento do carbono sp^2 convencional. No entanto, deve-se notar que, para o poliacetileno, os átomos de carbono também estão ligados ao hidrogênio, o que torna as distâncias C–H muito diferentes das distâncias C–C encontradas aqui após essa transição. Em nosso estudo, as novas ligações C–C criadas a partir do *cross-linking* nanotubo-cadeia estão na ordem de 1,54–1,80 Å, o que é claramente maior do que as ligações sp^2 e sp^3 convencionais. A razão para este aumento no comprimento da ligação C–C mesmo em 0,0 GPa é devido ao fato de que o nanotubo achado com baixo diâmetro não é energeticamente favorável quando comparado ao estado circular. Portanto, o *cross-linking* nanotubo-cadeia favorece a estabilidade estrutural no estado colapsado mesmo para nanotubos de pequeno diâmetro.

É interessante investigar como as propriedades eletrônicas dos sistemas híbridos são modificadas após a polimerização. A Figura 33 mostra a estrutura eletrônica de bandas e a

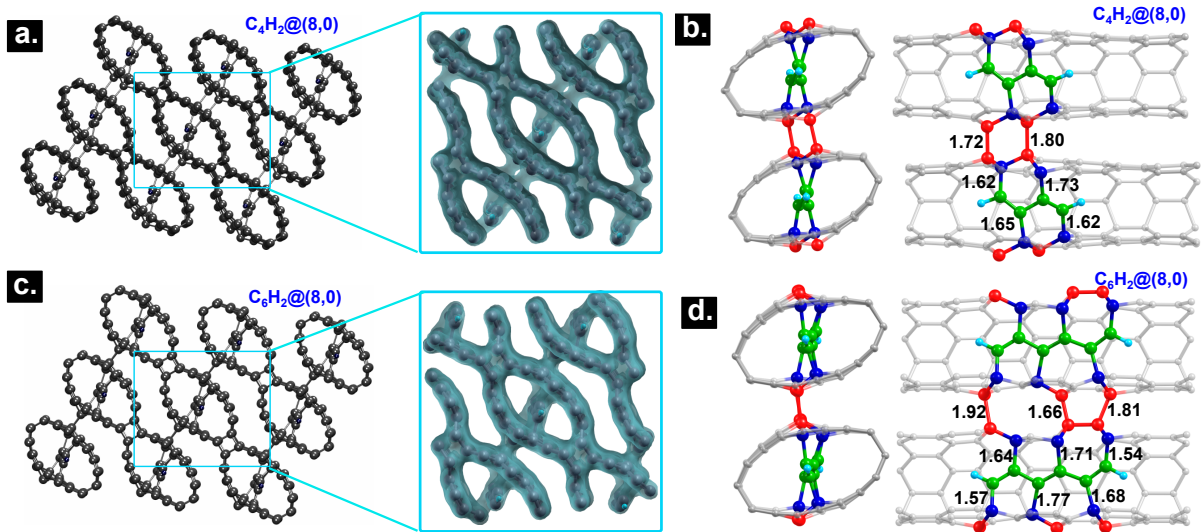


Figura 32: Gráficos de densidade de carga e visão lateral dos feixes (a)-(b) $C_4H_2@(8,0)$ e (c)-(d) $C_6H_2@(8,0)$ após o ciclo de alta pressão. Vários átomos de carbono foram coloridos para uma melhor visualização das ligações C–C da seguinte forma: Átomos verdes indicam o carbono das cadeias C_n , átomos azuis indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam das ligações nanotubo-cadeia e os átomos vermelhos indicam os átomos com hibridização sp^3 que participam da polimerização *flat-to-flat* entre dois nanotubos vizinhos [201].

densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) para os sistemas híbridos $C_nH_2@(5,5)$ em 0,0 GPa antes (painéis esquerdos) e após (painéis da direita) o ciclo de alta pressão. Podemos notar que os sistemas $C_nH_2@(5,5)$ permanecem metálicos mesmo após o encapsulamento das cadeias C_4H_2 (Figura 33a) e C_6H_2 (Figura 33c) em 0,0 GPa (painéis esquerdos). Podemos notar que dependendo do comprimento da cadeia C_nH_2 , existe a possibilidade de um aumento considerável da DOS no nível de Fermi (Figura 33d). A PDOS mostra que os níveis eletrônicos moleculares das cadeias C_4H_2 e C_6H_2 não são fortemente hibridizados com os níveis dos nanotubos. Os *bandgaps* moleculares medidos possuem valores de 4,37 eV e 3,22 eV para C_4H_2 e C_6H_2 , respectivamente, valores esses que estão próximos dos valores obtidos para as cadeias isoladas. Após o ciclo de alta pressão (painéis da direita), as estruturas eletrônicas de bandas dos sistemas polimerizados $C_nH_2@(5,5)$ revelam que os sistemas híbridos ainda permanecem metálicos. No entanto, próximo ao nível de Fermi, não se observa contribuição significativa dos níveis moleculares da cadeia para a densidade total de estados, o que é uma evidência das ligações nanotubo-cadeia formadas no interior dos nanotubos.

Para os sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ em 0,0 GPa, antes do ciclo de pressão, os resultados são semelhantes aos observados em $C_nH_2@(5,5)$. A Figura 34a-b e a Figura 34c-d mostram a estrutura eletrônica de bandas dos sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$ antes do ciclo de compressão e após o ciclo de descompressão, respectivamente. Novamente, nenhuma mudança significativa nos níveis eletrônicos do nanotubo é observada após o encapsulamento das cadeias C_4H_2 e C_6H_2 . Os sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ apresentam um *gap* eletrônico de 0,55 eV, próximo ao observado para CNT (8,0) puro [263]. A PDOS mostra um HOMO-LUMO medido de 4,12 eV e 3,22 eV para C_4H_2 e C_6H_2 , respectivamente, que são semelhantes aos ob-

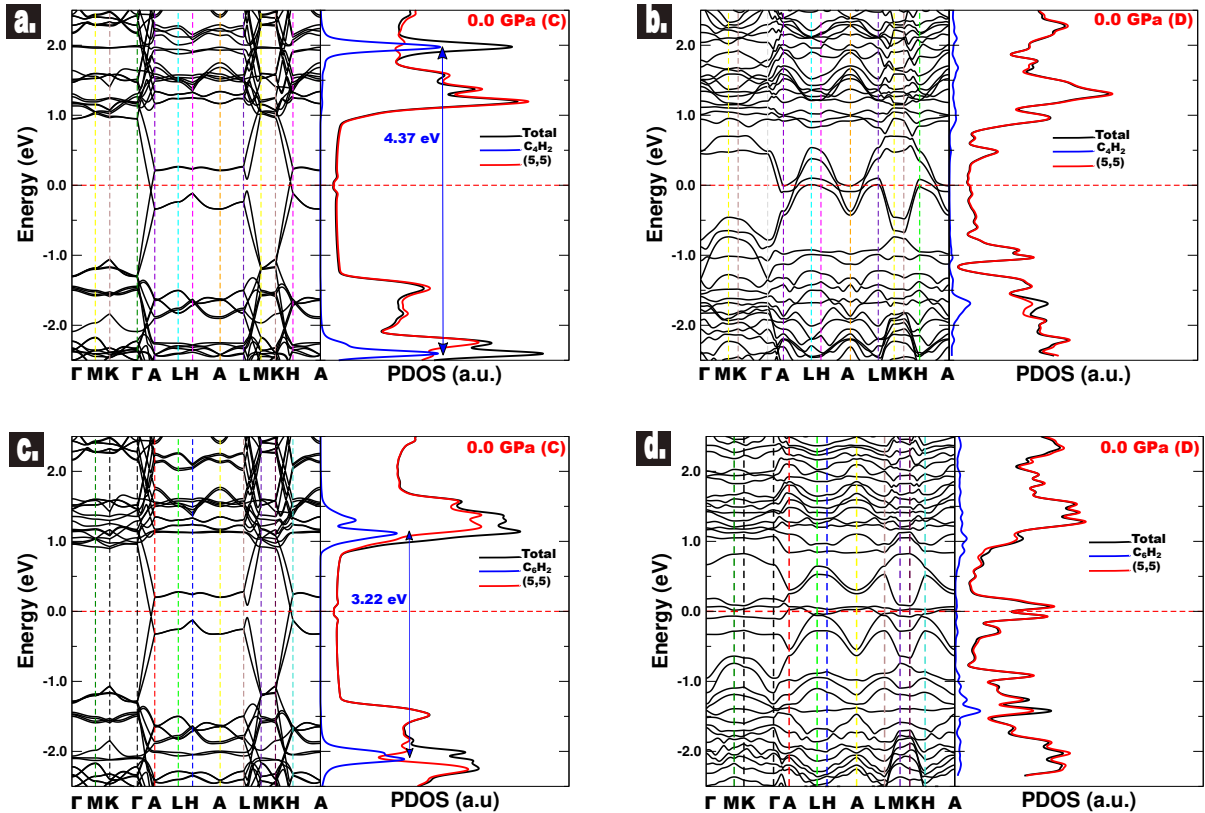


Figura 33: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) dos sistemas híbridos (a)-(b) $C_4H_2@(5,5)$ e (c)-(d) $C_6H_2@(5,5)$. Os painéis esquerdos representam a pressão inicial de 0,0 GPa antes do processo de compressão e os painéis da direita representam a pressão final de 0,0 GPa após comprimir e descomprimir o sistema [201].

servados para o caso dos sistemas $C_nH_2@(5,5)$. Após o ciclo de alta pressão (painéis da direita), a estrutura eletrônica de bandas dos sistemas polimerizados $C_nH_2@(8,0)$ revela que os sistemas híbridos ainda são semicondutores. No entanto, nenhuma contribuição significativa dos níveis moleculares para a densidade total de estados está presente próximo ao nível de Fermi, semelhante ao que foi observado anteriormente. É interessante notar que o *gap* eletrônico sofre um ligeiro aumento (0,55 eV a 0,85 eV) para os sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e uma ligeira redução (0,55 eV a 0,45 eV) para os sistemas $C_6H_2@(8,0)$.

Cálculos da densidade de estados eletrônicos local projetada (LDOS) próximo ao nível de Fermi para $C_6H_2@(5,5)$ revela uma alta densidade eletrônica localizada próxima as novas ligações *flat-to-flat* e das ligações nanotubo-cadeia (veja a Figura 35). Para a cadeia ligada ao nanotubo, são os orbitais moleculares dos átomos de carbono da borda da cadeia que mais contribuem para o alto DOS (Figura 35b). Este fato, combinado com o forte acoplamento elétron-fônon em estruturas de carbono sp^3 junto com um caráter metálico pode favorecer a supercondutividade com uma alta temperatura crítica [264]. Hu *et al.* [265] também mostraram que há um aumento na DOS com a pressão hidrostática próxima ao nível de Fermi para SWCNT (4,4) vazios arranjados em feixes polimerizados. Eles encontraram um comprimento de ligação covalente de 1,8 Å, o que é consistente com o que encontramos em nosso estudo. Essa localização eletrônica também foi observada na LDOS do nosso sistema híbrido $C_6H_2@(5,5)$.

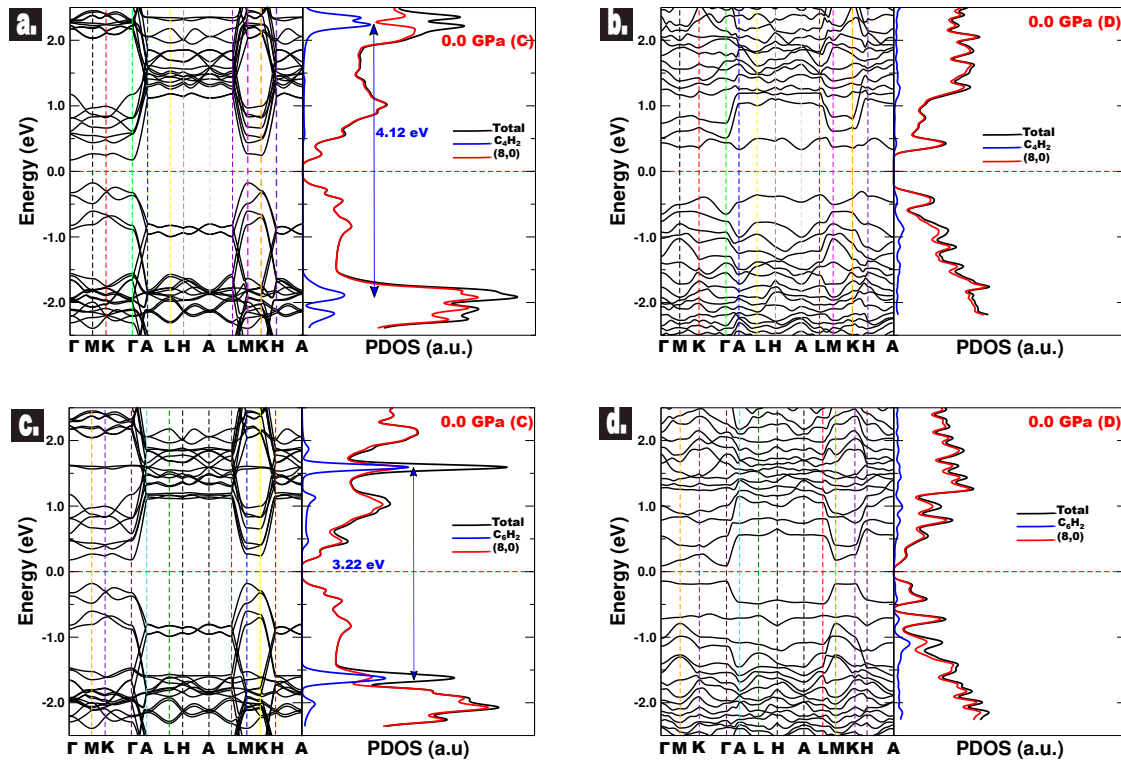


Figura 34: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) dos sistemas híbridos (a)-(b) $C_4H_2@8,0$ e (c)-(d) $C_6H_2@8,0$. Os painéis esquerdos representam a pressão inicial de 0,0 GPa antes do processo de compressão e os painéis da direita representam a pressão final de 0,0 GPa após comprimir e descomprimir o sistema [201].

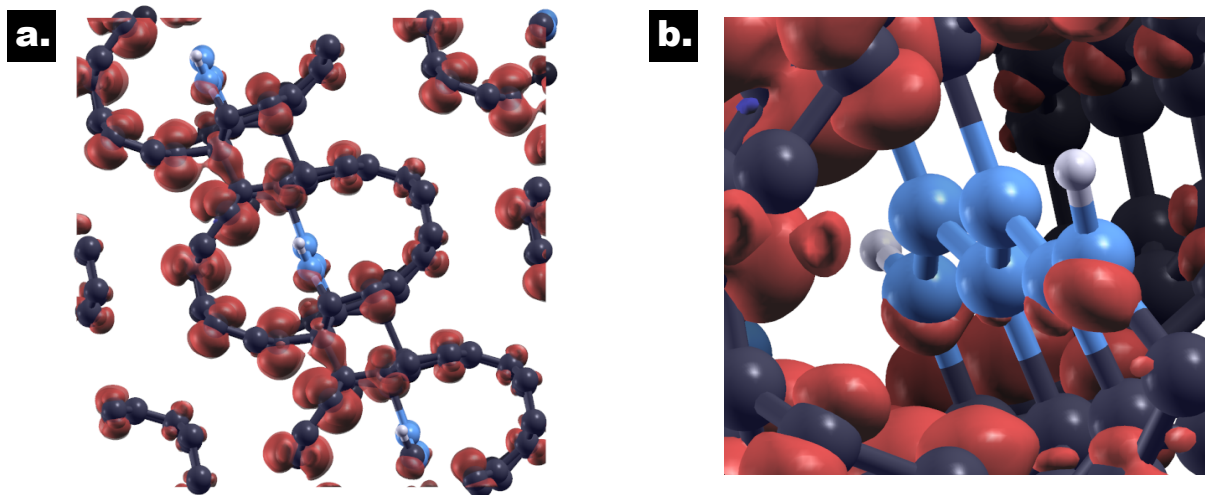


Figura 35: Perfil espacial da LDOS no nível de Fermi do sistema $C_6H_2@5,5$ em 0 GPa após o ciclo de decompressão. (a) Visão frontal de toda a estrutura e (b) visão detalhada da cadeia. Uma janela de energia muito estreita ($\sim 0,5$ eV) no nível de Fermi foi escolhida para o cálculo da LDOS [201].

Por fim, utilizamos cálculos de dinâmica molecular (DM) para estudar a estabilidade térmica das estruturas polimerizadas obtidas após a compressão. A partir dos siste-

mas híbridos $C_6H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(8,0)$ polimerizados e arranjados em feixes resultantes dos cálculos de DFT, realizamos o processo de termalização em várias temperaturas (de 10 K até 1500 K) para investigar a estabilidade em altas temperaturas desse feixes polimerizados. As simulações foram realizadas utilizando o termostato de Berendsen para cada temperatura fixa e durante um tempo total de 30 ps. Os últimos 10 ps de simulação foram usados para calcular os comprimentos médios das ligações C–C dos sistemas híbridos. Os resultados do processo de termalização em diferentes temperaturas estão resumidos na Figura 36.

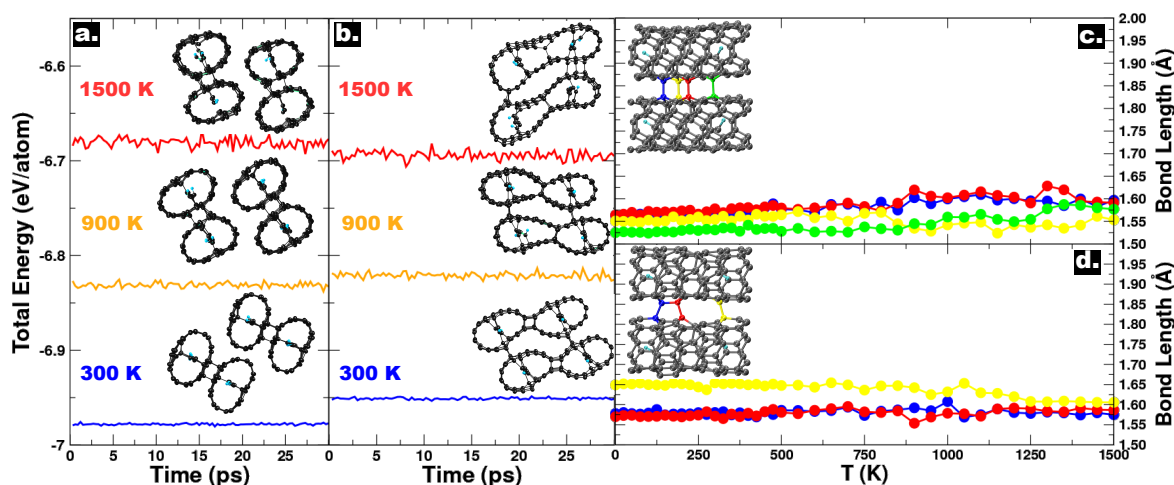


Figura 36: Energia total em função do tempo de simulação com temperaturas de 300 K, 900 K e 1500 K para as estruturas (a) $C_6H_2@(5,5)$ e (b) $C_6H_2@(8,0)$ e suas respectivas representações estruturais após o banho térmico. Evolução do comprimento de ligação nas regiões planas (polimerização *flat-to-flat*) dos sistemas (c) $C_6H_2@(5,5)$ e (d) $C_6H_2@(8,0)$ em função da temperatura [201].

Na Figura 36a observa-se as curvas da energia total como uma função do tempo de simulação dos sistemas $C_6H_2@(5,5)$ pós-pressurizado em diferentes temperaturas. Nota-se que esses sistemas permanecem energeticamente estáveis em todas as temperaturas aqui consideradas. Apesar de pequenas mudanças geométricas serem observadas para a seção transversal do nanotubo (5,5), nenhuma quebra de ligações sp^3 nanotubo-cadeia e nanotubo-nanotubo (*flat-to-flat*) é observada. A Figura 36c mostra a evolução média da ligação nanotubo-nanotubo sp^3 em função do aumento da temperatura. Todas as ligações C–C sp^3 criadas durante o ciclo de alta pressão nos cálculos de DFT permanecem estáveis na faixa de 1,50–1,65 Å (típico para sistemas carbonáceos sp^3) com uma pequena derivada de temperatura positiva que caracteriza a dilatação térmica dos sistemas estudados. Devemos observar aqui que, mesmo que o ciclo de pressão nos cálculos com DFT (em 0 K) leve a um maior comprimento de ligação C–C para os sistemas $C_6H_2@(5,5)$ (cf. Figura 31d), os comprimentos típicos das ligações C–C sp^3 são recuperados após a termalização dos nanotubos híbridos $C_nH_2@(5,5)$.

Resultados semelhantes são observados para o sistema $C_6H_2@(8,0)$ em diferentes temperaturas como pode ser visto na Figura 36b, exceto que agora as ligações nanotubo-nanotubo (*edge-to-edge*) e algumas ligações sp^3 nanotubo-cadeia não são mais estáveis com o

aumento da temperatura. Observa-se o início do processo de coalescência do nanotubo em cerca de 475 K. Em 1500 K, poucos átomos de carbono ainda estão conectados entre a região de alta curvatura dos nanotubos colapsados. Também observamos que, por volta de 900 K, algumas ligações nanotubo-cadeia começam a se quebrarem. No entanto, é interessante notar que todas as ligações de carbono sp^3 *flat-to-flat* promovidas após o ciclo de pressão nos cálculos com DFT, que foi claramente induzida pelo *cross-linking* cadeia-tbo, não são afetadas pelo aumento da temperatura, mas em 950 K, uma nova ligação covalente é formada entre os nanotubos e permanece estável até 1500 K.

A Figura 36d mostra a média da evolução das ligações *flat-to-flat* e nanotubo-nanotubo sp^3 em função do aumento da temperatura. Todas as ligações C–C *flat-to-flat* sp^3 do sistema $C_6H_2@(8,0)$ promovidas pela aplicação da pressão permanecem estáveis na faixa de 1,55–1,65 Å, semelhante ao que foi encontrado anteriormente para sistemas $C_6H_2@(5,5)$. Esses resultados sugerem que as ligações de carbono sp^3 *flat-to-flat* são mais estáveis (com o aumento da temperatura) do que as ligações *edge-to-edge* para nanotubos colapsados/ovalizados. Os resultados encontrados para $C_4H_2@(5,5)$ e $C_4H_2@(8,0)$ são muito semelhantes, com ligações *flat-to-flat* sp^3 permanecendo também estáveis até 1500 K e na faixa de 1,55–1,65 Å, e o mesmo processo de coalescência discutido anteriormente também foi observado no sistema $C_4H_2@(8,0)$ a 475 K.

Podemos esperar que a presença de oxigênio, água ou outras moléculas possam desempenhar um papel na evolução da pressão do sistema. Foi demonstrado que a água do dióxido de carbono ao redor dos CNTs não possui muito impacto na pressão de colapso do nanotubo [266]. No entanto, essas moléculas podem desempenhar um papel na evolução da formação de ligações covalentes nas regiões de alta curvatura do nanotubo. Tais efeitos podem ser uma extensão interessante do nosso estudo.

3.2 Transformações Estruturais Induzidas pela Pressão em Cadeias Lineares de Carbono Encapsuladas em Nanotubos de Carbono

Cálculos utilizando a DFT e a MD de sistemas híbridos formados pelo encapsulamento de cadeias lineares de carbono no interior de SWCNTs e DWCNTs foram realizados, onde, os cálculos mostraram uma redução irreversível na frequência da cadeia confinada induzida pela pressão. Além disso, cálculos de dinâmica molecular mostraram que a coalescência entre as cadeias mais curtas ocorre em uma região de menor pressão do que a das cadeias mais longas. Os resultados teóricos aqui apresentados serviram como base para a realização de experimentos Raman ressonante nesse sistema híbrido $C_n@CNT$ e foram publicados na referência [4].

3.2.1 Introdução

Esta parte da investigação tem como objetivo contribuir para um melhor entendimento das propriedades vibracionais, mecânicas e eletrônicas de cadeias lineares de carbono

encapsuladas em nanotubos. Investigamos as propriedades vibracionais de C_n (cadeias curtas e longas) encapsulados por nanotubos de carbono de parede múltipla ($C_n@MWCNTs$) e nanotubos de carbono de parede dupla ($C_n@DWCNTs$) submetidos a condições extremas de pressão. Encontramos as faixas de pressão nas quais as ligações cadeia-cadeia e cadeia-CNT podem ocorrer, distinguindo assim as condições sob as quais esses dois efeitos ocorrem. Também descobrimos que a ligação entre nanotubo-cadeia não é governada pelo número de paredes do CNT, mas é mais dependente do diâmetro do nanotubo mais interno.

3.2.2 Coalescência Induzida por Pressão Entre Cadeias Lineares de Carbono

Investigamos a possibilidade da existência do processo de coalescência (induzida pela pressão) entre cadeias lineares de carbono confinadas no interior de nanotubos de carbono. Primeiro realizamos uma análise da superfície de energia potencial (PES) de diversas cadeias de carbono isoladas e otimizadas, usando o método da DFT com dependência de *spin* com o sistema C_n-C_n para $n, m = 4-20$ (veja a Figura 37) para várias combinações de cadeia n, m . As barreiras de energia da reação de coalescência $C_n (2C_n \rightarrow C_{2n})$ são de importante interesse para poder avaliar o mecanismo de conversão de cadeias mais curtas em cadeias mais longas dentro dos CNTs. Os átomos das extremidades nas cadeias de carbono foram fixados, seguidos por um relaxamento de todo o sistema combinado em cada ponto de distância entre as cadeias, conforme ilustrado na Figura 37. Observa-se que utilizando a abordagem C_n-C_n (para valores ímpares de n) é muito difícil de se observar em condições ambiente devido a alta barreira de energia (especialmente para as cadeias lineares de carbono de menores comprimentos que é cerca de $\sim 1,0$ eV). Essas barreiras de alta energia são principalmente originadas devido aos estados dependentes de *spin* do sistema de cadeia C_n de número par, que é semelhante ao que também foi encontrado por Kertesz *et al.* [267].

À medida que o comprimento da cadeia aumenta, a barreira de energia diminui (por exemplo, $C_{19} - C_{19}$ na Figura 37 é apenas $\sim 0,23$ eV), mas ainda é alta para ser favorável à temperatura ambiente. Por outro lado, a cadeia formada a partir da cadeia C_n de número par possui uma menor barreira de energia, como se pode verificar $C_4 - C_4$ e $C_{20} - C_{20}$ na Figura 37. No entanto, as diferenças de energia entre o pico máximo das curvas PES e o mínimo no poço de potencial de van der Waals (localizado na faixa de $3,5-4,0$ Å) ainda é mais alta do que a energia térmica ($K_B T$) em condições ambientes (25 meV), o que também sugere que a coalescência cadeia-cadeia não poderia ocorrer em condições ambientes apenas devido ao encapsulamento da cadeia no interior dos nanotubos. Portanto, o confinamento induzido por pressão é uma possível rota potencial para induzir a coalescência das cadeias no interior dos CNTs.

Nessa direção, investigamos como o achatamento da seção transversal dos CNTs induzido pela pressão ou mesmo o colapso total dos nanotubos poderia induzir a coalescência cadeia-cadeia à temperatura ambiente. Para isso, realizamos cálculos de MD com o objetivo de investigar, principalmente, a faixa de pressão onde poderia ocorrer o processo de co-

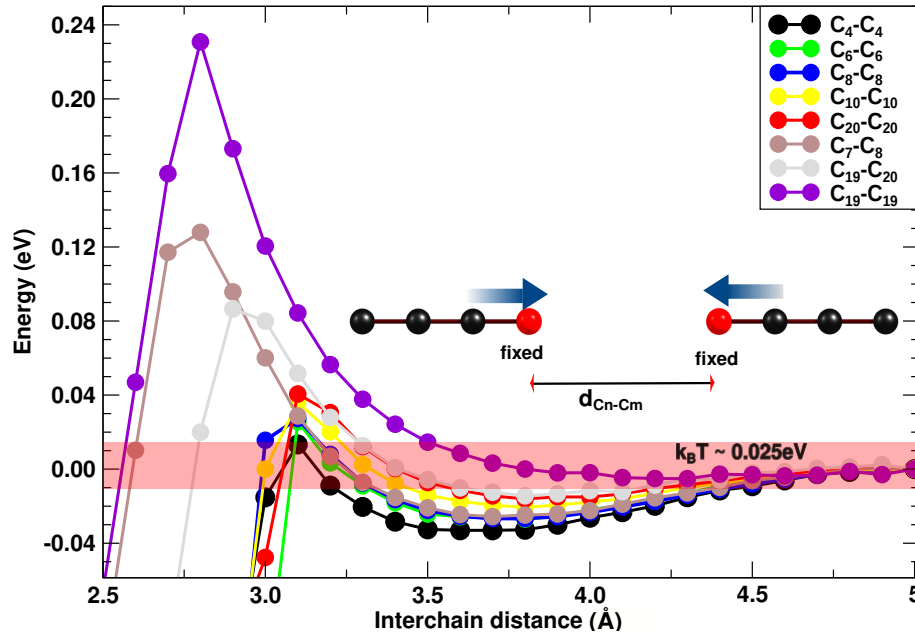


Figura 37: Cálculos de DFT de varreduras de superfície de energia potencial (PES) para a associação de sistemas C_n-C_m ($n, m = 4-20$) em função da distância ($d_{C_n-C_m}$) entre os átomos de carbono das extremidades (cor vermelha na figura representa os átomos fixos) das cadeias. A faixa horizontal vermelha representa a energia térmica à temperatura ambiente [4].

alescência da cadeia de carbono. Encapsulando duas cadeias lineares de carbono dentro de um (5,5)@(10,10) DWCNT muito longo, seguido da imersão desse sistema híbrido em uma caixa de simulação preenchida com fluido de argônio (PTM). Escolhemos os DWCNTs para modelar a evolução de alta pressão dos sistemas $C_n@MWCNTs$, pois a interação mais importante da cadeia é com o nanotubo mais interno. O comprimento da caixa de simulação foi sistematicamente reduzido, sendo a pressão aumentada e várias propriedades estruturais do sistema combinado foram monitoradas.

A evolução temporal do processo de compressão pode ser vista na Figura 38a. Onde podemos observar a compressão gradual do sistema $2C_4@(5,5)@(10,10)$ resultante da ação do PTM (fluido de argônio). Nos instantes iniciais da simulação, podemos notar que as moléculas do PTM mais próximas do DWCNT se organizam em camadas ao redor do nanotubo de carbono, à medida que a pressão aumenta esse arranjo em camadas tende a aumentar em quantidade. Comportamento semelhante a essa organização do PTM em camadas foi observado por Cui *et al.*, que relataram a formação de aglomerados de CO_2 com o aumento da pressão [266]. Em 40 ps, podemos notar a ovalização da secção transversal da estrutura DWCNT. Durante todo o processo de compressão monitoramos a pressão e o volume relativo dos nanotubos externo e interno, como podemos ver na Figura 38b. Podemos notar uma faixa de pressão entre 12,5–15 GPa (destacado em amarelo no gráfico) onde há reduções abruptas nos valores de volume, que estão associados ao colapso de DWCNTs [247, 268].

Seguimos as separações entre as duas cadeias C_4 (d_1 e d_2), como podemos ver na Figura 38c-d. Notamos primeiro na Figura 38c, que as duas cadeias executaram um grande movimento ao longo do comprimento do nanotubo de carbono. Esses movimentos das ca-

deias existem continuamente até que o valor da pressão externa é suficientemente alto e as condições tornam-se favoráveis para o processo de coalescência, processo esse que ocorre na mesma região de pressão do colapso do DWCNT (área amarela na Figura 38b-c).

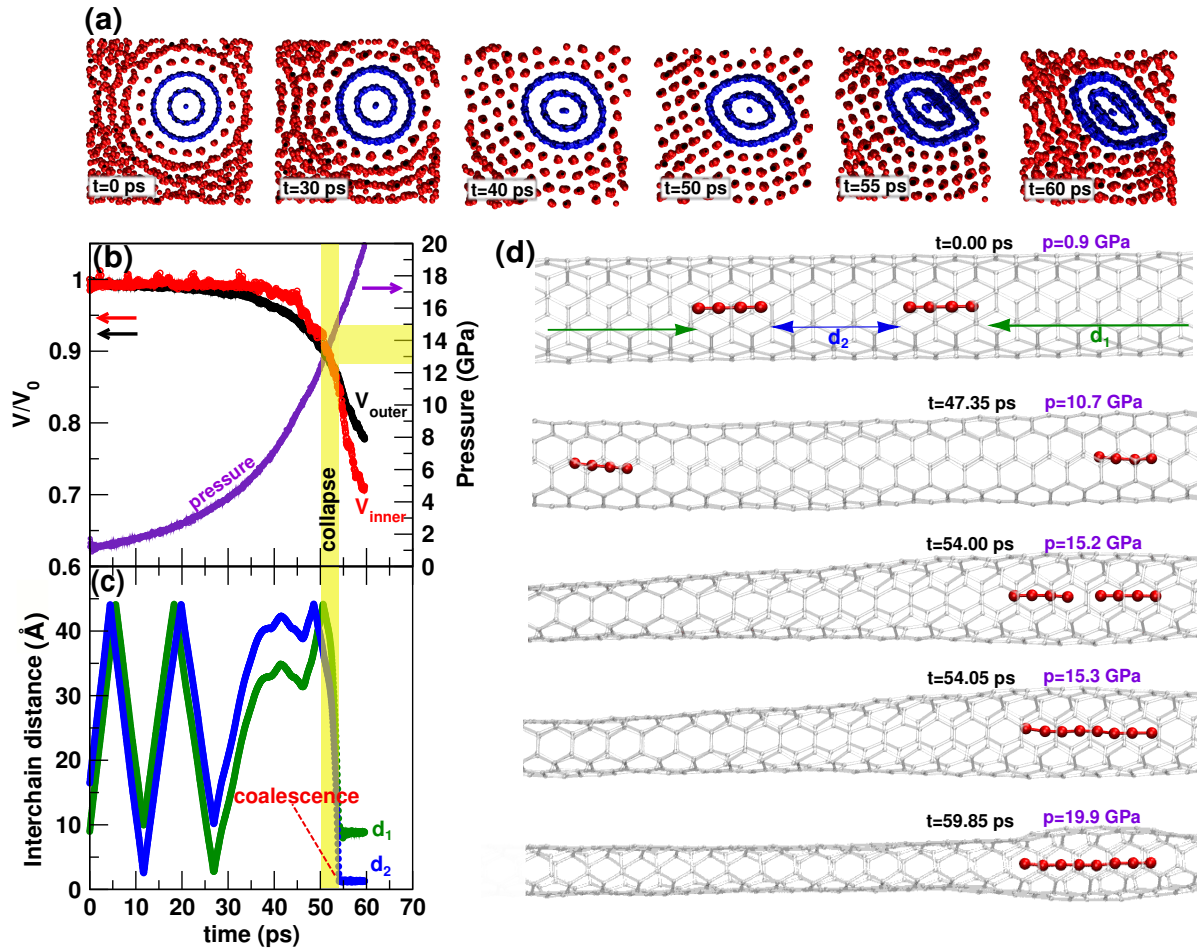


Figura 38: (a) Resultados dos cálculos com MD para o processo de coalescência de cadeias C_4-C_4 sob compressão. Imagens da visão da secção transversal com a evolução temporal da deformação da estrutura investigada. (b) Curvas dos volumes normalizados dos nanotubos de carbono internos e externos com o aumento do tempo/pressão e (c) da distância entre as cadeias também em função do tempo. A região de coalescência está destacada em amarelo nos painéis (b) e (c). (d) Visão lateral do nanotubo mais interno e da cadeia de carbono confinada em diferentes instantes de tempo e pressão, onde podemos observar com mais detalhes o colapso dos nanotubos e a coalescência das cadeias [4].

A evolução temporal do processo de compressão pode ser vista na Figura 39a. Onde podemos observar a compressão gradual do sistema $2C_{25}@ (5,5)@ (10,10)$ resultante da ação do PTM (fluido de argônio). Após 100 ps, podemos notar que as moléculas do PTM se organizam em camadas ao redor do nanotubo de carbono à medida que a pressão aumenta. Comportamento semelhante ao sistema mostrado anteriormente. Finalmente, em 130 ps podemos notar o colapso da estrutura DWCNT. Durante todo o processo de compressão monitoramos a pressão e o volume relativo dos nanotubos externo e interno, como podemos ver na Figura 39b. Podemos notar uma faixa de pressão entre 14–18 GPa (destacado em amarelo no gráfico) onde há reduções abruptas nos valores de volume, que estão associados ao colapso de DWCNTs

[247, 268].

Seguimos as separações entre as duas cadeias C_{25} , d_1 e d_2 , como podemos ver na Figura 39c-d. Notamos primeiro na Figura 39c, que as duas cadeias executaram um grande movimento ao longo do comprimento do nanotubo de carbono, estando em torno de 100 ps, próximo à distância de equilíbrio de van der Waals. Isso implica que o movimento natural da cadeia dentro do CNT devido à energia térmica não é suficiente para superar a barreira de reação à coalescência entre duas cadeias, como sugerido anteriormente pelos cálculos de DFT (Figura 37). Esses movimentos das cadeias existem continuamente até que o valor da pressão externa é suficientemente alto e as condições tornam-se favoráveis para o processo de coalescência, processo esse que ocorre na mesma região de pressão do colapso do DWCNT (área amarela na Figura 39b-c).

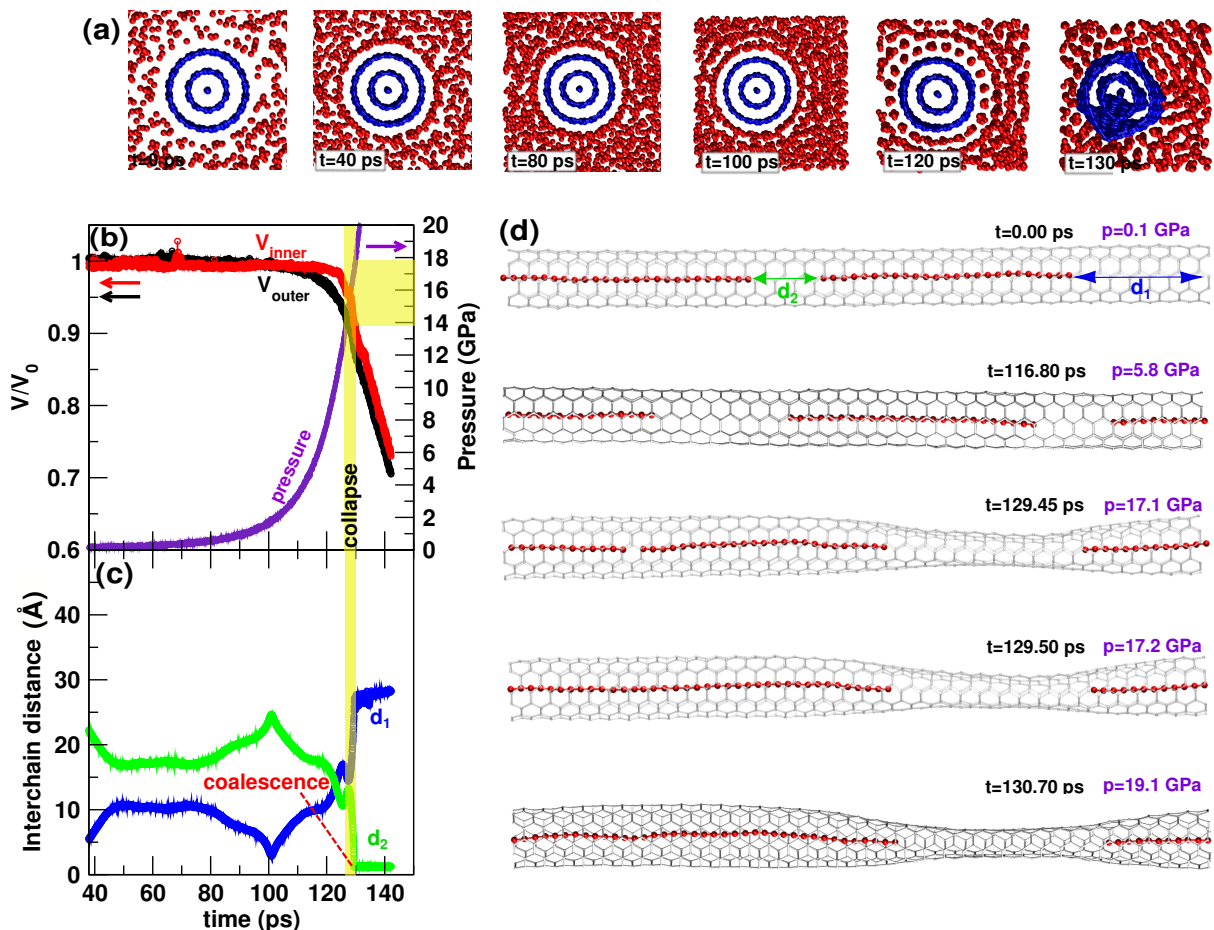


Figura 39: (a) Resultados dos cálculos com MD para o processo de coalescência de cadeias $C_{25}-C_{25}$ sob compressão. Imagens da visão da secção transversal com a evolução temporal da deformação da estrutura investigada. (b) Curvas dos volumes normalizados dos nanotubos de carbono internos e externos com o aumento do tempo/pressão e (c) da distância entre as cadeias também em função do tempo. A região de coalescência está destacada em amarelo nos painéis (b) e (c). (d) Visão lateral do nanotubo mais interno e da cadeia de carbono confinada em diferentes instantes de tempo e pressão, onde podemos observar com mais detalhes o colapso dos nanotubos e a coalescência das cadeias [4].

O principal mecanismo para a reação química $2C_n \rightarrow C_{2n}$, ou seja, a coalescência das cadeias de carbono, é melhor compreendido nas imagens da Figura 38d (Figura 39d).

Quando a estrutura é submetida a uma pressão em torno de 15,2 GPa (17,1 GPa), ocorre um colapso modulado da estrutura, onde na região vazia (sem a presença da cadeia linear de carbono) se observa uma maior deformação em relação às regiões preenchidas. Aquelas regiões vazias onde a deformação do nanotubo é mais pronunciada interditam o deslocamento da cadeia através delas, o que resulta em uma redução do espaço livre disponível para as cadeias coalescerem. Observa-se que a coalescência das cadeias C_4-C_4 ($C_{25}-C_{25}$) ocorre em $\sim 15,3$ GPa ($\sim 17,2$ GPa). Nota-se aqui que a pressão de coalescência é maior para cadeias lineares de carbono maiores. Portanto, nossos resultados podem sugerir que o colapso e/ou fortes deformações radiais dos nanotubos são a força motriz para a coalescência da cadeia no interior dos CNTs, o que é consistente com os resultados experimentais que motivaram este estudo teórico [4].

3.2.3 Modos de Vibrações de Cadeias Ligadas às Paredes de Nanotubos de Carbono

Para uma melhor compreensão sobre a faixa espectral dos modos vibracionais das cadeias de carbono após o *cross-linking* nanotubo-cadeia induzido pela pressão, usamos como modelo teórico as cadeias C_4H_2 e C_6H_2 encapsuladas em nanotubos de carbono (8,0) e o sistema como um todo submetido a uma deformação uniaxial ao longo do diâmetro do nanotubo, usando cálculos de DFT semelhante aos usados por Neves *et al.* [5]. Usamos esta abordagem porque o efeito final do colapso dos nanotubos mimetiza exatamente o efeito da deformação radial conforme definido no parâmetro ε na Figura 40. A Figura 40a mostra a visão da seção transversal de uma cadeia C_4H_2 encapsulada em um nanotubo de carbono *zigzag* (8,0) sob deformação uniaxial em diversos níveis. A partir das imagens pode-se observar que após $\varepsilon = 0,40$, a cadeia linear de carbono perde sua conformação linear e começa a surgir ligações químicas sp^2-sp^3 com as paredes internas do nanotubo, isto é, o *cross-linking*. Nesta investigação da deformação uniaxial, a distância mais curta parede-parede do nanotubo é reduzida de 6,46 Å ($\varepsilon = 0,00$) para 3,90 Å ($\varepsilon = 0,40$), que é a deformação radial esperada para nanotubos de pequeno diâmetro durante o colapso do CNT em condições de altas pressões [201]. Resultados semelhantes foram observados para sistemas encapsulados C_6H_2 .

Em seguida, calculamos os principais modos vibracionais de ambas as cadeias usando o método da matriz de constantes de força em função da deformação radial do nanotubo. A Figura 40b mostra os resultados dos modos vibracionais de alta energia de C_4H_2 (círculos azuis e vermelhos) e C_6H_2 (quadrados verdes) que são encontrados na faixa espectral de 2200–2000 cm^{-1} em função da deformação radial do nanotubo. A partir da Figura 40b, podemos ver uma redução sistemática na frequência dos modos vibracionais da cadeia de carbono à medida que a deformação radial no nanotubo aumenta, devido a um efeito reversível de transferência de carga induzido por pressão [5, 201]. No entanto, após a deformação radial atingir um valor de 40 % ($\varepsilon = 0,40$), os vínculos são removidos permitindo assim o relaxamento das coordenadas de todo o sistema híbrido, confirmando que o *cross-linking* promovido pela cadeia na parede interna do nanotubo é estável e irreversível [5, 201].

Na Figura 40c-e podemos observar a representação dos modos vibracionais da ca-

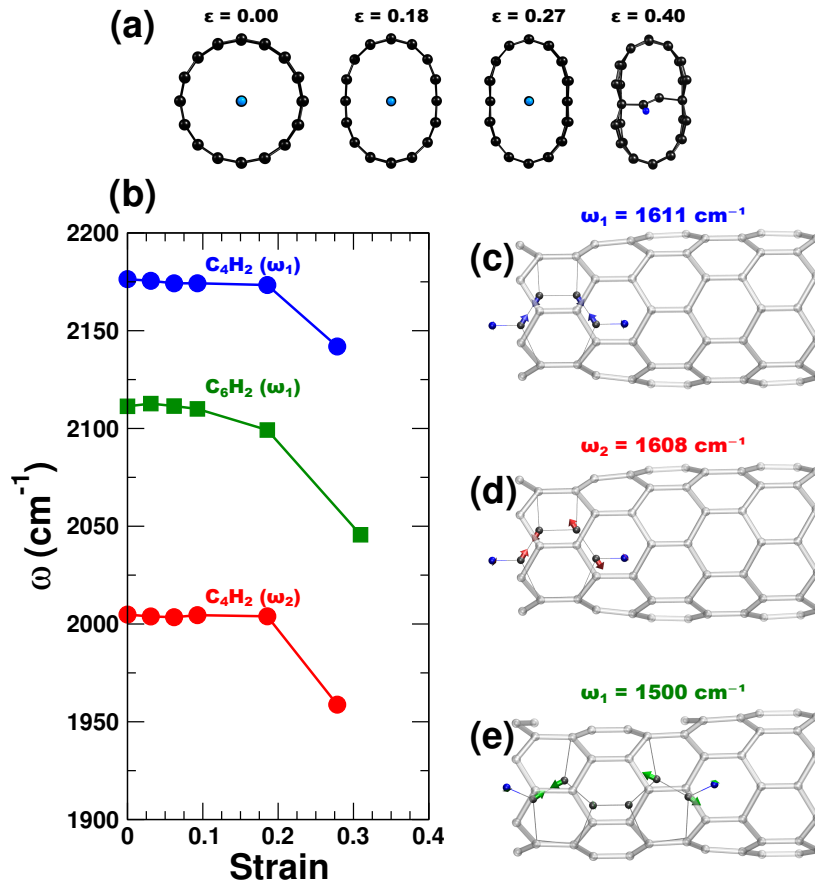


Figura 40: (a) Imagens da visão da secção transversal de $C_4H_2@(8,0)$ sob uma deformação uniaxial ϵ ; (b) Evolução da frequência dos modos de vibração de alta energia das estruturas $C_4H_2@(5,5)$ (círculos azuis e vermelhos) e $C_6H_2@(8,0)$ (quadrados verdes) como função da deformação aplicada ϵ ; (c-e) Visão lateral das estruturas híbridas e a representação dos modos vibracionais da cadeia de carbono ligada após a liberação das restrições no processo de deformação com um valor de deformação radial de $\epsilon = 0,4$; (c) Para a cadeia C_4H_2 encapsulada podemos identificar o modo vibracional simétrico A_{1g} com um valor de frequência de 1611 cm⁻¹ e (d) o modo vibracional antissimétrico A_{2u} com um valor de frequência de 1608 cm⁻¹; Para a cadeia C_6H_2 encapsulada podemos identificar o modo vibracional antissimétrico A_{2u} com um valor de frequência de 1500 cm⁻¹ (e) [4].

deia de carbono após remover todas as restrições do processo de deformação. A Figura 40c e a Figura 40d mostram dois modos vibracionais (um modo simétrico e um antissimétrico, respectivamente) da cadeia C_4H_2 , que é devido basicamente dos átomos de carbono da cadeia. O modo vibracional simétrico A_{1g} (vetores de deslocamento azuis) da cadeia de carbono C_4H_2 ligada ao nanotubo é encontrado em torno de 1611 cm⁻¹ enquanto o modo vibracional antissimétrico A_{2u} (vetores de deslocamento vermelhos) é encontrado em torno de 1608 cm⁻¹. Para a cadeia de carbono C_6H_2 confinada, conseguimos encontrar um modo vibracional antissimétrico (vetores verdes), que vêm principalmente da cadeia de carbono, com valor de frequência de 1500 cm⁻¹. Nenhum modo vibracional da cadeia de carbono foi encontrado na faixa espectral original de 1900 – 2200 cm⁻¹. Esses cálculos sugerem que após a formação do *cross-linking* do sistema híbrido nanotubo-cadeia, novos modos vibracionais da cadeia de carbono (com caráter

sp^2) poderiam existir na faixa espectral de 1500–1600 cm^{-1} , o que também é sugerido em experimentos Raman *ex-situ*, onde a intensidade da banda C_n é fortemente reduzida [74]. Como há uma grande intensidade de banda Raman nesta região espectral (1500–1600 cm^{-1}) devido à banda G dos nanotubos, é provável que seja difícil de observar a banda que vem da estrutura híbrida nestes experimentos em amostras em *bulk*. Experimentos em nanotubos de parede simples e isolados após o ciclo de pressão é uma estratégia possível para medir a cadeia ligada ao nanotubo.

Concluindo, a alta pressão aplicada ao sistema C_n @CNTs envolve a formação de um novo nanomaterial de carbono baseado na evolução sp para sp^2 dos átomos da cadeia e de sp^2 para sp^3 para alguns átomos do nanotubo mais interno. O uso de compósitos de nanotubos de carbono preenchidos e o potencial do processamento em alta pressão para produzir novos nanocompósitos foi discutido na referência [269].

3.3 Quatertiofeno Confinado em Nanotubos de Carbono sob *Strain* Uniaxial

Realizamos cálculos baseados na teoria do funcional da densidade buscando interpretar o comportamento da evolução da ressonância do espectro vibracional de quatertiofenos encapsulados em nanotubos e sob o efeito de pressão. Ao aumentar a pressão, a deformação da secção transversal do nanotubo leva a uma redução da distância intermolecular e à separação dos níveis moleculares. Os cálculos e os experimentos convergem para o cenário de piezoressonância do quatertiofeno associado ao colapso radial dos nanotubos induzido por pressão. Os resultados teóricos aqui apresentados serviram como base para a interpretação de experimentos de espectroscopia Raman ressonante nesse sistema híbrido 4T@CNT cujos resultados estão publicados na referência [212].

3.3.1 Introdução

A funcionalização de CNTs através do preenchimento endoédrico com moléculas tem sido uma abordagem eficiente para desenvolver novas estruturas híbridas unidimensionais (1D). Nessa configuração, o CNT impede que as moléculas em seu interior sejam degradadas mecanicamente ou quimicamente e entrem em contato com o ambiente externo enquanto as moléculas confinadas podem modular a estrutura de bandas do CNT e às vezes melhorar suas propriedades. Em particular, a inserção de moléculas de oligotiofeno em SWCNTs apresentou uma emissão de fotoluminescência (PL) na faixa espectral visível com rendimentos quânticos de até 30% e uma estrutura eletrônica sintonizável, que é dependente do comprimento da cadeia de oligômero [270–272]. Por outro lado, prevê-se que o confinamento em nanotubos leve a uma separação dos orbitais moleculares do tiofeno devido às interações moleculares entre cadeias, que por sua vez modulam as propriedades eletrônicas e de absorção óptica dos oligômeros [273].

Parâmetros externos, como a pressão, por exemplo, podem ser usados para modu-

lar as propriedades ópticas dos nanomateriais [274, 275]. Especificamente, em sistemas com confinamento de moléculas, a alta pressão é uma maneira eficaz de sintonizar ainda mais as interações molécula-molécula e CNT-molécula [276, 277], que oferecem oportunidades para o ajuste fino das propriedades optoeletrônicas de sistemas híbridos 4T@SWCNTs.

A espectroscopia Raman ressonante (RRS) é uma ferramenta eficiente para sondar propriedades ópticas e eletrônicas de sistemas híbridos baseados em carbono, uma vez que o espectro Raman de nanotubos de carbono é muito sensível à transferência de carga [211, 278–281], modificação estrutural [219, 228, 282], defeitos [283–285] e dopagem [286, 287]. Especificamente para o sistema 4T@SWCNT, a RRS tem sido usada para mostrar que a presença do quatertiofeno induz uma transferência de carga entre as moléculas 4T e os nanotubos [213, 280, 281, 288]. Além disso, a organização supramolecular do oligômero dentro do CNT é profundamente dependente do diâmetro do CNT e pode favorecer a formação de agregados J fortemente acoplados (as moléculas são empilhadas em pares e perfeitamente alinhadas dentro do nanotubo) [272, 289].

3.3.2 Propriedades Eletrônicas e Mecânicas em Função do Strain Uniaxial

Cálculos utilizando a DFT foram realizados para entender como a aplicação de pressão modifica as propriedades mecânicas e eletrônicas do sistema 4T@SWCNT. De início, os cálculos foram feitos para moléculas 4T isoladas visando estudar a interação de duas moléculas de 4T em função da distância intermolecular, isto é, a distância de separação entre elas. Esses cálculos foram realizados com átomos da molécula de 4T fixados em sua conformação isolada. Cálculos de estrutura eletrônica baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) com potenciais de troca-correlação LDA ou GGA são conhecidos por subestimar a *bandgap* de materiais semicondutores e também o HOMO-LUMO de sistemas isolados [290]. Abordagens alternativas foram propostas para corrigir esse problema, como métodos DFT+U, Funcional Híbrido e GW [291]. Em nossa modelagem atomística, onde os sistemas 4T@SWCNTs são compostos por centenas de átomos, tais métodos são computacionalmente caros. No entanto, mesmo que os valores experimentais para o HOMO-LUMO das moléculas de quatertiofeno sejam estimados em $\sim 3,0$ eV e o valor obtido aqui com a técnica da DFT esteja em torno de 1,9 eV (subestimado em 40%), esperamos que tendências qualitativas dos níveis moleculares em função da taxa de compressão do nanotubo simulado são preservadas [282].

Na Figura 41a podemos ver as duas conformações estruturais das moléculas 4T investigadas nessa tese: A *Config A* denota a aproximação paralela de duas moléculas 4T mas com um pequeno deslocamento lateral. A *Config B* é usado para descrever a aproximação paralela totalmente superposta de duas moléculas 4T. Note que nesta fase não estamos considerando o efeito do confinamento provocados pelos nanotubos.

A Figura 41b mostra a evolução do HOMO-LUMO (eixos esquerdos) e a energia de ligação (eixos direitos) do sistema 4T em função da distância intermolecular (d_{mol}) nas duas configurações (A e B) consideradas. Como podemos ver, ambas as configurações apresentam

valores mínimos para a energia de ligação quando a distância intermolecular é $d_{mol} = 4,32 \text{ \AA}$ e ambas são energeticamente estáveis (valores negativos), mas a *Config A* é claramente mais estável que a *Config B* por um valor de 0,1 eV, na mesma distância intermolecular. Podemos observar na Figura 41b que o sistema composto têm seu HOMO-LUMO reduzido significativamente quando a distância intermolecular é reduzida até um valor $d_{mol} = 3,00 \text{ \AA}$. A Figura 41c exibe os níveis moleculares do sistema composto e podemos ver claramente que o HOMO-LUMO é profundamente reduzido na *Config B*. Por exemplo, os valores do HOMO-LUMO mudam de 1,82 eV (moléculas distantes) para 1,45 eV (*Config A*) e para 0,42 eV (*Config B*) quando a distância intermolecular possui um valor de $d_{mol} = 3,00 \text{ \AA}$. Podemos então concluir que o HOMO-LUMO pode mudar profundamente com a redução da distância intermolecular, efeito esse que deve ocorrer sob um forte confinamento ou devido a efeitos de pressão. Notamos também que essa redução do HOMO-LUMO é impulsionada pela mudança ocorrida nos níveis moleculares à medida que a interação molécula-molécula aumenta. Esta mudança nos níveis moleculares ocorre para ambas as configurações, mas é mais importante em *Config B*.

A Figura 43a mostra os resultados de uma análise de energia para duas moléculas 4T confinadas no interior de um nanotubo *zigzag* (17,0). Anteriormente, vimos que, fora do nanotubo, A *Config A* (moléculas 4T com um deslocamento lateral, veja Figura 41a) é energeticamente mais favorável que a *Config B*. Dentro de um nanotubo (17,0), a situação é diferente, à medida que a interação van der Waals da parede interna com a molécula 4T se torna energeticamente dominante. Como consequência, as restrições de nanoconfinamento favorecem a *Config B*, isto é, será majoritariamente a configuração favorável no interior dos nanotubos com diâmetro de $\sim 1,32 \text{ nm}$. Portanto, realizamos cálculos com duas moléculas de 4T em interação na conformação *Config B* dentro de um nanotubo (17,0). Os resultados obtidos são expostos na Figura 43a. Mesmo que se possa observar que existe um mínimo local para as duas moléculas de 4T em interação no centro do nanotubo (distância intermolecular $d_{mol} = 3,50 \text{ \AA}$), observamos claramente que a melhor conformação para ambas moléculas 4T é quando elas estão próximas à superfície interna do nanotubo (distância intermolecular $d_m = 6,50 \text{ \AA}$). É importante notar que essa distância intermolecular de $6,50 \text{ \AA}$ é menor que o dobro da distância molécula-molécula de $3,50 \text{ \AA}$ dentro do sistema 4T@(17,0). Pode-se observar na Figura 42a (onde o raio de van der Waals é plotado junto com as representações atomísticas do sistema híbrido) que uma terceira molécula não pode ser facilmente acomodada entre as outras duas moléculas 4T, o que necessariamente levará a um alto custo energético seguido por uma forte deformação da secção transversal do nanotubo. Além disso, do ponto de vista experimental, Almadori *et al.* [292] mostraram que para a amostra de 4T@NT14 (chama-se NT14 o nanotubo de parede única com diâmetro entre 1,2 e 1,6 nm) apenas duas moléculas podem ser acomodadas no interior do NT14. A diferença total de energia obtida de 4,2 eV entre dois valores mínimos sugere que, no cenário em que não existem forças compressivas, as moléculas 4T serão adsorvidas na superfície interna dos nanotubos, semelhantes ao que foi observado na referência [288]. Possíveis deslocamentos laterais entre as duas moléculas (em ambas as conformações *Config A* e *Config*

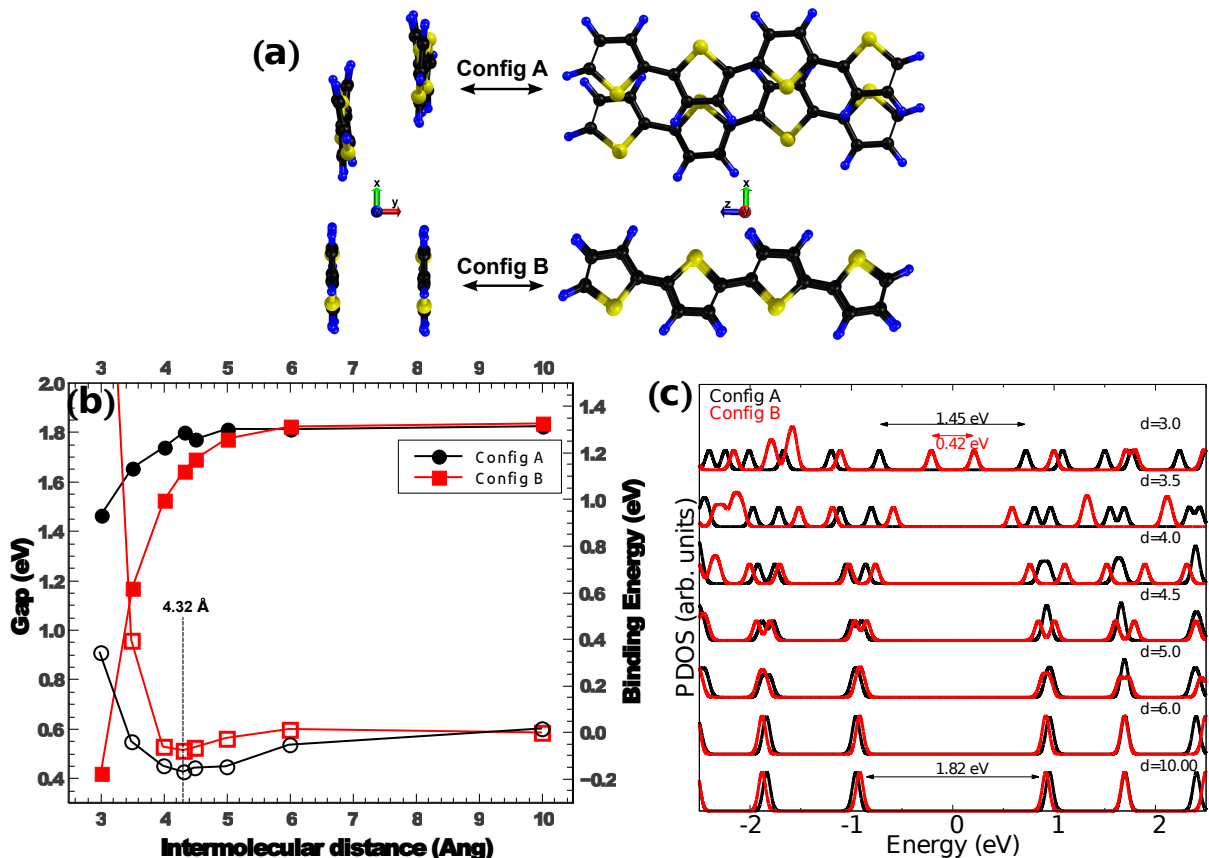


Figura 41: (a) Duas moléculas 4T isoladas (não encapsuladas) interagindo em função da distância intermolecular (medida ao longo do eixo y). Na primeira configuração, referida aqui como *Config A*, as moléculas 4T são deslocadas lateralmente na direção do eixo x , enquanto na segunda configuração, referida como *Config B*, as duas moléculas 4T se sobrepõem na mesma posição. (b) Energia de ligação (símbolos abertos, eixo direito) e HOMO-LUMO (símbolos preenchidos, eixo esquerdo) em função da distância intermolecular. A linha vertical denota a distância energeticamente mais estável para ambas as configurações isoladas (*Config A* e *Config B*). (c) Níveis eletrônicos das moléculas 4T compostas em função da distância intermolecular. O valor do HOMO-LUMO muda em função da distância intermolecular de 1,82 eV ($d_{mol} = 10,00$ Å) para 1,45 eV (*Config A*) e para 0,42 eV (*Config B*) quando a distância intermolecular é fixada em $d_m = 3,00$ Å. Veja o texto para uma discussão mais detalhada. A meia distância energética entre os níveis de HOMO e LUMO para moléculas 4T é definida como zero [212].

B) no interior do nanotubo não serão relevantes quando comparadas com a energia de ligação de uma molécula 4T com a parede interna do nanotubo, que é $\sim 4,0$ eV mais alto. Portanto, iniciamos nossos cálculos sob compressão, nesta última conformação, onde duas moléculas 4T estão próximas da parede interna do nanotubo.

Na Figura 43b observamos as estruturas otimizadas do sistema híbrido 4T@(17,0) para vários níveis de deformação. Neste modelo, as moléculas 4T são livres para interagir com a superfície interna do nanotubo e entre si. Podemos ver claramente na Figura 43b, que, enquanto o nanotubo é comprimido, as moléculas 4T se estabilizam com uma distância entre si de $d_m = 6,56$ Å onde $\epsilon_y = 0,00$ até $d_m = 3,59$ Å onde $\epsilon_y = 0,22$, o que significa que a compressão induzida no nanotubo têm como efeito secundário que as duas moléculas tendem a se aproximarem. Espera-se então que, sob compressão, a estrutura eletrônica do sistema híbrido 4T-nanotubo muda profundamente e os resultados possam ser comparados com o modelo de duas moléculas

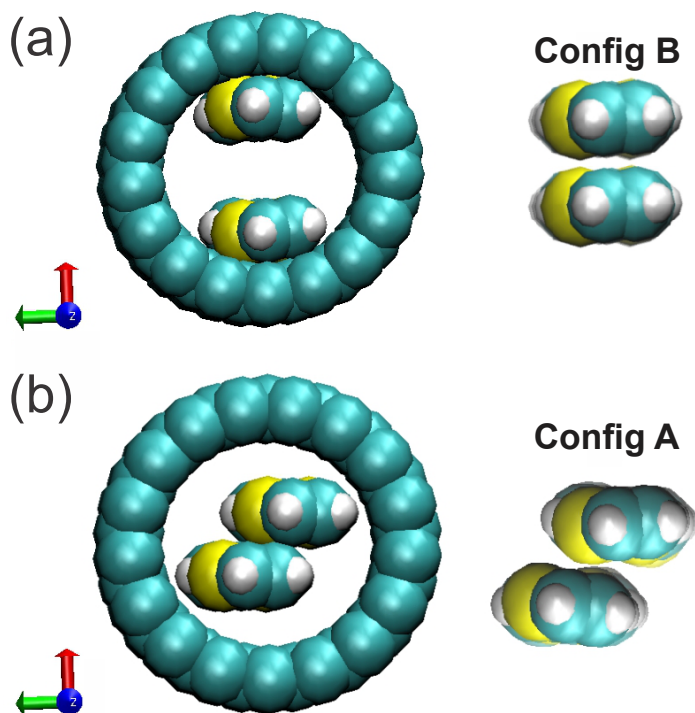


Figura 42: Arranjo moleculares de 4T chamados de (a) *Config B* e (b) *Config A* no interior de um nanotubo de parede única zigzag (17,0) SWCNT. Os átomos foram representados usando o raio de van der Waals [212].

(*Config B*) discutido acima.

Na Figura 44 observamos a densidade de estados eletrônica projetada (PDOS) para o sistema híbrido composto $2 \times 4T @ (17,0)$. Cálculos anteriores realizados em nanotubos vazios (17,0) apresentam um valor de *bandgap* em torno de 0,60 eV [293, 294], resultado esse que é semelhante ao da Figura 44. A PDOS para o nanotubo (17,0) (curvas pretas) obtidas para deformação de $\epsilon_y = 0,04$ e PDOS das moléculas 4T (curvas vermelhas) são semelhantes aos níveis energéticos obtidos para sistemas isolados (cf. Figura 41c). No entanto, após o encapsulamento das moléculas 4T, podemos observar que os níveis HOMO da molécula 4T e o topo da banda de valência do nanotubo (17,0) estão próximos do nível de Fermi. A PDOS também mostra que a diferença energética entre os níveis moleculares para moléculas 4T é de 1,92 eV, que está próxima *bandgap* molecular para moléculas 4T isoladas em obtidos em nossos cálculos de DFT. É interessante notar que, à medida que o nanotubo é comprimido, os níveis de energia se dividem após $\epsilon_y = 0,16$ ($d_{mol} = 4,55 \text{ \AA}$). Essa divisão nos níveis de energia também é observada para moléculas isoladas na *Config B* da Figura 41c com o mesmo valor d_{mol} . Podemos observar que a divisão nos níveis de HOMO e LUMO se dão com a aplicação da pressão, mas com uma amplitude menor na configuração encapsulada, onde, por outro lado, a estrutura não foi permitida relaxar. De qualquer forma, a compressão do nanotubo (17,0) causa uma redução do HOMO-LUMO na estrutura 4T devido à interação entre as moléculas 4T. A separação dos níveis moleculares oferece novas oportunidades para a ressonância espectroscópica, como é observado em nossos experimentos realizados tendo nossos cálculos como motivação [212].

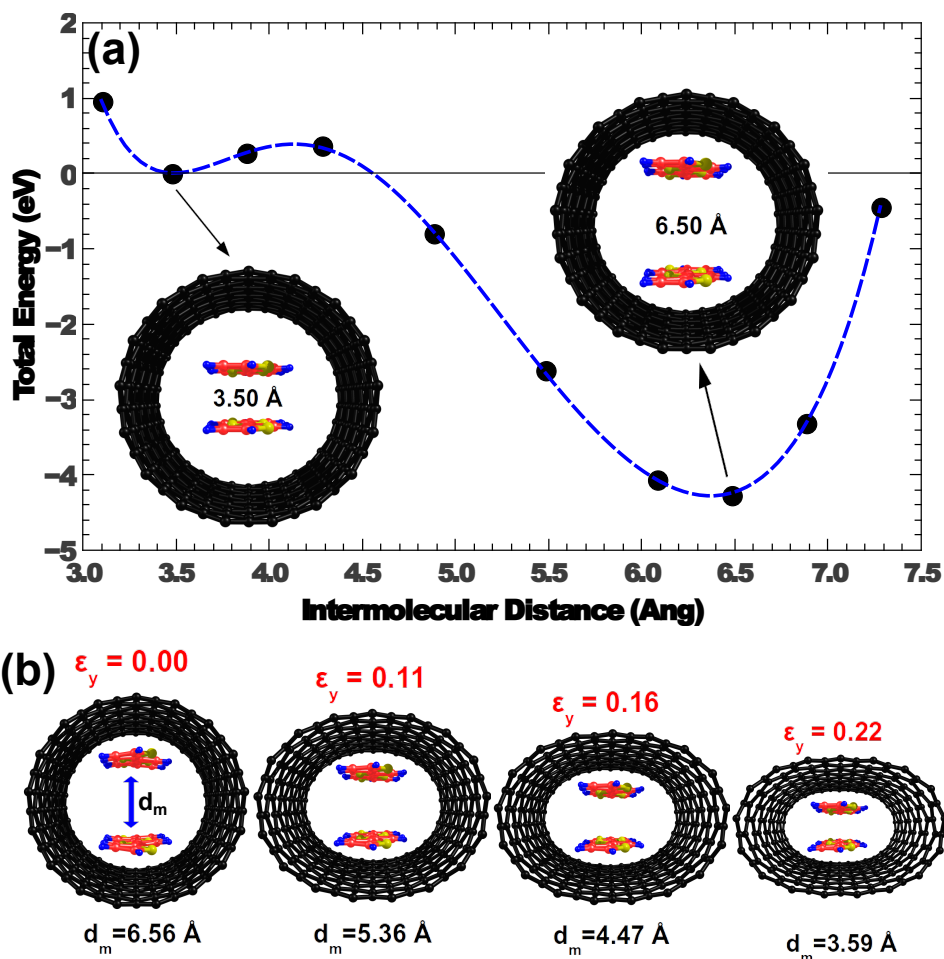


Figura 43: (a) Energia total de duas moléculas 4T confinadas em um nanotubo de parede única (17,0) (4T@(17,0)) na ausência de deformação ($\epsilon_y = 0$). Cálculos de energia relativa foram realizados com a distância intermolecular fixada variando de $d_{mol} = 3,0$ Å até $d_{mol} = 7,3$ Å. Uma região de mínimo local foi obtida em $d_{mol} = 3,5$ Å e o mínimo global em $d_{mol} = 6,5$ Å, o que corresponde a duas moléculas 4T próximas à superfície interna dos nanotubos. A linha azul tracejada é um ajuste polinomial de grau seis apenas como função de guia para melhor visualização. (b) Cortes instantâneos da secção transversal de duas moléculas 4T encapsuladas no nanotubo (17,0) sob deformação uniaxial de $\epsilon_y = 0,00$ (distância intermolecular $d_{mol} = 6,56$ Å) até $\epsilon_y = 0,22$ (distância intermolecular $d_{mol} = 3,59$ Å) [212].

Quando a estrutura atinge a deformação máxima aplicada ($\epsilon_y = 0,22$, $d_{mol} = 3,59$ Å) o HOMO-LUMO é reduzido para um valor de 1,35 eV, ou seja, uma redução de ~ 30 %.

Nossos cálculos permitem propor um cenário para explicar a evolução da razão de intensidade Raman 4T/NT14 induzida pela pressão [212]. Com o aumento da pressão, a secção transversal do nanotubo se deforma e a distância intermolecular d_m diminui, o que, por sua vez, diminui o HOMO-LUMO do quartertiofeno. Como consequência, a molécula entra em ressonância com menores energias de excitação do laser em comparação às condições de pressão ambiente. Isso pode levar em princípio a um processo de transferência de carga associado ao processo de absorção ressonante da molécula 4T com a proximidade com a superfície interna do nanotubo.

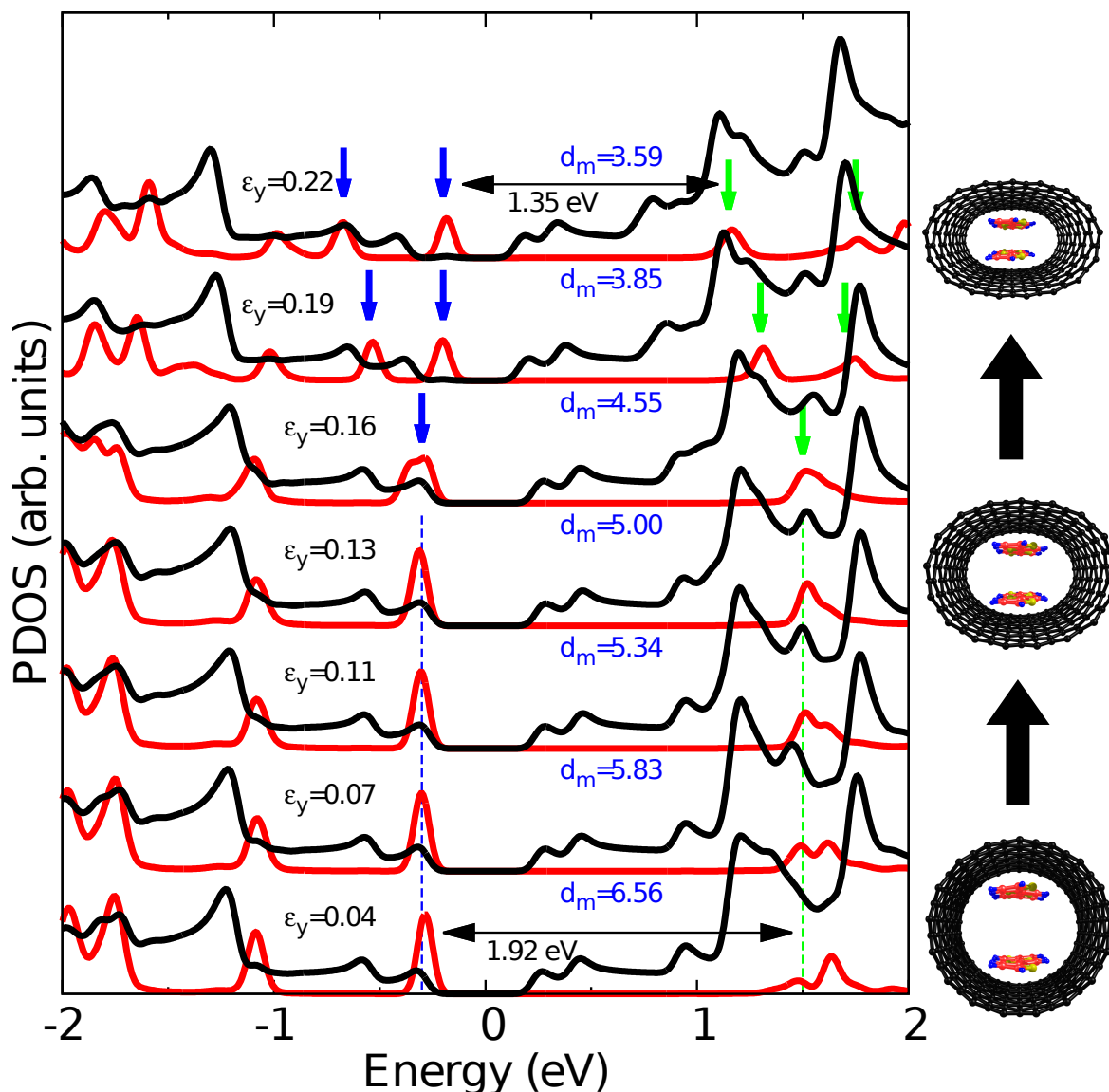


Figura 44: Densidade de estados eletrônica projetada (PDOS) do nanotubo de parede única (17,0) (curvas pretas) e das moléculas 4T (curvas vermelhas) para o sistema 4T@(17,0) composto em função da compressão devido ao *strain* ϵ_y). As setas azuis e verdes indicam a separação nos níveis HOMO e LUMO, respectivamente, das moléculas 4T. O HOMO-LUMO para 4T pode ser visto mudando de 1,92 eV para 1,35 eV, a medida que o sistema híbrido 4T@(17,0) é comprimido. A distância intermolecular d_m otimizada para 4T (em Å) para cada nível de compressão do nanotubo também é mostrada (valores em azul). O nível de Fermi está definido como zero [212].

3.4 Conclusão do Capítulo

Em suma, estudamos sistemas híbridos formados através do confinamento de moléculas no interior de nanotubos de carbono quando estes são submetidos às condições extremas, seja de temperatura ou pressão.

Na primeira seção estudamos feixes de nanotubos de carbono de parede única com cadeias lineares de carbono confinadas em seu interior sob condições extremas de pressão e temperatura usando a DFT e a dinâmica molecular. Obtivemos novas fases polimerizadas

para essas estruturas de carbono, caracterizadas por ligações sp^3 em regiões planas nas fases colapsadas dos nanotubos, induzidas pelo *cross-linking* entre as cadeias de carbono e a superfície interna dos nanotubos. Para os nanotubos metálicos (5,5), quando os sistemas híbridos $C_4H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(5,5)$ foram submetidos a uma pressão de 34 GPa e 48 GPa respectivamente, observou-se a polimerização *flat-to-flat* dos nanotubos de carbono. Resultados similares foram obtidos para os nanotubos semicondutores (8,0), quando os sistemas híbridos $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$ foram submetidos a uma pressão de 30 GPa e 36 GPa, respectivamente, observou-se também a polimerização *flat-to-flat*. Essas novas fases polimerizadas foram confirmadas pelos gráficos de densidade de carga e pela análise da geometria da estrutura. Descobrimos que todas essas fases polimerizadas se tornam estáveis na descompressão até a pressão ambiente. Cálculos de estrutura de bandas revelam que mudanças significativas foram observadas para os nanotubos metálicos (5,5), há um aumento relevante da densidade de estados eletrônicos local projetada no nível de Fermi o que pode ser um fator determinante para o surgimento de um comportamento supercondutor. No caso dos nanotubos semicondutores (8,0), observamos pequenas mudanças no *gap* eletrônico. O *gap* eletrônico foi modificado de 0,55 eV para 0,85 eV no sistema híbrido $C_4H_2@(8,0)$ e de 0,55 eV para 0,45 eV no sistema híbrido $C_6H_2@(8,0)$. Cálculos de dinâmica molecular com o intuito de estudar a estabilidade térmica dessas fases polimerizadas, revelaram que as ligações sp^3 *flat-to-flat* são estáveis até um valor de temperatura de 1500 K. No entanto, as ligações sp^3 *edge-to-edge* encontradas nos nanotubos (8,0) se mostraram não-estáveis mesmo em temperaturas moderadas. Estes resultados podem estimular experimentos para obtenção dessas novas fases polimerizadas que são novos materiais promissores que combinam a excepcional resposta mecânica dos nanotubos de carbono com propriedades eletrônicas potencialmente interessantes, como, por exemplo, a supercondutividade.

Na segunda seção, dando continuidade ao estudo de cadeias de carbono confinadas no interior de nanotubos, investigamos o efeito da coalescência das cadeias de carbono no interior de nanotubos de carbono de parede dupla e também as propriedades vibracionais de cadeias ligadas na superfície interna de nanotubos de parede única. Cálculos preliminares via DFT de cadeias de carbono isoladas mostraram uma dependência energética com o comprimento da cadeia para que a ligação entre elas possa ocorrer. À medida que o comprimento das cadeias de carbono aumenta a barreira de energia necessária para a ligação entre elas tende a diminuir. A relação entre a paridade do número de átomos das cadeias de carbono com a barreira de energia também foi observada e chegamos à conclusão que cadeias com um número ímpar de átomos apresentam uma maior barreira de energia em comparação com cadeias com um número par de átomos, por exemplo o sistema $C_{19}-C_{19}$ apresentou uma barreira de energia com valor 0,24 eV enquanto o sistema $C_{20}-C_{20}$ apresentou uma barreira de 0,04 eV. A explicação para tal comportamento reside nos estados dependentes de *spin*. Nessa mesma análise chegamos à conclusão que a coalescência de cadeias isoladas, isto é, no exterior de um nanotubo e em condições ambientes, não poderia ocorrer, levando assim a inferir que o confinamento dessas cadeias seria uma

possível rota para induzir a coalescência. Utilizando cálculos de dinâmica molecular, tentamos entender como a pressão poderia induzir a coalescência dessas cadeias de carbono no interior de nanotubos de parede dupla. Observamos que a pressão induziu a coalescência das cadeias, juntamente com o colapso dos nanotubos, em dois sistemas híbridos formados por pares de cadeias lineares confinadas em um DWCNT, isto é, $C_4-C_4@(5,5)@(10,10)$ e $C_{25}-C_{25}@(5,5)@(10,10)$ em valores de pressão 12,5-15,3 GPa e 14-18 GPa, respectivamente. Tal comportamento pode nos levar a concluir que o colapso e/ou fortes deformações da secção transversal dos nanotubos está fortemente correlacionado com a coalescência. Por fim, investigamos os modos de vibração de cadeias lineares de carbono saturadas com hidrogênio no interior de um nanotubo de carbono (8,0) sob *strain* uniaxial até o momento onde o *cross-linking* foi observado. Observou-se a redução na frequência dos modos de vibração que inicialmente eram em torno de 2000 cm^{-1} até valores de frequência em torno de 1500 cm^{-1} que é quando a cadeia se liga ao nanotubo.

Na terceira parte, investigamos as propriedades mecânicas e eletrônicas da molécula quatertiofeno quando isolada e confinada no interior de um nanotubo de carbono de parede única. Cálculos com duas moléculas de quatertiofeno isoladas, isto é, no exterior do nanotubo de carbono, mostraram uma dependência do HOMO-LUMO em função da distância de separação entre as moléculas, o HOMO-LUMO diminui com a aproximação entre as moléculas. Observou-se também que o mínimo de energia foi encontrado quando elas distam entre si de $4,32\text{ \AA}$. Isso pode levar à conclusão que o confinamento dessas moléculas pode acarretar a uma redução do HOMO-LUMO. A análise estrutural e energética mostrou que quando as moléculas estão perfeitamente alinhadas, é a configuração mais estável para se encontrar no interior de um nanotubo de carbono. A deformação radial do nanotubo de carbono induziu um efeito secundário de aproximação entre as moléculas. Observou-se que os estados eletrônicos das moléculas são profundamente afetados com o efeito de *strain* sofrido pelo nanotubo, levando assim a uma separação entre os níveis moleculares e também uma redução do HOMO-LUMO, resultado semelhante quando as moléculas estão isoladas. Esse comportamento revelado nos cálculos explicam os resultados de espectroscopia Raman ressonante em função da pressão.

4 GRAFENO BICAMADA INTERCALADOS COM METAIS ALCALINOS

4.1 Sistema C_8MC_8 ($M = Li$ e K) Sob *Strain* Uniaxial e Pressão Hidrostática

Cálculos de DFT foram realizados com o objetivo de examinar as propriedades físicas de bicamadas de grafeno intercalados com metais alcalinos quando os mesmos estão sob condições extremas de pressão e *strain* uniaxial. A DFT é um método que fornece bons resultados para a realização dessa análise com uma boa concordância com os experimentos. A pressão se mostra um mecanismo importante para a formação de ligações sp^3 estáveis entre as camadas de grafeno alterando significativamente as propriedades eletrônicas e mecânicas desses compostos intercalados.

4.1.1 Introdução

Compostos de intercalação de grafite têm sido alvo de interesse dos pesquisadores desde a década de 80 devido às suas propriedades magnéticas, eletrônicas e de transporte a depender do material intercalante [295–297]. Do ponto de vista experimental, trabalhos recentes relataram a síntese de grafeno bicamada com metais alcalinos e alcalinos terrosos como intercalantes [298–304]. Esses materiais também foram largamente investigados do ponto de vista teórico através da DFT durante muitos anos [305–318]. Em adição, o método de intercalação de grafite por metais alcalinos vem sendo utilizado para a obtenção de compostos do tipo clatrato sob condições extremas de pressão [319, 320] e sendo candidatos em potencial para materiais supercondutores [321, 322].

Nesse contexto, cálculos de DFT foram realizados nessa investigação exposta nessa tese para lançar uma luz sobre as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais na intercalação de grafeno bicamadas por metais alcalinos, incluindo a descrição apropriada da interação de van der Waals no formalismo da DFT.

4.1.2 Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Sistemas C_8MC_8 Sob *Strain* Uniaxial ($M = Li$ e K)

Como mostrado na Figura 45a-b, introduzimos 4 átomos de lítio (Li) entre uma bicamada de grafeno com o empilhamento AA¹ e uma periodicidade que chamaremos aqui de 2×2 . Kaneko *et al.* [325] mostraram que a estrutura C_8LiC_8 apresenta um valor para a energia de formação de -0,121 eV. Este valor caracteriza um processo exotérmico, isto é, a entalpia de formação do produto é menor que a dos reagentes, isso pode sugerir uma estabilidade desse

¹O processo de intercalação geralmente envolve a inserção de átomos de metais alcalinos entre as camadas de grafeno por meio do aquecimento do grafeno bicamada (ou grafite) na presença de um vapor de metal alcalino ou imergindo o grafeno bicamada (ou grafite) em uma solução líquida de um metal alcalino. Durante esse processo ocorre uma transição do empilhamento AB para o empilhamento AA tornando o processo de intercalação mais energeticamente favorável para o empilhamento AA [305, 307, 323, 324], porém, para alguns compostos como o cloreto de ferro ($FeCl_3$) essas estruturas podem apresentar ambos os empilhamentos AA e AB [296].

sistema. A estrutura C_8LiC_8 otimizada na ausência de *strain* apresenta um valor para a constante de rede de 2,506 Å e a separação entre as camadas é de 3,688 Å, valor esse em concordância com o valor encontrado experimentalmente (3,640 Å) por Ji *et al.* [326]. Na Figura 45c está representado o sistema C_8LiC_8 sob um valor máximo de *strain* investigado nessa tese que foi de 59,65 %. Os átomos em vermelho indicam os átomos que foram aproximados durante o processo de *strain*.

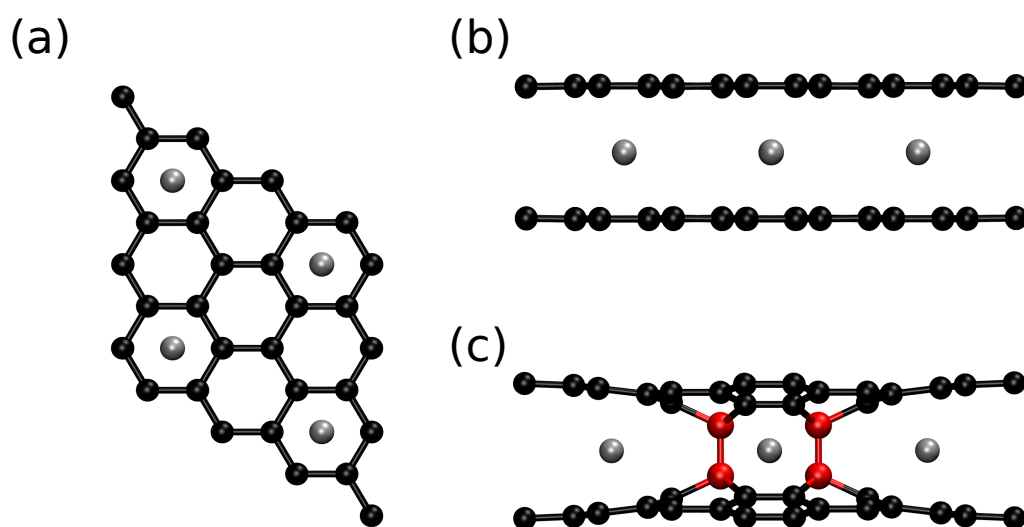


Figura 45: (a) Vista superior e (b) lateral da supercélula simulada do grafeno bicamada intercalado com lítio com periodicidade 2×2 , ou seja, C_8LiC_8 . (c) Estrutura sob um *strain* de 59,65 %, onde os átomos em vermelho indicam os átomos com vínculos, ou seja, foram fixados e não participaram do processo de relaxamento estrutural.

As simulações foram realizadas para cinco diferentes valores de *strain* (0,00 %, 5,42 %, 32,54 %, 46,09 % e 59,65 %). O *strain* foi aplicado fixando dois átomos de carbono em cada camada de grafeno e aproximando tais átomos gradativamente até um valor máximo de *strain* observado na Figura 45c. Ao atingir um *strain* de 59,65 %, foi observado a formação de ligações covalentes entre as camadas com um comprimento de 1,50 Å. Com o objetivo de investigar a estabilidade dessas ligações, os vínculos foram removidos e os átomos que anteriormente estavam fixados participaram da simulação de otimização atômica. Observamos que essas novas ligações foram desfeitas e a estrutura voltou para sua conformação original na ausência de *strain* e os parâmetros estruturais como distância de separação entre as camadas e constante de rede também retornaram para seus valores originais, nos levando a inferir que a presença do metal alcalino entre as camadas não permite a formação de ligações químicas entre as camadas do sistema C_8LiC_8 na ausência de *strain* na configuração aqui investigada.

Apesar da instabilidade dessas novas ligações químicas entre as camadas, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados para investigar a estrutura em diferentes níveis de *strain*. Esses resultados estão explicitados na Figura 46, onde podemos observar a estrutura de bandas

e densidade de estados eletrônicos projetada para esse material sem *strain* (Figura 46a) e sob *strain* máximo de 59,65 % (Figura 46b). Da Figura 46a, no painel esquerdo, notamos no ponto K que existe uma divisão nos cones de Dirac, esta divisão é devido à interação entre as camadas de grafeno. Observa-se também o caráter metálico dessa estrutura quando a mesma está na ausência de *strain*. No painel direito da Figura 46a observamos a densidade de estados eletrônicos projetada desse material, onde observa-se que a contribuição do lítio (curva vermelha) se dá exclusivamente na região da banda de condução e onde podemos notar uma leve hibridização dos estados do lítio com os estados do carbono (curva azul) nessa região. No painel esquerdo da 46b temos a estrutura de bandas quando a estrutura está sob um *strain* de 59,65 % e observamos uma completa hibridização dos estados do lítio e do carbono e a perda de algumas características como o cone de Dirac. A estrutura permanece metálica, e no painel direito da Figura 46b, onde observamos a densidade de estados eletrônicos projetada, além da forte hibridização entre os estados do lítio e do carbono. Podemos notar uma região de estados no nível de Fermi (linha verde tracejada) o que pode sugerir um possível comportamento supercondutor [264].

Na Figura 47 está representada a densidade local de estados eletrônicos (LDOS) próximo ao nível de Fermi, onde é revelado que existe uma alta densidade de elétrons localizada nas ligações sp^3 entre as camadas de grafeno (Figura 47b). Algo que se pode notar é a diferença na densidade de estados eletrônicos local projetada nos outros átomos de carbono, ou seja, os átomos que não promoveram ligações covalentes. Os primeiros vizinhos dos átomos que se ligaram também adquirem uma hibridização sp^3 e quando os comparamos com os outros átomos com hibridização sp^2 notamos que os últimos possuem uma menor densidade de elétrons (ver Figura 47a).

Como mostrado na Figura 48a-b e de forma análoga ao descrito anteriormente para a estrutura C_8LiC_8 , introduzimos 4 átomos de potássio (K) entre um grafeno bicamada com o empilhamento AA e a mesma periodicidade 2×2 . Kaneko *et al.* [325] mostraram que a estrutura C_8KC_8 apresenta um valor para a energia de formação de -0,130 eV, o que como para a estrutura C_8LiC_8 também caracteriza um processo exotérmico. A estrutura com potássio intercalado apresenta uma melhor estabilidade quando comparada com a estrutura C_8KC_8 . A estrutura C_8KC_8 otimizada na ausência de *strain* apresenta um valor para a constante de rede de 2,509 Å e a separação entre as camadas é de 5,260 Å, valor esse em boa concordância com valores encontrados experimentalmente [296, 327]. Nota-se que o valor da constante de rede não difere muito quando comparado ao sistema com lítio intercalado, porém, a separação entre as camadas apresenta uma boa diferença quando os sistemas são comparados. Essa diferença entre os valores pode ser explicada quando olhamos para a eletronegatividade do potássio e do lítio. O potássio possui uma eletronegatividade com valor de 0,82 enquanto o lítio possui uma eletronegatividade de 0,98, e como a eletronegatividade é a propriedade química que descreve a tendência de um átomo ou grupo funcional de atrair elétrons, então quanto menor a eletronegatividade menor essa capacidade de atração, levando assim a diferença na distância de separação

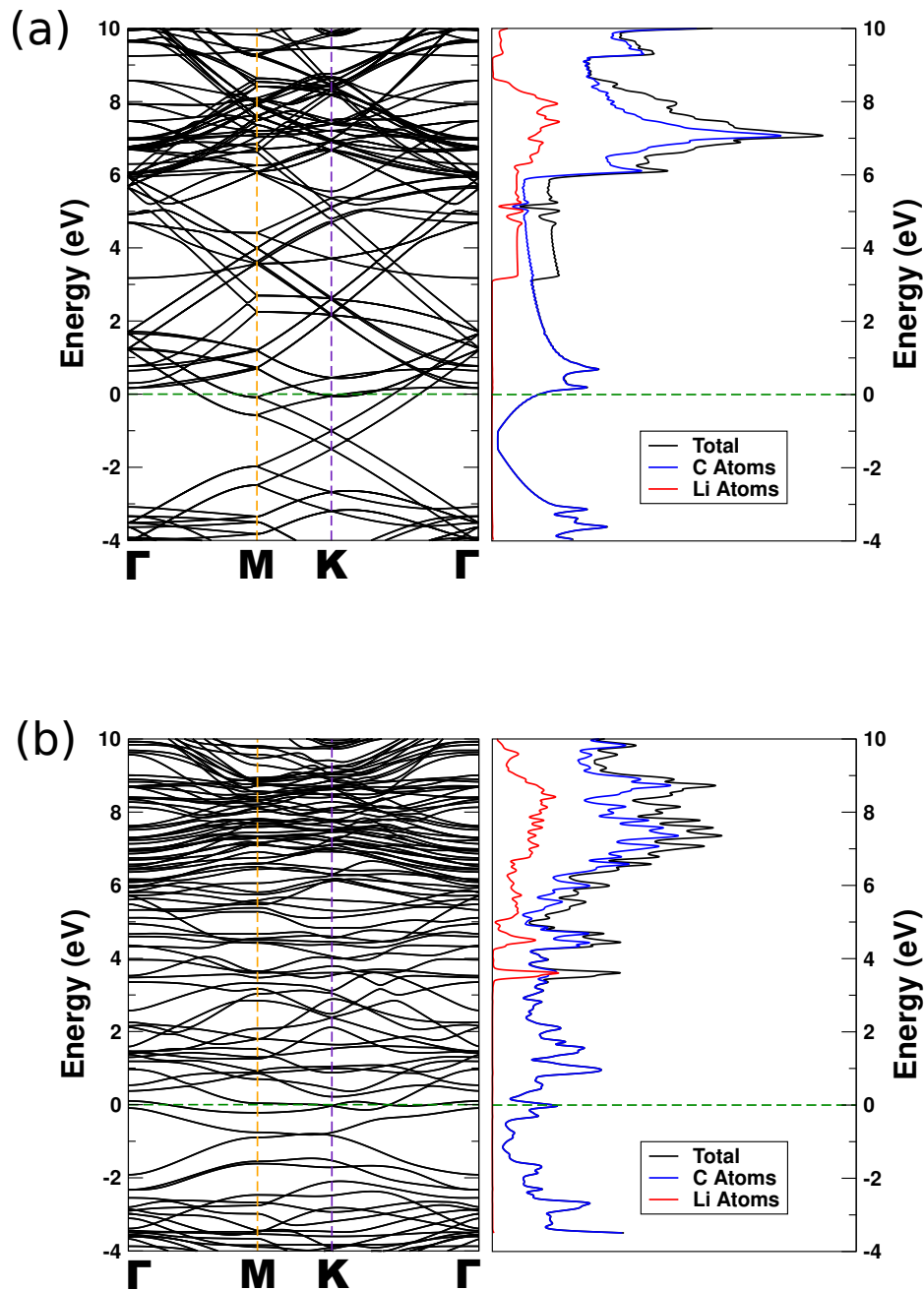


Figura 46: Estrutura de bandas eletrônica e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) para o sistema C_8LiC_8 na (a) ausência de *strain* uniaxial e sob um (b) *strain* uniaxial de 59,65 %.

entre as camadas. Na Figura 48c está representado o sistema C_8KC_8 sob um valor máximo de *strain* investigado nessa tese que foi de 71,48 %. Os átomos em vermelho indicam os átomos que foram aproximados durante o processo de *strain*.

As simulações foram realizadas para cinco diferentes valores de *strain* (0,00 %, 19,00 %, 38,00 %, 57,00 % e 71,48 %). De forma idêntica ao descrito para a estrutura C_8LiC_8 ,

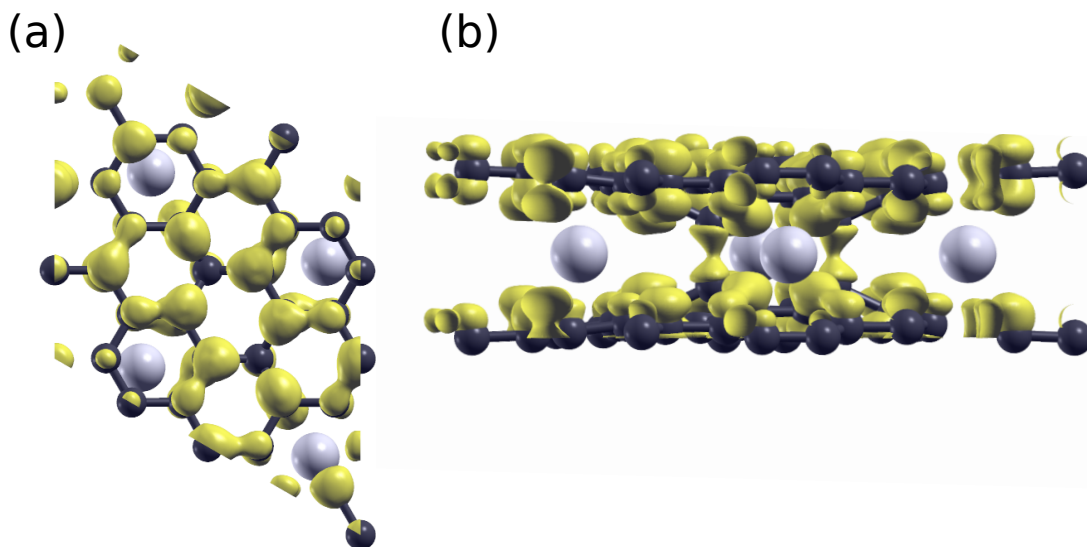


Figura 47: LDOS no nível de Fermi para a estrutura C_8LiC_8 sob *strain* de 59,65 %. (a) Visão superior de toda a estrutura e (b) visão lateral. Uma pequena janela de energia ($\sim 0,3$ eV) no nível de Fermi foi escolhida para o cálculo da LDOS.

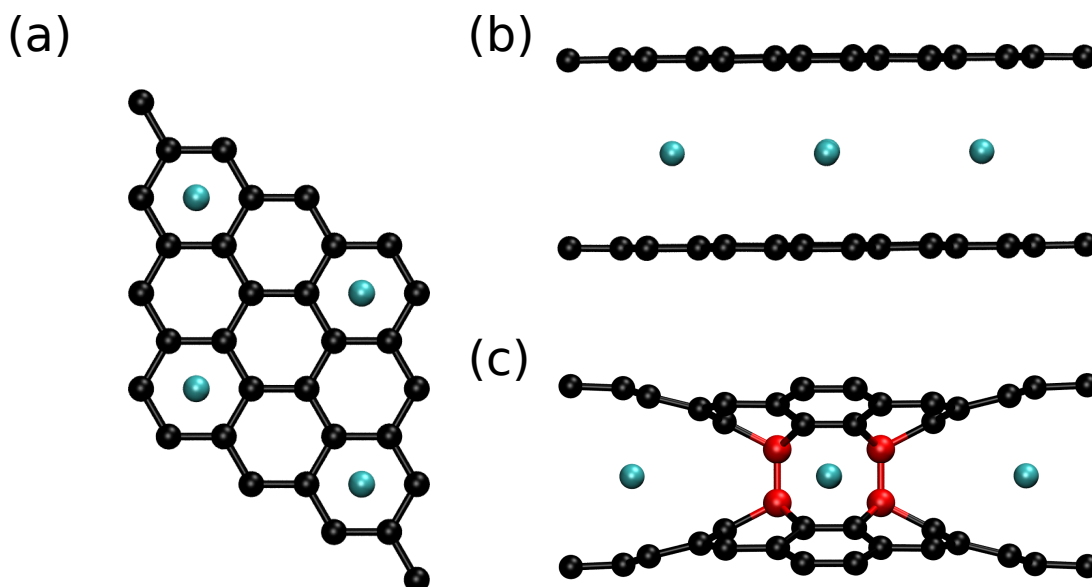


Figura 48: (a) Vista superior e (b) lateral da supercélula simulada do grafeno bicamada intercalado com potássio com periodicidade 2×2 , ou seja, C_8KC_8 . (c) Estrutura sob um *strain* de 71,48 %, onde os átomos em vermelho indicam os átomos com vínculos, ou seja, foram fixados e não participaram do processo de relaxamento estrutural.

o *strain* foi aplicado fixando dois átomos de carbono em cada camada de grafeno e os aproximando gradativamente até um valor máximo de *strain*, como observado na Figura 48c. Ao atingir um *strain* de 71,48 % onde foi observado a formação de ligações covalentes entre as camadas com um comprimento de 1,50 Å. Com o objetivo de investigar a estabilidade dessas ligações, os vínculos foram removidos e os átomos que anteriormente estavam fixados participaram da simulação de otimização global atômica. Como resultado, observamos que essas novas ligações foram desfeitas e a estrutura voltou para sua conformação original na ausência de *strain*. Assim como no caso anterior, também os parâmetros estruturais como distância de

separação entre as camadas e constante de rede também retornaram para seus valores originais, nos levando a inferir que a presença do metal alcalino potássio entre as camadas não permite a formação de ligações químicas no sistema C_8KC_8 na ausência de *strain* na configuração aqui investigada.

Mesmo tendo conhecimento da instabilidade dessas novas ligações químicas entre as camadas, cálculos de estrutura eletrônica foram realizados para investigar a estrutura sem e sob *strain*. Esses resultados estão explicitados na Figura 49, onde podemos observar a estrutura de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada para esse material sem *strain* (Figura 49a) e sob *strain* máximo de 71,48 % (Figura 49b). Da Figura 49a, no painel esquerdo, notamos no ponto K a divisão nos cones de Dirac que a estrutura C_8LiC_8 apresentou não é observada aqui, isso pode ser explicado pela grande separação entre as camadas que reduz a interação entre elas evitando assim o *splitting* desse nível. Como no caso anterior, a estrutura C_8KC_8 também apresenta um caráter metálico quando a mesma está na ausência de *strain*. No painel direito da Figura 49a observamos a densidade de estados eletrônicos projetada desse material, onde observa-se que a contribuição do potássio (curva vermelha) se dá exclusivamente na região da banda de condução. Podemos ainda notar uma leve hibridização dos estados do potássio com os estados do carbono (curva azul) nessa região. Nota-se também que existem estados pertencentes ao potássio próximo à região do nível de Fermi, que pode sugerir um possível caráter supercondutor desse material. Diversos estudos nesse material já demonstraram a possibilidade desse material apresentar um comportamento supercondutor [302, 328–330].

No painel esquerdo da 49b temos a estrutura de bandas quando a estrutura está sob um *strain* de 71,48 %, e onde observamos uma completa hibridização dos estados e perda de algumas características como o cone de Dirac. A estrutura permanece metálica e no painel direito da Figura 49b observamos a densidade de estados eletrônicos projetada. Além da forte hibridização entre os estados do potássio e do carbono, podemos notar também uma alta densidade de estados eletrônicos local projetada no nível de Fermi (linha verde tracejada) o que pode sugerir um comportamento supercondutor [264] conforme a discussão anterior.

Na Figura 50 está representada a densidade local de estados próximo ao nível de Fermi, onde, de forma idêntica à estrutura C_8LiC_8 investigada anteriormente, é revelado que existe uma alta densidade de elétrons localizada nas ligações sp_3 entre as camadas de grafeno (Figura 50b). Nota-se também a diferença na densidade de estados eletrônicos local projetada nos outros átomos de carbono, ou seja, os átomos que não promoveram ligações covalentes, os primeiros vizinhos dos átomos que se ligaram também adquirem uma hibridização sp^3 . Quando os comparamos com os outros átomos com hibridização sp^2 , notamos que os últimos possuem uma menor densidade de elétrons (ver Figura 50a).

4.1.3 Propriedades Estruturais de Sistemas C_8LiC_8 Sob Pressão Hidrostática

Conforme discutido anteriormente, tanto o sistema C_8LiC_8 e o sistema C_8KC_8 não apresentaram estabilidade na ausência de *strain* quanto as novas ligações sp^3 são formadas sob

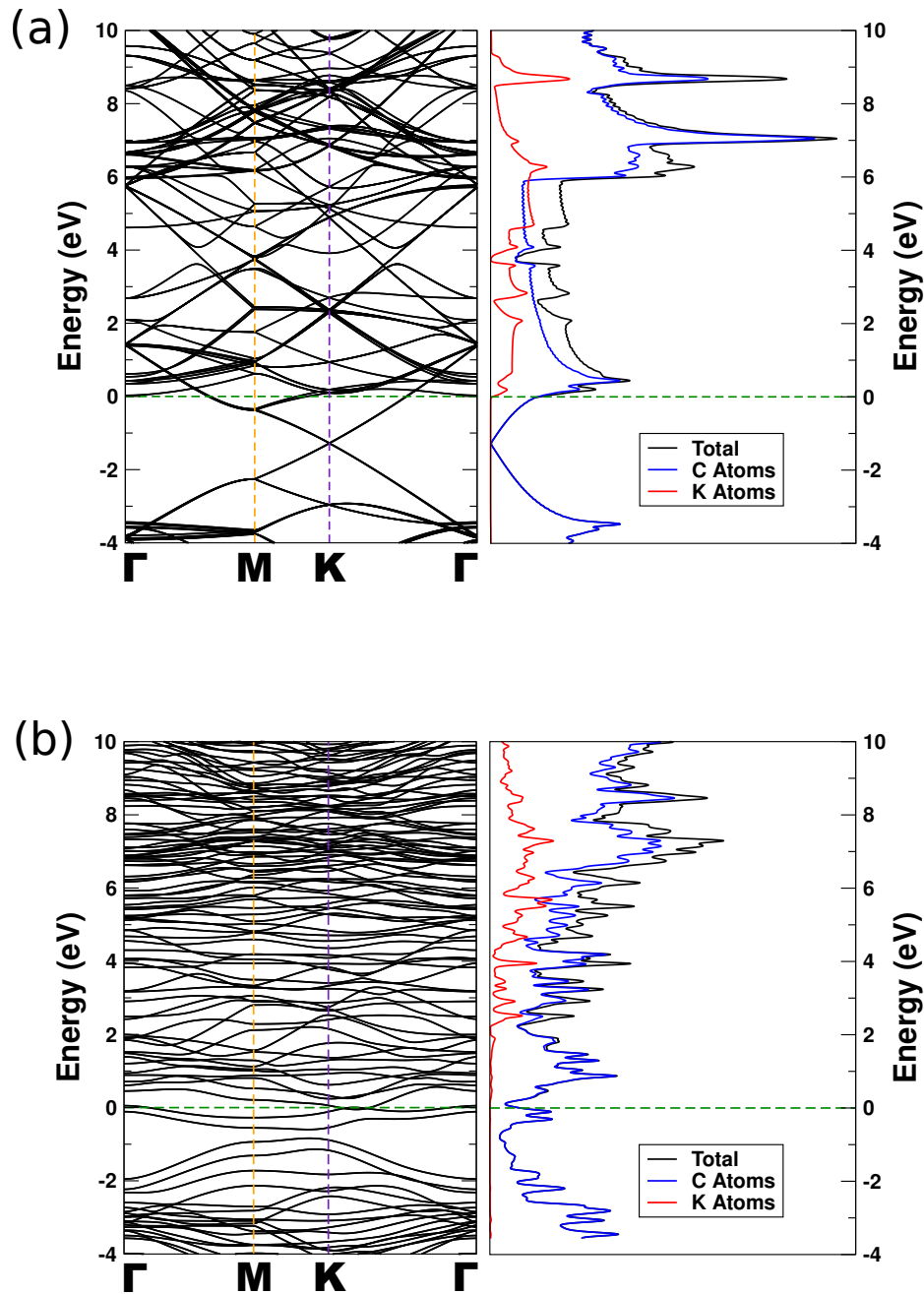


Figura 49: Estrutura eletrônica de bandas e densidade de estados eletrônicos projetada (PDOS) do sistema C_8KC_8 na (a) ausência de *strain* uniaxial e sob um (b) *strain* uniaxial de 71,48 %.

strain entre as camadas de grafeno. Com o intuito de obter uma estrutura com ligações sp^3 estáveis, na ausência de pressão, utilizamos a água como meio transmissor de pressão (PTM), o uso de água ou de grupos hidroxila como PTM em grafeno bicamada e de h-BN já foi utilizado em simulações de primeiros princípios e de dinâmica molecular, observando o surgimento de ligações sp^3 entre as camadas [331, 332].

Uma série de simulações via DFT foram realizadas com as estruturas C_8LiC_8 oti-

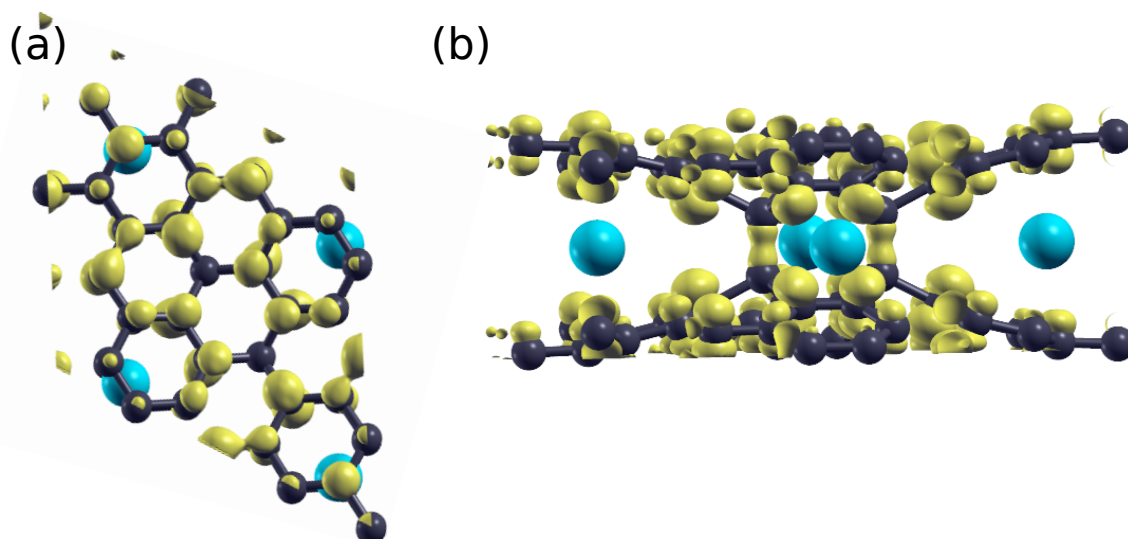


Figura 50: LDOS no nível de Fermi para a estrutura C_8KC_8 sob *strain* de 71,48 %. (a) Visão superior de toda a estrutura e (b) visão lateral. Uma pequena janela de energia ($\sim 0,6$ eV) no nível de Fermi foi escolhida para o cálculo da LDOS.

mizadas sob *strain* descritas na seção anterior. Nessa análise, os vínculos impostos sobre os átomos foram retirados e a pressão hidrostática foi aplicada sendo a água o meio transmissor de pressão. A pressão foi aplicada gradativamente (em passos de 10 GPa) até um valor de 100 GPa. Ao atingir esse ponto, a pressão foi removida com a finalidade de observar a estabilidade dessas novas ligações.

Na Figura 51 observa-se os 3 modelos utilizados para essa análise. Na Figura 51a está exposta a estrutura C_8LiC_8 onde a água é o meio transmissor de pressão. Nota-se a formação de novas ligações sp^3 com o aumento da pressão até um valor de 100 GPa e também o meio transmissor promove ligações com as camadas de grafeno, formando em alguns casos radicais OH. Durante o ciclo de descompressão até 0 GPa, algumas dessas novas ligações são quebradas, porém a maior parte dela permanece estável. Essas novas ligações sp^3 apresentaram um comprimento médio de 1,61 Å após o ciclo de compressão-descompressão, isto é, em 0,0 GPa. Na Figura 51b o modelo e metodologia aplicados foram idênticos ao anterior, porém, se trata de um grafeno bicamada sem átomos a presença de lítio como espécie intercalante. Para esse caso, o comprimento médio das ligações sp^3 após o ciclo de compressão-descompressão foi de 1,58 Å. Essa pequena redução no comprimento das ligações em relação ao modelo anterior está relacionada a ausência do lítio, que facilitaria a aproximação entre as camadas. A formação de ligações entre o meio transmissor de pressão e as camadas também é observado para esse caso. Por fim, objetivando entender o papel que o meio transmissor desempenha na formação de novas ligações sp^3 , foi simulado a estrutura C_8LiC_8 na ausência do PTM. Nessa situação, partiu-se da estrutura otimizada em 100 GPa visto na Figura 51a e o PTM foi removido junto com a pressão hidrostática aplicada. O que se observou foi a quebra de todas as ligações sp^3 levando a estrutura a sua configuração original, quando nenhum tipo de pressão ou *strain* foi aplicado (Figura 51c).

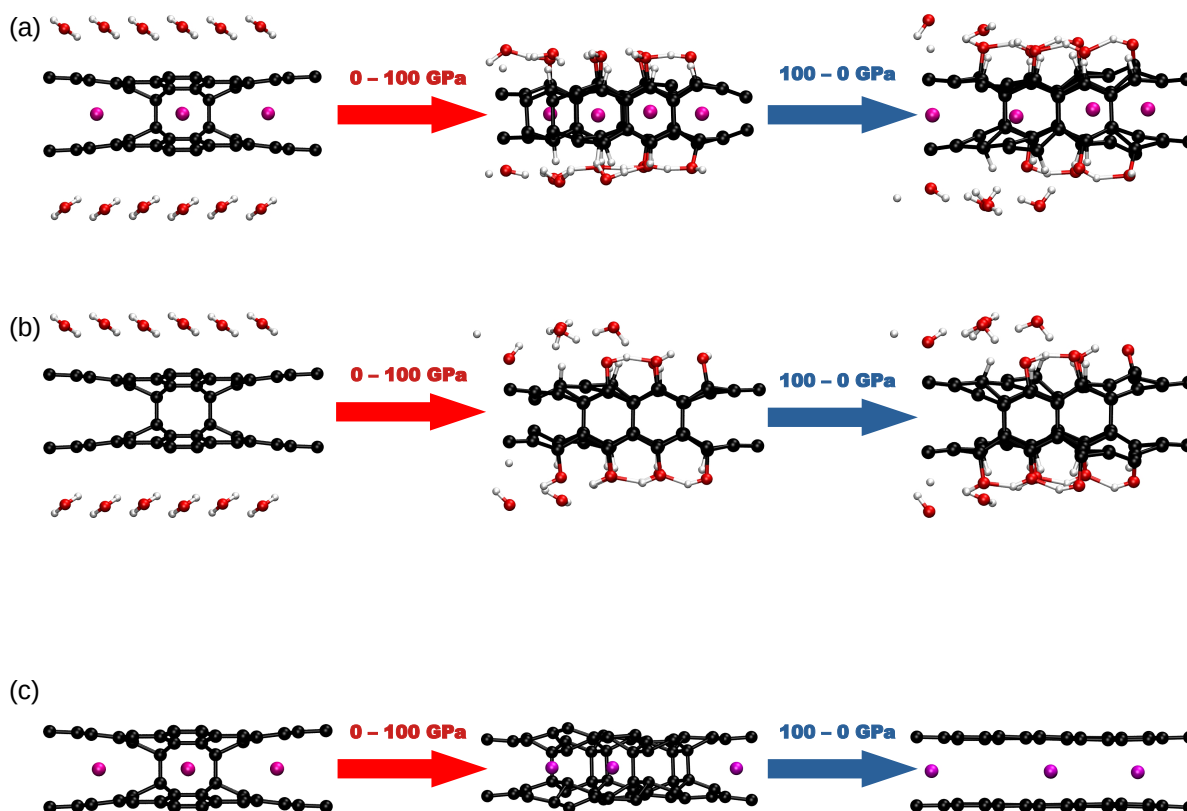


Figura 51: Estruturas simuladas sob pressão hidrostática. (a) Ciclo de compressão-descompressão da estrutura C_8LiC_8 na presença de água como meio transmissor de pressão. (b) Ciclo de compressão-descompressão do grafeno bicamada (sem átomos intercalantes) na presença de água como meio transmissor de pressão e o (c) ciclo de compressão-descompressão da estrutura C_8LiC_8 na ausência de meio transmissor de pressão.

Em resumo, observa-se que apenas nos modelos onde o meio transmissor de pressão se faz presente, apresentam ligações sp^3 estáveis em condições ambiente de pressão. A pergunta a ser feita reside em como o meio transmissor de pressão influencia na estabilidade dessas novas ligações. Como sugestão para explicar esse efeito, precisamos olhar para a estabilidade do átomo de carbono quanto ao número de ligações. Sabe-se que quando um átomo de carbono se liga a outro átomo de carbono localizado em outra camada, promovendo uma ligação sp^3 , os átomos vizinhos (primeiros vizinhos) também adquirem um caráter sp^3 . Esses primeiros vizinhos precisam então promover uma nova ligação covalente para se estabilizarem energeticamente. E para isso, quando o PTM existe, os átomos de carbono se ligam aos átomos do PTM para se estabilizarem, e mesmo quando a pressão é removida, a estrutura mantém suas ligações sp^3 . Entretanto, quando o PTM não existe, a estrutura tende a retornar à sua conformação mais estável, que é quando as camadas não possuem ligações sp^3 entre elas. E dito tudo isso, podemos sugerir um papel muito importante para a ligação química do PTM nas camadas de grafeno para estabilizar essa estrutura, como sugerido por Martins *et al.* [331].

Tal comportamento mostra claramente que se faz necessário a presença de agentes externos para estabilizar as ligações sp^3 e que essa estabilização é possível até mesmo na

presença de metais alcalinos intercalados. Do ponto de vista experimental, existe alguns problemas de reatividade entre metais alcalinos e a água, o que pode dificultar na realização do experimento, mas pode se pensar em outros agentes externos para estabilizar essa estrutura, como argônio, nitrogênio, CO₂ e outros.

4.2 Conclusão do Capítulo

Investigou-se aqui, os efeitos da pressão e do *strain* uniaxial nas propriedades estruturais e eletrônicas de grafeno bicamada com metais alcalinos intercalados, no caso o lítio e o potássio. Quando essas estruturas estão sob um *strain* uniaxial até a formação de ligações do tipo sp^3 entre as camadas os estados eletrônicos são fortemente modificados. Uma forte hibridização desses estados é observada e a estrutura de bandas e a densidade local de estados sugerem que essas estruturas podem ser candidatas a materiais supercondutores. Porém, essas ligações sp^3 não são estáveis na ausência do *strain* uniaxial, pois o forte caráter repulsivo dos metais alcalinos contribui para a instabilidade dessas ligações. Uma solução para estabilizar essas estruturas é a presença de meio transmissor de pressão. Os modelos simulados nesse trabalho, sugerem que a presença do meio transmissor de pressão tende a estabilizar essas estruturas com hibridização sp^3 através da ligação do meio transmissor com as camadas de grafeno, sugerindo assim uma possível rota de estabilização e motivação experimental para futuras investigações.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Estudamos nessa tese sistemas híbridos formados por meio do confinamento de moléculas e átomos no interior de nanotubos de carbono e entre grafeno bicamada, sob condições extremas de temperatura e pressão.

Estudamos feixes de nanotubos de carbono de parede única, nanotubos de carbono de parede dupla e única isolados, com o interior preenchido com cadeias lineares de carbono confinadas e moléculas de quatertiofeno. Nosso estudo utilizou métodos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade e dinâmica molecular. Esses sistemas híbridos foram submetidos às condições extremas tanto de temperatura quanto de pressão. No que diz respeito ao sistema formado por carbinas confinadas no interior de feixes de nanotubos de parede única, novas fases polimerizadas foram observadas, onde a principal característica foi a formação de um tipo de polimerização na região plana dos nanotubos colapsados induzida pelo *cross-linking* das cadeias de carbono, esse efeito não tinha sido reportado na literatura até então. Constatamos que essas fases polimerizadas apresentam uma boa estabilidade termodinâmica onde mesmo após a retirada da pressão e da temperatura as ligações do tipo sp^3 permanecem. Observamos uma característica na estrutura eletrônica desses sistemas que sugere um possível comportamento eletrônico tipo supercondutor.

Nos sistemas formados por nanotubos isolados de parede dupla e única com cadeias confinadas em seu interior, onde observamos que o comprimento da cadeia é fator determinante para a ocorrência da coalescência, o comprimento delas é inversamente proporcional à barreira de energia que precisa ser vencida para ocorrer a coalescência. Um resultado importante nesta análise foi a dependência do alto confinamento para que a coalescência das cadeias, em condições ambientes, ocorra. Os cálculos atômicos foram importantes para propor que a pressão também é um fator determinante nesse processo de coalescência, onde observou-se que a modificação da seção transversal dos nanotubos durante o colapso está fortemente correlacionada à coalescência das cadeias e também à redução das frequências de vibração.

Finalizando a análise de sistemas híbridos baseados em nanotubos de carbono, a investigação das propriedades físicas de moléculas de quatertiofeno confinadas no interior de nanotubos de carbono de parede simples e também isoladas, mostrou que o HOMO-LUMO dessas moléculas pode ser modulado com a distância de separação entre elas, onde verificou-se um comportamento diretamente proporcional com a distância de separação. Nossos resultados mostraram a redução do HOMO-LUMO dessas moléculas através do confinamento delas em nanotubos de carbono, tanto pelo efeito do confinamento quanto pelo efeito do *strain* nos nanotubos. Os dados obtidos nos nossos modelos foram importantes para interpretar e entender resultados experimentais de espectroscopia Raman em nanotubos de carbono funcionalizado com cadeias de carbono e quatertiofeno [4, 201, 212].

Finalmente, estudamos os grafenos bicamadas intercalados com metais alcalinos (Li

e K) que apresentaram resultados interessantes para a microeletrônica. O *strain* se apresentou como um bom candidato para induzir a formação de ligações sp^3 entre as camadas, modificando de maneira significativa os estados eletrônicos do grafeno bicamada. A investigação da estrutura eletrônica desses sistemas gerou resultados que possam sugerir um comportamento supercondutor e observamos o papel fundamental do meio compressor para a estabilização dessas novas ligações via formação de ligações de grupos hidroxilas com as camadas de grafeno.

Neste contexto, os nossos resultados abrem novas perspectivas em curto prazo para responder as seguintes questões:

- A análise termodinâmica de cadeias lineares de carbono isoladas já foi alvo de investigação por alguns grupos, sobretudo no que diz respeito a exprimir um valor para o coeficiente de expansão térmica (CTE), onde algumas investigações concordam em um valor em torno de $7,0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ para o CTE dessas cadeias enquanto isoladas [333–335]. O confinamento altera as propriedades termodinâmicas das cadeias, principalmente o CTE? Se sim, de qual forma? Existe uma lacuna na literatura no que diz respeito à investigação dessas propriedades termodinâmicas de cadeias de carbono confinadas;
- Algumas investigações experimentais via espectroscopia Raman realizadas por alguns grupos experimentais, sugerem a remoção de moléculas de quatertiofeno do interior de nanotubos abertos por meio de altas temperaturas com fluxo de nitrogênio. Sabe-se da existência de uma barreira de energia que impede a remoção de moléculas do interior do nanotubo de carbono [336,337]. O gás N_2 atua somente como arraste para a remoção dessas moléculas confinadas? Esse gás modifica de alguma forma a barreira de energia para a remoção das moléculas? Como o diâmetro afetaria nesse mecanismo de remoção de moléculas em altas temperaturas? Em curto prazo pretendemos responder essas questões através de simulações computacionais através da dinâmica molecular e teoria do funcional da densidade;
- Conforme expresso nesta tese, existe o problema da reatividade da água com metais alcalinos que pode promover alguns riscos do ponto de vista experimental. Como a mudança do meio transmissor de pressão afeta as ligações sp^3 entre as camadas de grafeno? Do ponto de vista energético e computacional, qual seria o meio transmissor ideal para esse sistema nanoestruturado? O aumento das camadas de grafeno afeta de qual maneira essas novas ligações (se elas existirem)? A substituição do grafeno por outro material (h-BN, BCN e C_3N , por exemplo) facilitaria ou dificultaria esse processo de promoção de ligações sp^3 ?

REFERÊNCIAS

- [1] CROSWELL, K. *The alchemy of the heavens*. [S.l.: s.n.], 1996.
- [2] EHRENFREUND, P. *et al.* Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 65, n. 10, p. 1427, 2002.
- [3] NASCIMENTO, V. V. *et al.* Origin of the giant enhanced raman scattering by sulfur chains encapsulated inside single-wall carbon nanotubes. *ACS nano*, ACS Publications, v. 15, n. 5, p. 8574–8582, 2021.
- [4] NEVES, W. *et al.* Pressure-induced structural transformations on linear carbon chains encapsulated in carbon nanotubes: A potential route for obtaining longer chains and ultra-hard composites. *Carbon*, Elsevier, v. 196, p. 20–28, 2022.
- [5] NEVES, W. *et al.* Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 133, p. 446 – 456, 2018. ISSN 0008-6223.
- [6] ANDRADE, N. F. *et al.* Linear carbon chains under high-pressure conditions. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, n. 19, p. 10669–10676, 2015.
- [7] KUDRYAVTSEV, Y. P.; HEIMANN, R.; EVSYUKOV, S. Carbynes: Advances in the field of linear carbon chain compounds. *Journal of materials science*, Springer, v. 31, n. 21, p. 5557–5571, 1996.
- [8] MCELVANY, S. W. *et al.* Cyclocarbon coalescence: Mechanisms for tailor-made fullerene formation. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 259, n. 5101, p. 1594–1596, 1993.
- [9] MAIER, S. An atomic-scale view of cyclocarbon synthesis. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6459, p. 1245–1246, 2019.
- [10] KAISER, K. *et al.* An sp-hybridized molecular carbon allotrope, cyclo [18] carbon. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 365, n. 6459, p. 1299–1301, 2019.
- [11] KROTO, H. W. *et al.* C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, London, v. 318, n. 6042, p. 162–163, 1985.
- [12] CHUNG, D. Review graphite. *Journal of materials science*, Springer, v. 37, n. 8, p. 1475–1489, 2002.

- [13] REICH, S.; THOMSEN, C. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 362, n. 1824, p. 2271–2288, 2004.
- [14] NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [15] GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5934, p. 1530–1534, 2009.
- [16] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.
- [17] CRANFORD, S. W.; BUEHLER, M. J. Mechanical properties of graphyne. *Carbon*, v. 49, n. 13, p. 4111–4121, 2011. ISSN 0008-6223.
- [18] KANG, J.; WEI, Z.; LI, J. Graphyne and its family: recent theoretical advances. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 2692–2706, 2018.
- [19] PENG, Q. *et al.* New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, Dove Press, v. 7, p. 1, 2014.
- [20] LI, Y. *et al.* Graphdiyne and graphyne: from theoretical predictions to practical construction. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 8, p. 2572–2586, 2014.
- [21] ZHANG, S. *et al.* Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 112, n. 8, p. 2372–2377, 2015.
- [22] SOUSA, J. D. *et al.* Computational study of elastic, structural stability and dynamics properties of penta-graphene membrane. *Chemical Physics*, Elsevier, v. 542, p. 111052, 2021.
- [23] BRANDÃO, W.; AGUIAR, A.; SOUSA, J. D. Atomistic computational modeling of temperature effects in fracture toughness and degradation of penta-graphene monolayer. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 778, p. 138793, 2021.
- [24] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- [25] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, Nature Publishing Group, v. 363, n. 6430, p. 603–605, 1993.
- [26] DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Carbon nanotubes. In: *The physics of fullerene-based and fullerene-related materials*. [S.l.]: Springer, 2000. p. 331–379.

- [27] ZHAO, Z.; XU, B.; TIAN, Y. Recent advances in superhard materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 46, n. 1, p. 383–406, 2016.
- [28] FRONDEL, C.; MARVIN, U. B. Lonsdaleite, a hexagonal polymorph of diamond. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 214, n. 5088, p. 587–589, 1967.
- [29] FERREIRA, R. S. Estudo computacional do cross-linking entre cadeias lineares de carbono e nanotubos quando submetidos a altas pressões. 2019.
- [30] BAEYER, A. Ueber polyacetylenverbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Wiley Online Library, v. 18, n. 2, p. 2269–2281, 1885.
- [31] SLADKOV, A.; KUDRYAVTSEV, Y. P. Diamond, graphite, carbyne—allotropic forms of carbon. *Priroda*, v. 5, p. 37–44, 1969.
- [32] SLADKOV, A. Carbyne—a new allotropic form of carbon. *Sov. Sci. Rev. B*, v. 3, p. 75–110, 1981.
- [33] MILANI, A. *et al.* Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires. *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 6, n. 1, p. 480–491, 2015.
- [34] BANHART, F. Chains of carbon atoms: a vision or a new nanomaterial? *Beilstein journal of nanotechnology*, Beilstein-Institut, v. 6, n. 1, p. 559–569, 2015.
- [35] MEUNIER, V. *et al.* Physical properties of low-dimensional s p²-based carbon nanostructures. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 88, n. 2, p. 025005, 2016.
- [36] JORIO, A.; FILHO, A. G. S. Raman studies of carbon nanostructures. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 46, n. 1, p. 357–382, 2016.
- [37] FERREIRA, R. *et al.* Flat-to-flat polymerization of single-walled carbon nanotubes under high pressure mediated by carbon chain encapsulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 125, n. 23, p. 12857–12869, 2021.
- [38] NEVES, W. *et al.* Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 133, p. 446–456, 2018.
- [39] KOTRECHKO, S. *et al.* Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 10, n. 1, p. 1–6, 2015.
- [40] LANG, N.; AVOURIS, P. Carbon-atom wires: charge-transfer doping, voltage drop, and the effect of distortions. *Physical review letters*, APS, v. 84, n. 2, p. 358, 2000.

- [41] WAKABAYASHI, T. *et al.* Resonance raman spectra of polyyne molecules c10h2 and c12h2 in solution. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 433, n. 4-6, p. 296–300, 2007.
- [42] KARPFEN, A. Ab initio studies on polymers. i. the linear infinite polyyne. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 12, n. 16, p. 3227, 1979.
- [43] PEIERLS, R.; PEIERLS, R. E. *Quantum theory of solids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1955.
- [44] YANG, S.; KERTESZ, M. Linear c n clusters: are they acetylenic or cumulenic? *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 1, p. 146–151, 2008.
- [45] SHI, L. *et al.* Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. *Nature Mater.*, Nature Publishing Group, v. 15, n. 6, p. 634–639, 2016.
- [46] CASARI, C. S. *et al.* Carbon-atom wires: 1-d systems with tunable properties. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 4414–4435, 2016.
- [47] MIKHAILOVSKIJ, I. *et al.* Measurement of the inherent strength of carbon atomic chains. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 4, p. 045410, 2013.
- [48] LEE, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- [49] ZHANG, Y. *et al.* A one-dimensional extremely covalent material: monatomic carbon linear chain. *Nanoscale research letters*, SpringerOpen, v. 6, n. 1, p. 1–4, 2011.
- [50] PAULING, L. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 54, n. 9, p. 3570–3582, 1932.
- [51] ZHANG, Y.-Z. *et al.* Heat conduction of air in nano spacing. *Nanoscale research letters*, SpringerOpen, v. 4, n. 8, p. 850–853, 2009.
- [52] YANG, S.; KERTESZ, M. Bond length alternation and energy band gap of polyyne. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 110, n. 31, p. 9771–9774, 2006.
- [53] PEACH, M. J. *et al.* Structural and electronic properties of polyacetylene and polyyne from hybrid and coulomb-attenuated density functionals. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 111, n. 46, p. 11930–11935, 2007.
- [54] ABDURAHMAN, A.; SHUKLA, A.; DOLG, M. Ab initio many-body calculations on infinite carbon and boron-nitrogen chains. *Physical Review B*, APS, v. 65, n. 11, p. 115106, 2002.

- [55] MOSTAANI, E. *et al.* Quasiparticle and excitonic gaps of one-dimensional carbon chains. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 22, p. 14810–14821, 2016.
- [56] AL-BACKRI, A.; ZÓLYOMI, V.; LAMBERT, C. J. Electronic properties of linear carbon chains: Resolving the controversy. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 140, n. 10, p. 104306, 2014.
- [57] LAMBERT, C. Basic concepts of quantum interference and electron transport in single-molecule electronics. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 4, p. 875–888, 2015.
- [58] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. [S.l.]: Cengage Learning, 2022.
- [59] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: LTC, 2009.
- [60] SIMON, S. H. *The Oxford solid state basics*. [S.l.]: OUP Oxford, 2013.
- [61] EISLER, S. *et al.* Polyynes as a model for carbyne: synthesis, physical properties, and nonlinear optical response. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 127, n. 8, p. 2666–2676, 2005.
- [62] CHALIFOUX, W. A.; TYKWINSKI, R. R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. *Nat. Chem.*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 11, p. 967–971, 2010.
- [63] LENNARD-JONES, J. E. The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 25, p. 668–686, 1929.
- [64] BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für physik*, Springer, v. 52, n. 7, p. 555–600, 1929.
- [65] HEIMANN, R. B.; EVSYUKOV, S. E.; KAVAN, L. *Carbyne and carbynoid structures*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1999. v. 21.
- [66] KASTNER, J. *et al.* Reductive preparation of carbyne with high yield. an in situ raman scattering study. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 28, n. 1, p. 344–353, 1995.
- [67] KAVAN, L. Electrochemical carbon. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 97, n. 8, p. 3061–3082, 1997.
- [68] KAVAN, L.; KASTNER, J. Carbyne forms of carbon: continuation of the story. *Carbon*, Elsevier, v. 32, n. 8, p. 1533–1536, 1994.
- [69] LIU, M. *et al.* Carbyne from first principles: Chain of c atoms, a nanorod or a nanorope. *ACS Nano*, v. 7, n. 11, p. 10075–10082, 2013. PMID: 24093753.

- [70] CASILLAS, G. *et al.* New insights into the properties and interactions of carbon chains as revealed by hrtem and dft analysis. *Carbon*, Elsevier, v. 66, p. 436–441, 2014.
- [71] GIBTNER, T. *et al.* End-cap stabilized oligoynes: model compounds for the linear sp carbon allotrope carbyne. *Chemistry—A European Journal*, Wiley Online Library, v. 8, n. 2, p. 408–432, 2002.
- [72] ORDEN, A. V.; SAYKALLY, R. J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics. *Chemical reviews*, Citeseer, v. 98, n. 6, p. 2313–2358, 1998.
- [73] ZHAO, X. *et al.* Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 90, p. 187401, May 2003.
- [74] ANDRADE, N. F. *et al.* Linear carbon chains under high-pressure conditions. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, n. 19, p. 10669–10676, 2015.
- [75] FANTINI, C. *et al.* Resonance raman study of linear carbon chains formed by the heat treatment of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 193408, May 2006.
- [76] SHI, L. *et al.* Ultra-thin double-walled carbon nanotubes: a novel nanocontainer for preparing atomic wires. *Nano Research*, v. 4, n. 8, p. 759–766, Aug 2011. ISSN 1998-0000.
- [77] LECHNER, J. M.; LÓPEZ, P. H.; HEEG, S. Raman spectroscopy of isolated carbyne chains confined in carbon nanotubes: Progress and prospects. *Chinese Physics B*, IOP Publishing, 2022.
- [78] CUI, W. *et al.* Ultra-clean isotope engineered double-walled carbon nanotubes as tailored hosts to trace the growth of carbyne. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 32, n. 41, p. 2206491, 2022.
- [79] SHI, L. *et al.* Toward confined carbyne with tailored properties. *Nano Letters*, v. 21, n. 2, p. 1096–1101, 2021. PMID: 33427471.
- [80] ANDRADE, N. F. *et al.* Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. *Carbon*, v. 90, p. 172 – 180, 2015. ISSN 0008-6223.
- [81] RADUSHKEVICH, L.; LUKYANOVICH, V. About the structure of carbon formed by thermal decomposition of carbon monoxide on iron substrate. *J. Phys. Chem.(Moscow)*, v. 26, p. 88–95, 1952.
- [82] ABRAHAMSON, J.; WILES, P. G.; RHOADES, B. L. Structure of carbon fibres found on carbon arc anodes. *Carbon (New York, NY)*, v. 37, n. 11, p. 1873–1874, 1999.

- [83] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Published by imperial college press and distributed by world scientific publishing co., 1998.
- [84] LOURIE, O.; WAGNER, H. Evaluation of young's modulus of carbon nanotubes by micro-raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, Cambridge University Press, v. 13, n. 9, p. 2418–2422, 1998.
- [85] YU, M.-F. *et al.* Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical review letters*, APS, v. 84, n. 24, p. 5552, 2000.
- [86] YU, M.-F. *et al.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5453, p. 637–640, 2000.
- [87] WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 277, n. 5334, p. 1971–1975, 1997.
- [88] SALVETAT, J.-P. *et al.* Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 11, n. 2, p. 161–165, 1999.
- [89] TREACY, M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *nature*, Nature Publishing Group, v. 381, n. 6584, p. 678–680, 1996.
- [90] KRISHNAN, A. *et al.* Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical review B*, APS, v. 58, n. 20, p. 14013, 1998.
- [91] PONCHARAL, P. *et al.* Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 283, n. 5407, p. 1513–1516, 1999.
- [92] DIKIN, D. *et al.* Resonance vibration of amorphous sio 2 nanowires driven by mechanical or electrical field excitation. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 93, n. 1, p. 226–230, 2003.
- [93] OVERNEY, G.; ZHONG, W.; TOMANEK, D. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, Springer, v. 27, n. 1, p. 93–96, 1993.
- [94] SEETHARAMAPPA, J.; YELLAPPA, S.; D'SOUZA, F. The chalkboard-carbon nanotubes: Next generation of electronic materials. *The Electrochemical Society Interface*, IOP Publishing, v. 15, n. 2, p. 23, 2006.

- [95] KANG, I. *et al.* Introduction to carbon nanotube and nanofiber smart materials. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 382–394, 2006.
- [96] YAKOBSON, B. I.; AVOURIS, P. Mechanical properties of carbon nanotubes. *In: Carbon nanotubes*. [S.l.]: Springer, 2001. p. 287–327.
- [97] YAKOBSON, B. I.; SMALLEY, R. E. Fullerene nanotubes: C 1,000,000 and beyond: Some unusual new molecules—long, hollow fibers with tantalizing electronic and mechanical properties—have joined diamonds and graphite in the carbon family. *American Scientist*, JSTOR, v. 85, n. 4, p. 324–337, 1997.
- [98] YAKOBSON, B. I.; BRABEC, C.; BERNHOLC, J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response. *Physical review letters*, APS, v. 76, n. 14, p. 2511, 1996.
- [99] HERN, E. *An Introduction to the Mechanics of Elastic and Plastic Deformation of Solids and Structural Materials*. [S.l.]: Amsterdam: Elsevier, 1997.
- [100] POPOV, V.; DOREN, V. V.; BALKANSKI, M. Elastic properties of crystals of single-walled carbon nanotubes. *Solid state communications*, Elsevier, v. 114, n. 7, p. 395–399, 2000.
- [101] HUSSAIN, M. *et al.* Vibrational behavior of single-walled carbon nanotubes based on cylindrical shell model using wave propagation approach. *AIP Advances*, AIP Publishing LLC/AIP Publishing, v. 7, n. 4, p. 045114, 2017.
- [102] POPOV, V. N.; LAMBIN, P. Vibrational and related properties of carbon nanotubes. *Carbon Nanotubes*, Springer, p. 69–88, 2006.
- [103] MAULTZSCH, J. Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite. 2004.
- [104] GRAUPNER, R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering*, Wiley Online Library, v. 38, n. 6, p. 673–683, 2007.
- [105] DRESSELHAUS, M. *et al.* Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 40, n. 12, p. 2043–2061, 2002.
- [106] DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics reports*, Elsevier, v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005.
- [107] KATAURA, H. *et al.* Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 103, n. 1-3, p. 2555–2558, 1999.
- [108] INC., W. R. *Mathematica, Version 13.2*. Champaign, IL, 2022.

- [109] EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013.
- [110] WU, X. *et al.* Large-scale synthesis of high-quality graphene sheets by an improved alternating current arc-discharge method. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 95, p. 93119–93124, 2016.
- [111] HAAR, S. *et al.* Liquid-phase exfoliation of graphite into single-and few-layer graphene with α -functionalized alkanes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, ACS Publications, v. 7, n. 14, p. 2714–2721, 2016.
- [112] YAZDI, G. R.; IAKIMOV, T.; YAKIMOVA, R. Epitaxial graphene on sic: a review of growth and characterization. *Crystals*, MDPI, v. 6, n. 5, p. 53, 2016.
- [113] JACOBBERGER, R. M. *et al.* Simple graphene synthesis via chemical vapor deposition. *Journal of Chemical Education*, ACS Publications, v. 92, n. 11, p. 1903–1907, 2015.
- [114] STOLYAROVA, E. *et al.* High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 104, n. 22, p. 9209–9212, 2007.
- [115] BALANDIN, A. A. *et al.* Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- [116] BOSAK, A. *et al.* Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 15, p. 153408, 2007.
- [117] SUN, Y. *et al.* Mechanical properties of graphene. *Applied Physics Reviews*, AIP Publishing LLC, v. 8, n. 2, p. 021310, 2021.
- [118] LIER, G. V. *et al.* Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 326, n. 1-2, p. 181–185, 2000.
- [119] SAKHAE-POUR, A. Elastic properties of single-layered graphene sheet. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 149, n. 1-2, p. 91–95, 2009.
- [120] HEMMASIZADEH, A. *et al.* A method for developing the equivalent continuum model of a single layer graphene sheet. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 516, n. 21, p. 7636–7640, 2008.
- [121] ZHOU, J.; HUANG, R. Internal lattice relaxation of single-layer graphene under in-plane deformation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Elsevier, v. 56, n. 4, p. 1609–1623, 2008.

- [122] BAE, S. *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature nanotechnology*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 8, p. 574–578, 2010.
- [123] SLONCZEWSKI, J.; WEISS, P. Band structure of graphite. *Physical Review*, APS, v. 109, n. 2, p. 272, 1958.
- [124] MOLDOVAN, D.; ANđELKOVIć, M.; PEETERS, F. *pybinding v0.9.5: a Python package for tight-binding calculations*. Zenodo, 2020. This work was supported by the Flemish Science Foundation (FWO-VI) and the Methusalem Funding of the Flemish Government.
- [125] BORN, M. Quantenmechanik der stoßvorgänge. *Zeitschrift für physik*, Springer, v. 38, n. 11, p. 803–827, 1926.
- [126] BORN, M.; OPPENHEIMER, J. 1. zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.
- [127] GRIFFITHS, D. J.; SCHROETER, D. F. *Introduction to quantum mechanics*. [S.l.]: Cambridge university press, 2018.
- [128] BORN, M. K. Huang *Dynamical theory of crystal lattices*. 1954.
- [129] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548.
- [130] FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 48, n. 1, p. 73–79, 1928.
- [131] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- [132] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- [133] PAULI, W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Einführung und Originaltexte*, p. 229, 1925.
- [134] SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Physical Review*, APS, v. 34, n. 10, p. 1293, 1929.
- [135] PAYNE, M. C. *et al.* Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992.

- [136] MARTIN, R. M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. [S.l.]: Cambridge university press, 2020.
- [137] ARTACHO, E. *et al.* Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *physica status solidi (b)*, Wiley Online Library, v. 215, n. 1, p. 809–817, 1999.
- [138] JUNQUERA, J. *et al.* Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, APS, v. 64, n. 23, p. 235111, 2001.
- [139] ANGLADA, E. *et al.* Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Physical Review B*, APS, v. 66, n. 20, p. 205101, 2002.
- [140] SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, APS, v. 51, n. 10, p. 846, 1937.
- [141] SOLER, J. M. *et al.* The siesta method for ab initio order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- [142] LENTHE, E. V.; BAERENDS, E. J. Optimized slater-type basis sets for the elements 1–118. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 24, n. 9, p. 1142–1156, 2003.
- [143] GILL, P. M. Molecular integrals over gaussian basis functions. *In: Advances in quantum chemistry*. [S.l.]: Elsevier, 1994. v. 25, p. 141–205.
- [144] BOYS, S. F. Electronic wave functions-i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.
- [145] WOODS, N. D.; PAYNE, M.; HASNIP, P. Computing the self-consistent field in kohn–sham density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 31, n. 45, p. 453001, 2019.
- [146] PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange–correlation energy. *In: AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2001. v. 577, n. 1, p. 1–20.
- [147] WIGNER, E. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Transactions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 34, p. 678–685, 1938.
- [148] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980.

- [149] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981.
- [150] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [151] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- [152] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.
- [153] LEE, C.; FITZGERALD, G.; YANG, W. Nonlocal density functional calculations: Comparison of two implementation schemes. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 98, n. 4, p. 2971–2974, 1993.
- [154] PERDEW, J. P.; YUE, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8800, 1986.
- [155] PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986.
- [156] HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, v. 57, p. 1169–1177, 1940.
- [157] PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, v. 116, p. 287–294, 1959.
- [158] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, v. 26, p. 4199–4228, 1982.
- [159] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 1993–2006, 1991.
- [160] VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.
- [161] SWOPE, W. C. *et al.* A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 76, n. 1, p. 637–649, 1982.

- [162] ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*. [S.l.]: Oxford university press, 2017.
- [163] YIP SIDNEY AMD LI, J. *Lecture notes in Statistical Processes and Atomistic Simulations*. [S.l.]: Massachusetts Institute of Technology, 2000.
- [164] BRENNER, D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical review B*, APS, v. 42, n. 15, p. 9458, 1990.
- [165] BRENNER, D. W. *et al.* A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783, 2002.
- [166] ABELL, G. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Physical Review B*, APS, v. 31, n. 10, p. 6184, 1985.
- [167] TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 12, p. 6991, 1988.
- [168] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964.
- [169] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965.
- [170] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, v. 53, p. 10441, 1996.
- [171] SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 65, p. 453, 1997.
- [172] ANGLADA, E. *et al.* Systematic generation of finite-range atomic basis sets for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 66, p. 205101, Nov 2002.
- [173] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996.
- [174] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 1993, 1991.
- [175] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 48, p. 1425–1428, May 1982.

- [176] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 13, p. 5188–5192, Jun 1976.
- [177] CERQUEIRA, T. F. *et al.* Density-functional tight-binding study of the collapse of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Carbon*, v. 69, n. 0, p. 355–360, 2014. ISSN 0008-6223.
- [178] BRENNER, D. W. *et al.* A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 783–802, jan 2002.
- [179] ADIGA, S. P. *et al.* Vibrational properties and specific heat of ultrananocrystalline diamond: Molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 44, p. 21691–21699, 2011.
- [180] GAO, G. *et al.* Elastic constants of diamond from molecular dynamics simulations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 18, n. 32, p. S1737–S1750, jul 2006.
- [181] NI, B. *et al.* Compression of carbon nanotubes filled with C₆₀, ch₄, or ne: Predictions from molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 88, p. 205505, May 2002.
- [182] SHENDEROVA, O. A. *et al.* Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 61, p. 3877–3888, Feb 2000.
- [183] GARG, A.; SINNOTT, S. B. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 295, n. 4, p. 273 – 278, 1998. ISSN 0009-2614.
- [184] TANGNEY, P. *et al.* Structural transformations of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Nano Letters*, v. 5, n. 11, p. 2268–2273, 2005.
- [185] AGUIAR, A. L. *et al.* Structural and phonon properties of bundled single-and double-wall carbon nanotubes under pressure. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 42, p. 22637–22645, 2012.
- [186] BERENDSEN, H. J. *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- [187] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent order-n density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 16, p. R10441, 1996.

- [188] SÁNCHEZ-PORTAL, D. *et al.* Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *International journal of quantum chemistry*, Wiley Online Library, v. 65, n. 5, p. 453–461, 1997.
- [189] AKTULGA, H. M. *et al.* Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *Parallel Computing*, v. 38, p. 245–259, 2012.
- [190] SRINIVASAN, S. G.; DUIN, A. C. V.; GANESH, P. Development of a reaxff potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 119, n. 4, p. 571–580, 2015.
- [191] YOON, K. *et al.* Atomistic-scale simulations of defect formation in graphene under noble gas ion irradiation. *ACS nano*, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 8376–8384, 2016.
- [192] CHENOWETH, K.; DUIN, A. C. V.; GODDARD, W. A. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 112, n. 5, p. 1040–1053, 2008.
- [193] ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.
- [194] HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, APS, v. 31, n. 3, p. 1695, 1985.
- [195] LU, J. P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 79, p. 1297–1300, ago. 1997.
- [196] KRISHNAN, A. *et al.* Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 58, p. 14013–14019, nov. 1998.
- [197] SOOD, A. *et al.* Pressure behaviour of single wall carbon nanotube bundles and fullerenes: A Raman study. *Phys. Status Solidi B*, 215, n. 1, p. 393–401, SEP 1999. ISSN 0370-1972. International Conference on Solid State Spectroscopy - (ICSSS), Schwabisch Gmund, Germany, Sep 05-07, 1999.
- [198] CHAKAROVA-KÄCK, S. D. *et al.* Application of van der waals density functional to an extended system: Adsorption of benzene and naphthalene on graphite. *Physical review letters*, APS, v. 96, n. 14, p. 146107, 2006.
- [199] ROMÁN-PÉREZ, G.; SOLER, J. M. Efficient implementation of a van der waals density functional: application to double-wall carbon nanotubes. *Physical review letters*, APS, v. 103, n. 9, p. 096102, 2009.

- [200] GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.
- [201] FERREIRA, R. S. *et al.* Flat-to-flat polymerization of single-walled carbon nanotubes under high pressure mediated by carbon chain encapsulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 125, n. 23, p. 12857–12869, 2021.
- [202] MILANI, A. *et al.* Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires. *Beilstein J. Nanotechnol.*, Beilstein-Institut, v. 6, n. 1, p. 480–491, 2015.
- [203] BANHART, F. Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial? *Beilstein J. Nanotechnol.*, v. 6, p. 559–569, 2015. ISSN 2190-4286.
- [204] MEUNIER, V. *et al.* Physical properties of low-dimensional sp^2 -based carbon nanostructures. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 88, p. 025005, May 2016.
- [205] DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.*, v. 34, n. 1, p. 247–278, 2004.
- [206] JORIO, A.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*. [S.l.]: Springer, 2008.
- [207] WANG, X. *et al.* Fabrication of ultralong and electrically uniform single-walled carbon nanotubes on clean substrates. *Nano Letters*, v. 9, n. 9, p. 3137–3141, 2009. PMID: 19650638.
- [208] ZHANG, R. *et al.* Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz–flory distribution. *ACS Nano*, v. 7, n. 7, p. 6156–6161, 2013. PMID: 23806050.
- [209] CAILLIER, C. *et al.* An Individual Carbon Nanotube Transistor Tuned by High Pressure. *Adv. Funct. Mater.*, 20, n. 19, p. 3330–3335, OCT 8 2010. ISSN 1616-301X.
- [210] PEREBEINOS, V.; TERSOFF, J. Carbon nanotube deformation and collapse under metal contacts. *Nano Lett.*, v. 14, n. 8, p. 4376–4380, 2014.
- [211] NEVES, W. *et al.* Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 133, p. 446 – 456, 2018. ISSN 0008-6223.
- [212] ALENCAR, R. *et al.* Raman resonance tuning of quaterthiophene in filled carbon nanotubes at high pressures. *Carbon*, Elsevier, v. 173, p. 163–173, 2021.
- [213] ALMADORI, Y. *et al.* Fermi level shift in carbon nanotubes by dye confinement. *Carbon*, v. 149, p. 772 – 780, 2019. ISSN 0008-6223.

- [214] FUJIMORI, T. *et al.* Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes. *Nature Communications*, v. 4, n. 1, p. 2162, Jul 2013. ISSN 2041-1723.
- [215] UTKO, P. *et al.* Nanoelectromechanical coupling in fullerene peapods probed by resonant electrical transport experiments. *Nature Communications*, v. 1, n. 1, p. 37, Jul 2010. ISSN 2041-1723.
- [216] CAMBRÉ, S. *et al.* Asymmetric dyes align inside carbon nanotubes to yield a large nonlinear optical response. *Nature Nanotechnology*, v. 10, n. 3, p. 248–252, Mar 2015. ISSN 1748-3395.
- [217] KOMSA, H.-P. *et al.* Structural distortions and charge density waves in iodine chains encapsulated inside carbon nanotubes. *Nano Letters*, v. 17, n. 6, p. 3694–3700, 2017. PMID: 28548839.
- [218] ALENCAR, R. S. *et al.* Pressure-induced selectivity for probing inner tubes in double- and triple-walled carbon nanotubes: A resonance raman study. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 15, p. 8153–8158, 2014.
- [219] ALENCAR, R. *et al.* Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study. *Carbon*, v. 125, p. 429 – 436, 2017. ISSN 0008-6223.
- [220] SHARMA, K. *et al.* Anharmonicity and universal response of linear carbon chain mechanical properties under hydrostatic pressure. *Physical Review Letters*, APS, v. 125, n. 10, p. 105501, 2020.
- [221] FARIA, B. *et al.* Towards the development of nanosprings from confined carbyne chains. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 117, p. 113831, 2020.
- [222] YANG, X. *et al.* Band-gap engineering and structure evolution of confined long linear carbon chains@ double-walled carbon nanotubes under pressure. *Carbon*, Elsevier, v. 159, p. 266–272, 2020.
- [223] KOTRECHKO, S. *et al.* Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. *Nanoscale Research Lett.*, v. 10, n. 1, p. 24, 2015. ISSN 1556-276X.
- [224] LANG, N. D.; AVOURIS, P. Carbon-atom wires: Charge-transfer doping, voltage drop, and the effect of distortions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 358–361, Jan 2000.
- [225] WAKABAYASHI, T. *et al.* Resonance raman spectra of polyynes molecules {C₁₀H₂} and {C₁₂H₂} in solution. *Chem. Phys. Lett.*, v. 433, n. 4–6, p. 296 – 300, 2007. ISSN 0009-2614.

- [226] TORRE, A. L. *et al.* Strain-induced metal–semiconductor transition observed in atomic carbon chains. *Nature Commun.*, Nature Publishing Group, v. 6, 2015.
- [227] ARTYUKHOV, V. I.; LIU, M.; YAKOBSON, B. I. Mechanically induced metal–insulator transition in carbyne. *Nano Lett.*, v. 14, n. 8, p. 4224–4229, 2014. PMID: 24991984.
- [228] SILVA-SANTOS, S. *et al.* From high pressure radial collapse to graphene ribbon formation in triple-wall carbon nanotubes. *Carbon*, v. 141, p. 568–579, 2019.
- [229] MARQUES, L. *et al.* Pressure and temperature diagram of polymerized fullerite. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. R12633–R12636, Nov 1996.
- [230] POPOV, M. *et al.* Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 033408, Jan 2002.
- [231] MACHON, D. *et al.* Perspective: High pressure transformations in nanomaterials and opportunities in material design. *Journal of Applied Physics*, v. 124, n. 16, p. 160902, 2018.
- [232] SUNDQVIST, B. Carbon under pressure. *Physics Reports*, Elsevier, 2021.
- [233] BLANK, V. *et al.* High-pressure polymerized phases of c60. *Carbon*, v. 36, n. 4, p. 319 – 343, 1998. ISSN 0008-6223.
- [234] YAMANAKA, S. *et al.* Electron conductive three-dimensional polymer of cuboidal c60. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 076602, Feb 2006.
- [235] SUNDAR, C. S. *et al.* Pressure-induced polymerization of fullerenes: A comparative study of c60 and c70. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. 8180–8183, Apr 1996.
- [236] HOU, L. *et al.* Synthesis of a monolayer fullerene network. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 606, n. 7914, p. 507–510, 2022.
- [237] CHERNOZATONSKII, L. A. Polymerized nanotube structures – new zeolites? *Chemical Physics Letters*, v. 297, n. 3, p. 257 – 260, 1998. ISSN 0009-2614.
- [238] YILDIRIM, T. *et al.* Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, p. 12648–12651, Nov 2000.
- [239] OKADA, S.; OSHIYAMA, A.; SAITO, S. Pressure and orientation effects on the electronic structure of carbon nanotube bundles. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 70, n. 8, p. 2345–2352, 2001.
- [240] BRAGA, S.; GALVAO, D. Single wall carbon nanotubes polymerization under compression: An atomistic molecular dynamics study. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 419, n. 4-6, p. 394–399, 2006.

- [241] BRAGA, S. F.; GALVÃO, D. S. Molecular dynamics simulation of single wall carbon nanotubes polymerization under compression. *Journal of computational chemistry*, Wiley Online Library, v. 28, n. 10, p. 1724–1734, 2007.
- [242] ZHAO, Z. *et al.* Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic c 8. *Physical review letters*, APS, v. 107, n. 21, p. 215502, 2011.
- [243] CHENG, H.; PEZ, G. P.; COOPER, A. C. Spontaneous cross linking of small-diameter single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, v. 3, n. 5, p. 585–587, 2003.
- [244] TORRES-DIAS, A. C. *et al.* From mesoscale to nanoscale mechanics in single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, Elsevier, v. 123, p. 145–150, 2017.
- [245] SILVA, H. S. *et al.* Correlating geometry of multidimensional carbon allotropes molecules and stability. *Organic Electronics*, v. 26, p. 395 – 399, 2015. ISSN 1566-1199.
- [246] AGUIAR, A. *et al.* Effects of intercalation and inhomogeneous filling on the collapse pressure of double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 86, n. 19, p. 195410, 2012.
- [247] AGUIAR, A. L. *et al.* Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: Chemical and mechanical screening effects. *J. Phys. Chem. C*, v. 115, n. 13, p. 5378–5384, 2011.
- [248] CAILLIER, C. *et al.* Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Physical Review B*, APS, v. 77, n. 12, p. 125418, 2008.
- [249] TORRES-DIAS, A. C. *et al.* Chirality-dependent mechanical response of empty and water-filled single-wall carbon nanotubes at high pressure. *Carbon*, Elsevier, v. 95, p. 442–451, 2015.
- [250] PARK, C.-J.; KIM, Y.-H.; CHANG, K. J. Band-gap modification by radial deformation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 60, p. 10656–10659, Oct 1999.
- [251] MOURA, L. G. *et al.* Charge transfer and screening effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 161401, Oct 2009.
- [252] MALARD, L. *et al.* Resonance raman study of polyynes encapsulated in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 23, p. 233412, 2007.
- [253] MOURA, L. *et al.* Dielectric screening in polyynes encapsulated inside double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 83, n. 24, p. 245427, 2011.

- [254] RUSZNYAK, A. *et al.* Bond-length alternation and charge transfer in a linear carbon chain encapsulated within a single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 15, p. 155420, 2005.
- [255] WANKO, M. *et al.* Polyynes electronic and vibrational properties under environmental interactions. *Physical Review B*, APS, v. 94, n. 19, p. 195422, 2016.
- [256] ALENCAR, R. S. *et al.* Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study. *Carbon*, Elsevier, v. 125, p. 429–436, 2017.
- [257] AMSLER, M. *et al.* Crystal structure of cold compressed graphite. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 065501, Feb 2012.
- [258] FREITAS, A.; AZEVEDO, S.; KASCHNY, J. Structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated by flattened nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 84, p. 444–453, 2016.
- [259] RODRÍGUEZ-MONGE, L.; LARSSON, S. Conductivity in polyacetylene. i. ab initio calculation of charge localization, bond distances, and reorganization energy in model molecules. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 102, n. 18, p. 7106–7115, 1995.
- [260] YANNONI, C.; CLARKE, T. Molecular geometry of cis-and trans-polyacetylene by nutation nmr spectroscopy. *Physical review letters*, APS, v. 51, n. 13, p. 1191, 1983.
- [261] BARBORINI, M.; GUIDONI, L. Ground state geometries of polyacetylene chains from many-particle quantum mechanics. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 11, n. 9, p. 4109–4118, 2015.
- [262] ZHU, Q. *et al.* Crystal structure of polyacetylene revisited: An x-ray study. *Solid state communications*, Elsevier, v. 83, n. 3, p. 179–183, 1992.
- [263] LANZILLO, N. A.; KHARCHE, N.; NAYAK, S. K. Substrate-induced band gap renormalization in semiconducting carbon nanotubes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 4, p. 3609, 2014.
- [264] REY, N. *et al.* First-principles study of lithium-doped carbon clathrates under pressure. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 20, p. 215218, 2008.
- [265] HU, M. *et al.* Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–7, 2013.
- [266] CUI, W. *et al.* Nanostructured water and carbon dioxide inside collapsing carbon nanotubes at high pressure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 29, p. 19926–19932, 2016.

- [267] KERTESZ, M.; YANG, S. Energetics of linear carbon chains in one-dimensional restricted environment. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 2, p. 425–430, 2009.
- [268] AGUIAR, A. L. *et al.* Effects of intercalation and inhomogeneous filling on the collapse pressure of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 86, p. 195410, nov. 2012.
- [269] MACHON, D. *et al.* Perspective: High pressure transformations in nanomaterials and opportunities in material design. *Journal of Applied Physics*, v. 124, n. 16, p. 160902, 2018.
- [270] GAO, J. *et al.* Electronic interactions between pea and pod : The case of oligothiophenes encapsulated in carbon nanotubes. *Small*, v. 7, n. 13, p. 1807–1815, 2011.
- [271] LOI, M. A. *et al.* Encapsulation of conjugated oligomers in single-walled carbon nanotubes: Towards nanohybrids for photonic devices. *Advanced Materials*, v. 22, n. 14, p. 1635–1639, 2010.
- [272] GAUFRÈS, E. *et al.* Aggregation control of a-sexithiophene via isothermal encapsulation inside single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, American Chemical Society, v. 10, n. 11, p. 10220–10226, Nov 2016. ISSN 1936-0851.
- [273] YUMURA, T.; YAMASHITA, H. Modulating the electronic properties of multimeric thiophene oligomers by utilizing carbon nanotube confinement. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 10, p. 5510–5522, 2014.
- [274] MEDEGHINI, F. *et al.* High-pressure effect on the optical extinction of a single gold nanoparticle. *ACS Nano*, v. 12, n. 10, p. 10310–10316, 2018.
- [275] MACHON, D. *et al.* Perspective: High pressure transformations in nanomaterials and opportunities in material design. *Journal of Applied Physics*, v. 124, n. 16, p. 160902, 2018.
- [276] AGUIAR, A. L. *et al.* Pressure tuning of bromine ionic states in double-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 19, p. 10609–10619, 2017.
- [277] ALVAREZ, L. *et al.* High-pressure behavior of polyiodides confined into single-walled carbon nanotubes: A raman study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 205403, nov. 2010.
- [278] FORESTIER, A. *et al.* Strain and piezo-doping mismatch between graphene layers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, n. 20, p. 11193–11199, 2020.
- [279] MOURA, L. G. *et al.* Charge transfer and screening effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 161401, Oct 2009.

- [280] ALMADORI, Y. *et al.* Charge transfer in conjugated oligomers encapsulated into carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, WILEY-VCH Verlag, v. 248, n. 11, p. 2560–2563, 2011. ISSN 1521-3951.
- [281] ALVAREZ, L. *et al.* Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, n. 24, p. 11898–11905, 2011.
- [282] ALENCAR, R. S. *et al.* Pressure-Induced Selectivity for Probing Inner Tubes in Double- and Triple-Walled Carbon Nanotubes: A Resonance Raman Study. *J. Phys. Chem. C*, 118, n. 15, p. 8153–8158, APR 17 2014. ISSN 1932-7447.
- [283] DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Defect characterization in graphene and carbon nanotubes using raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 368, n. 1932, p. 5355–5377, 2010.
- [284] CÔA, F. *et al.* Coating carbon nanotubes with humic acid using an eco-friendly mechanochemical method: Application for cu(ii) ions removal from water and aquatic ecotoxicity. *Science of The Total Environment*, v. 607-608, p. 1479 – 1486, 2017. ISSN 0048-9697.
- [285] MIYATA, Y.; MIZUNO, K.; KATAURA, H. Purity and defect characterization of single-wall carbon nanotubes using raman spectroscopy. *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, p. 7, 2011.
- [286] KALBAC, M. *et al.* Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, v. 8, n. 10, p. 3532–3537, 2008.
- [287] TSANG, J. C. *et al.* Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, v. 2, n. 11, p. 725–730, 2007. ISSN 1748-3395.
- [288] BELHBOUB, A. *et al.* Enhancing the infrared response of carbon nanotubes from oligo-quaterthiophene interactions. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 50, p. 28802–28807, 2016.
- [289] GAUFRÈS, E. *et al.* Giant raman scattering from j-aggregated dyes inside carbon nanotubes for multispectral imaging. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group SN -, v. 8, p. 72 EP –, Nov 2013.
- [290] WANG, C. S.; PICKETT, W. E. Density-functional theory of excitation spectra of semiconductors: Application to si. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 51, p. 597–600, Aug 1983.

- [291] A, n. M.-G.; VALERO, R.; ILLAS, F. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 34, p. 18862–18866, 2017.
- [292] ALMADORI, Y. *et al.* Chromophore ordering by confinement into carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 33, p. 19462–19468, 2014.
- [293] VALAVALA, P. K. *et al.* Self-consistent calculations of strain-induced band gap changes in semiconducting (n, 0) carbon nanotubes. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 23, p. 235430, 2008.
- [294] KIM, G.; JEONG, B. W.; IHM, J. Deep levels in the band gap of the carbon nanotube with vacancy-related defects. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 88, n. 19, p. 193107, 2006.
- [295] DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 30, n. 2, p. 139–326, 1981.
- [296] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in physics*, Taylor & Francis, v. 51, n. 1, p. 1–186, 2002.
- [297] ENOKI, T.; SUZUKI, M.; ENDO, M. *Graphite intercalation compounds and applications*. [S.l.]: Oxford University Press, 2003.
- [298] SUGAWARA, K. *et al.* Fabrication of li-intercalated bilayer graphene. *Aip Advances*, American Institute of Physics, v. 1, n. 2, p. 022103, 2011.
- [299] CAFFREY, N. M. *et al.* Structural and electronic properties of li-intercalated graphene on sic (0001). *Physical Review B*, APS, v. 93, n. 19, p. 195421, 2016.
- [300] KANETANI, K. *et al.* Ca intercalated bilayer graphene as a thinnest limit of superconducting c6ca. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 109, n. 48, p. 19610–19613, 2012.
- [301] SHIMIZU, R. *et al.* Charge-density wave in ca-intercalated bilayer graphene induced by commensurate lattice matching. *Physical review letters*, APS, v. 114, n. 14, p. 146103, 2015.
- [302] ICHINOKURA, S. *et al.* Superconducting calcium-intercalated bilayer graphene. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 10, n. 2, p. 2761–2765, 2016.
- [303] KLEEMAN, J. *et al.* Direct evidence for a metallic interlayer band in rb-intercalated bilayer graphene. *Physical Review B*, APS, v. 87, n. 19, p. 195401, 2013.

- [304] KLEEMAN, J. *et al.* Anisotropic electron–phonon coupling in rb-intercalated bilayer graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 83, n. 12, p. 124715, 2014.
- [305] TAYRAN, C. *et al.* Structural and electronic properties of ab-and aa-stacking bilayer-graphene intercalated by li, na, ca, b, al, si, ge, ag, and au atoms. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 231, p. 57–63, 2016.
- [306] MARGINE, E.; LAMBERT, H.; GIUSTINO, F. Electron-phonon interaction and pairing mechanism in superconducting ca-intercalated bilayer graphene. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–6, 2016.
- [307] ZIAMBARAS, E. *et al.* Potassium intercalation in graphite: A van der waals density-functional study. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 15, p. 155425, 2007.
- [308] PANDE, V.; VISWANATHAN, V. Robust high-fidelity dft study of the lithium-graphite phase diagram. *Physical Review Materials*, APS, v. 2, n. 12, p. 125401, 2018.
- [309] LUO, W. *et al.* Potassium ion batteries with graphitic materials. *Nano letters*, ACS Publications, v. 15, n. 11, p. 7671–7677, 2015.
- [310] XU, Z. *et al.* Dispersion-corrected dft investigation on defect chemistry and potassium migration in potassium-graphite intercalation compounds for potassium ion batteries anode materials. *Carbon*, Elsevier, v. 107, p. 885–894, 2016.
- [311] LIU, J. *et al.* Unraveling the potassium storage mechanism in graphite foam. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 9, n. 22, p. 1900579, 2019.
- [312] PERSSON, K. *et al.* Thermodynamic and kinetic properties of the li-graphite system from first-principles calculations. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 12, p. 125416, 2010.
- [313] MAZIN, I.; BALATSKY, A. Superconductivity in ca-intercalated bilayer graphene. *Philosophical Magazine Letters*, Taylor & Francis, v. 90, n. 10, p. 731–738, 2010.
- [314] GUZMAN, D.; ALYAHYAEI, H.; JISHI, R. Superconductivity in graphene-lithium. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 1, n. 2, p. 021005, 2014.
- [315] KALONI, T. P. *et al.* Charge carrier density in li-intercalated graphene. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 534, p. 29–33, 2012.
- [316] KALONI, T. P. *et al.* K-intercalated carbon systems: Effects of dimensionality and substrate. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 98, n. 6, p. 67003, 2012.
- [317] TOYOURA, K. *et al.* First-principles approach to chemical diffusion of lithium atoms in a graphite intercalation compound. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 21, p. 214303, 2008.

- [318] KGANYAGO, K.; NGOEPE, P. Structural and electronic properties of lithium intercalated graphite lic 6. *Physical Review B*, APS, v. 68, n. 20, p. 205111, 2003.
- [319] SAN-MIGUEL, A.; TOULEMONDE, P. High-pressure properties of group iv clathrates. *High pressure research*, Taylor & Francis, v. 25, n. 3, p. 159–185, 2005.
- [320] REY, N. *et al.* First-principles study of lithium-doped carbon clathrates under pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 20, n. 21, p. 215218, 2008.
- [321] CONNÉTABLE, D. *et al.* Superconductivity in doped s p 3 semiconductors: The case of the clathrates. *Physical review letters*, APS, v. 91, n. 24, p. 247001, 2003.
- [322] TOULEMONDE, P. *et al.* High pressure synthesis and properties of intercalated silicon clathrates. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 67, n. 5-6, p. 1117–1121, 2006.
- [323] GUERARD, D.; HEROLD, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon*, Elsevier, v. 13, n. 4, p. 337–345, 1975.
- [324] KAMBE, N. *et al.* Intercalate ordering in first stage graphite-lithium. *Materials Science and Engineering*, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 1–4, 1979.
- [325] KANEKO, T.; SAITO, R. First-principles study on interlayer state in alkali and alkaline earth metal atoms intercalated bilayer graphene. *Surface Science*, Elsevier, v. 665, p. 1–9, 2017.
- [326] JI, K. *et al.* Lithium intercalation into bilayer graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2019.
- [327] GUO, D. *et al.* Observation of landau levels in potassium-intercalated graphite under a zero magnetic field. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 3, n. 1, p. 1–6, 2012.
- [328] KUBOZONO, Y. *et al.* Recent progress on carbon-based superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 28, n. 33, p. 334001, 2016.
- [329] DURAJSKI, A. P.; SKOCZYLAS, K. M.; SZCZŚNIAK, R. Superconductivity in bilayer graphene intercalated with alkali and alkaline earth metals. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 11, p. 5925–5931, 2019.
- [330] CSÁNYI, G. *et al.* The role of the interlayer state in the electronic structure of superconducting graphite intercalated compounds. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, v. 1, n. 1, p. 42–45, 2005.
- [331] MARTINS, L. G. P. *et al.* Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–9, 2017.

- [332] BARBOZA, A. P. *et al.* Compression-induced modification of boron nitride layers: a conductive two-dimensional bn compound. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 12, n. 6, p. 5866–5872, 2018.
- [333] COSTA, N. L. *et al.* Thermodynamics of linear carbon chains. *Physical Review Letters*, APS, v. 126, n. 12, p. 125901, 2021.
- [334] HE, Y. *et al.* Thermal properties of carbyne nanostructures. *Results in Physics*, Elsevier, v. 34, p. 105311, 2022.
- [335] WONG, C. *et al.* Simulation of chemical bond distributions and phase transformation in carbon chains. *Carbon*, Elsevier, v. 114, p. 106–110, 2017.
- [336] KÖHLER, M. H. *et al.* Water in nanotubes: The surface effect. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 203, p. 54–67, 2019.
- [337] SONG, J. *et al.* Entrance resistance of water transport into carbon nanotubes: Insights from molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, Elsevier, v. 331, p. 115739, 2021.

APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS

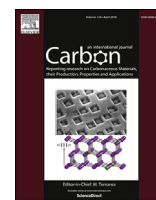
Esta tese resultou em algumas publicações na área de nanotecnologia em periódicos consolidados na comunidade científica. Três artigos versam sobre o confinamento de nanoestruturas, que é o escopo dessa tese já foram publicados e um quarto está em fase de redação. Um quinto artigo aborda o comportamento do dicalcogeneto bidimensional MoS₂ sob altas pressões, que não está relacionado com a tese.

Publicações Relacionadas à Tese

- R. S. Alencar, A. L. Aguiar, **R. S. Ferreira**, R. Chambard, B. Jusselme, J.-L. Bantignies, C. Weigel, S. Clément, R. Aznar, D. Machon, A. G. Souza Filho, A. San-Miguel, L. Alvarez. *Raman resonance tuning of quaterthiophene in filled carbon nanotubes at high pressures*. Carbon, **173**, 2021, 163-173;
- **R. S. Ferreira**, A. L. Aguiar, R. S. Alencar, A. San-Miguel, A. G. Souza Filho. *Flat-to-flat polymerization of single-walled carbon nanotubes under high pressure mediated by carbon chain encapsulation*. The Journal of Physical Chemistry C, **125**, 2021, 12857-12869;
- W. Q. Neves, **R. S. Ferreira**, Y. A. Kim, M. Endo, G. B. Choi, H. Muramatsu, A. L. Aguiar, R. S. Alencar, A. G. Souza Filho. *Pressure-induced structural transformations on linear carbon chains encapsulated in carbon nanotubes: A potential route for obtaining longer chains and ultra-hard composites*. Carbon, **196**, 2022, 20-28.
- **R. S. Ferreira**, T. Albaret, A. L. Aguiar, A. San-Miguel, A. G. Souza Filho. *The effect of high pressure in bilayer graphene intercalated with alkali metals*. In Preparation, 2023.

Publicações não Relacionadas à Tese

- J. H. Aguiar Sousa, B. S. Araújo, **R. S. Ferreira**, A. San-Miguel, R. S. Alencar, A. G. Souza Filho. *Pressure tuning resonance raman scattering in monolayer, trilayer, and many-layer molybdenum disulfide*. Applied Nano Materials, **5**, 2022, 14464–14469.



Research Article

Raman resonance tuning of quaterthiophene in filled carbon nanotubes at high pressures



R.S. Alencar ^{a,*}, A.L. Aguiar ^d, R.S. Ferreira ^c, R. Chambard ^e, B. Jusselme ^f, J.-L. Bantignies ^e, C. Weigel ^e, S. Clément ^e, R. Aznar ^e, D. Machon ^{b,g}, A.G. Souza Filho ^{c,****}, A. San-Miguel ^{b,**}, L. Alvarez ^{e,***}

^a Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil

^b Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, LYON, France

^c Departamento de Física, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 60455-900, Brazil

^d Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, 64049-550, Teresina, Piauí, Brazil

^e Laboratoire Charles Coulomb, University of Montpellier, CNRS, Montpellier, France

^f Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, 91191, Gif-sur-Yvette, France

^g Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes (LN2), CNRS UMI-3463, Université de Sherbrooke, Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Sherbrooke, Québec, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 August 2020

Received in revised form

28 September 2020

Accepted 23 October 2020

Available online 31 October 2020

Keywords:

Quaterthiophene

Carbon nanotubes

Resonance Raman spectroscopy

High pressure

Straintronics

ABSTRACT

Filling carbon nanotubes with molecules is a route for the development of electronically modified one-dimensional hybrid structures for which the interplay between the electronic structure of molecules and nanotubes is a key factor. Tuning these energy levels with external parameters is an interesting strategy for the engineering of new devices and materials. Here we show that the hybrid system composed by quaterthiophene (4T) molecules confined in single-walled carbon nanotubes, presents a piezo-Raman-resonance of the molecule vibrational pattern. This behavior manifests as a rapid pressure induced enhancement of the 4T Raman mode intensities compared to the tubes G-band Raman modes. Density functional theory calculations allow to explain the spectral behaviour through the pressure-enhanced quaterthiophene resonance evolution. By increasing pressure, the tube cross-section deformation leads to a reduction of the intermolecular distance, to the splitting of the molecular levels and then to an increase of resonance channels. Calculations and experiments converge to the 4T piezo-resonance scenario associated with the pressure-induced nanotube radial collapse observed at about 0.8 GPa. Our findings offer possibilities for the development of pressure transducers based on molecule-filled carbon nanotubes.

© 2020 Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

A single-walled carbon nanotube (SWCNT) can be viewed as a rolled-up graphene nanoribbon constituting a hollow-core cylindrical shape of sp^2 -hybridized carbon atoms, with electronic,

optical and mechanical properties extremely dependent on diameter and the rolling angle (chirality) [1–4]. These unique physical properties have boosted carbon nanotubes (CNTs) to the scene of suitable materials for the nano-optoelectronic field [5,6]. The functionalization of CNTs through the endohedral filling with molecules has been an efficient approach to develop new hybrid-one-dimensional (1D) structures. In such configuration, the host CNT prevents the guest molecules from mechanical and chemical degradation and contact with the environment, while the guest molecules can modulate the energy band structure of CNTs and improve their emitting properties. In particular, the insertion of oligothiophene molecules into SWCNTs shows a photoluminescence (PL) emission in the visible spectral range with quantum yields up to 30% and a tunable electronic structure, which

* Corresponding author. Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, CEP 66075-110, Belém, PA, Brazil.

** Corresponding author.

*** Corresponding author.

**** Corresponding author.

E-mail addresses: rsalencar@ufpa.br (R.S. Alencar), agsf@fisica.ufc.br (A.G. Souza Filho), alfonso.san-miguel-fuster@univ-lyon1.fr (A. San-Miguel), laurent.alvarez@umontpellier.fr (L. Alvarez).

Flat-to-Flat Polymerization of Single-Walled Carbon Nanotubes under High Pressure Mediated by Carbon Chain Encapsulation

R. S. Ferreira,* A. L. Aguiar,* R. S. Alencar, A. San-Miguel, and A. G. Souza Filho*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 12857–12869

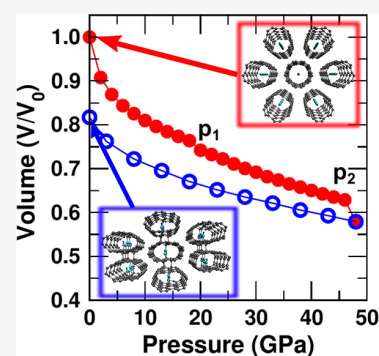
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

ABSTRACT: In this work, we studied single-walled carbon nanotube bundles filled with linear carbon chains under high-pressure conditions. We used density functional theory (DFT) to explore new polymerized high-pressure phases of carbon nanotubes due to cross-linking between carbon chains and the internal surface of nanotubes. Carbon nanotubes are known to transform their circular cross section into elliptical and finally peanut-shaped, which characterizes the collapse of the structure. High-pressure cycles (compression–decompression) up to a maximum of 40–50 GPa reveal the production of new polymerized carbon nanotube phases characterized by sp^3 bonds in flat regions of collapsed phases. Such new carbon bonds differ from those of conventional edge-to-edge polymerization obtained for highly curved regions of collapsed tubes. We also investigated the details of the geometry, electronic structure, and thermal stability of such new polymerized hybrid structures. We observed that carbon nanotube properties are deeply changed after high-pressure cycles. Furthermore, molecular dynamics calculations at higher temperatures suggest that such type of flat-to-flat polymerization of carbon nanotubes could be more stable than conventional edge-to-edge polymerization.



INTRODUCTION

The versatility of the carbon element, which hybridizes into three different types, sp , sp^2 , and sp^3 , allows a variety of allotropic structures with different dimensionalities and exotic physical properties to be formed.^{1–4} Carbon nanotubes (CNTs) are a hollow-core cylindrical shape material of sp^2 -hybridized carbon atoms with a high aspect ratio (length/diameter).^{4–8} The associated particular interplay between the atomic structure and electronic properties opens up a variety of possibilities for applications in nano-optoelectronic technologies.^{9,10}

The interior of CNTs has been widely used to confine molecules to form new hybrid nanostructures with interesting mechanical, electronic, and vibrational properties.^{11–22} In particular, the hollow core of CNTs has been an effective environment to synthesize and stabilize linear carbon chains, the thinnest ultimate limit of a one-dimensional solid material. Carbyne (hereafter referred to as C_n) is theoretically proposed to exist in two possible structures: the polyynes, with an alternate single–triple bond chain ($\dots-C\equiv C-C\equiv C-\dots$) and the cumulene, a chain with double bonds ($\dots=C=C=C=C=\dots$).^{23,24} These systems present electronic, mechanical, and vibrational properties extremely dependent on the chain length.^{25–27} Theoretical calculations predict that C_n has extreme tensile stiffness, high shear and Young's modulus, and a strain-dependent insulating-to-metallic transition.^{24,28,29}

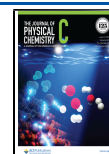
External thermodynamic parameters can be an efficient way to engineer new nanostructures.^{30–34} In particular, pressure

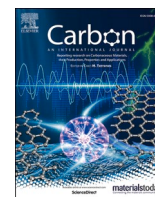
allows the elaboration of new nanomaterials by irreversible bond formation through reticulation between different nanostructures; for instance, fullerenes can form polymeric structures with different sp^2 – sp^3 bonds.^{35–37} The first proposition of polymerization of bundles of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) based on the 2 + 2 cycloaddition mechanism, as observed in fullerenes, was given by Chernozatonskii on the basis of molecular mechanics calculations.³⁸ Yildirim et al. used density functional theory (DFT) calculations to predict high-pressure-induced one- and two-dimensional networks of interlinked SWCNTs for $(n,0)$ and (n,n) tubes ($n < 10$) with increasing stability for low n values.³⁹ Based on DFT calculations, Okada et al.⁴⁰ studied the polymerization of bundled SWCNTs with chirality $(6,0)$ and $(6,6)$. The former starts to polymerize at 64.0 GPa, with intertube bond lengths around 1.5 Å, while for the latter, the polymerization pressure was much lower, around 16.5 GPa. Braga et al.^{41,42} showed through molecular dynamics modeling that small-diameter SWCNTs polymerize with the formation of sp^3 covalent bonds between neighboring nanotubes under

Received: March 7, 2021

Revised: May 21, 2021

Published: June 7, 2021





Pressure-induced structural transformations on linear carbon chains encapsulated in carbon nanotubes: A potential route for obtaining longer chains and ultra-hard composites

W.Q. Neves^{a,b}, R.S. Ferreira^a, Y.A. Kim^c, M. Endo^d, G.B. Choi^c, H. Muramatsu^d, A.L. Aguiar^e, R.S. Alencar^f, A.G. Souza Filho^{a,*}

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 60455-900, Brazil

^b Departamento de Física e Matemática, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, Fortaleza, CE, 60040-531, Brazil

^c Department of Polymer Engineering, Graduate School, School of Polymer Science and Engineering & Alan G. MacDiarmid Energy Research Institute, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, South Korea

^d Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-shi, 380-8553, Japan

^e Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, 64049-550, Brazil

^f Faculdade de Física, Universidade Federal do Pará, Belém, PA, 66075-110, Brazil

ARTICLE INFO

MSC:

00-01

99-00

Keywords:

Linear carbon chains

Resonance Raman spectroscopy

High-pressure

Carbynes

DFT

MD

ABSTRACT

In this paper, we report high-pressure Raman experiments (0 – 28 GPa) in two different systems, *i.e.*, linear carbon chains encapsulated by multi-walled (C_n @MWCNTs) and double-walled (C_n @DWCNTs) carbon nanotubes. By running high-pressure cycles, it is observed basically two changes in the Raman spectra of chains that are the softening and disappearance of C_n modes. We attributed the irreversible redshift of the C_n band to the coalescence between adjacent chains. On the other hand, the disappearance of the C_n band at the onset of the CNT collapse pressure is assigned to the tube-chain cross-linking. This effect appears to be independent of the C_n length and the number of walls of the tubes, depending only on the innermost CNT diameter. We show that the pressure to coalesce longer chains is higher than 10 GPa. Density functional theory and molecular dynamics calculations were performed in order to support the interpretation of experimental data. The calculations show an irreversible pressure-induced softening of frequency of the confined linear carbon chain. Furthermore, molecular dynamics calculations showed that coalescence between the shorter chains occurs in a region of lower pressure than that of the longer chains, thus supporting the experimental observations. Our findings shed new light on the understanding of the C_n @CNT system stability and pave the way for using high-pressure to obtain ultra-long chains (at lower pressures) and ultra-hard composites (at higher pressures).

1. Introduction

The different geometries of hybrid orbitals allow carbon to form different allotropic structures. Among them, the linear carbon chains (C_n , also known as carbynes in bulk form) have gained importance in the context of nanocarbons science and technology since the electronic devices evolve to the nanometric scale and demand novel materials.

These nanocarbon systems have attracted the attention of scientists because they are purely one-dimensional structures with *sp* hybridization with exceptional physical properties, which are highly dependent on the number of carbon atoms (n) that constitutes the chain [1–3]. The

C_n comprises the lowest limit of a solid material and it is the experimental realization of textbook model for introducing phonons and electrons band structure of solids. The theoretical models predict two possible structures for C_n : semiconducting chains ($\dots -C\equiv C-C\equiv C-\dots$), called polyynes and metallic chains ($\dots =C=C=C=C=\dots$) called cumulenes [4]. The polyynes are predicted to be the most stable due to Peierls distortions [5,6] and experiments such as Raman spectroscopy and transmission electron microscopy have supported this prediction [7–13]

The C_n presents possibilities for application in technologically advanced devices, such as nanocircuits [2] and nanometric sensors

Abbreviations: Density Functional Theory (DFT), Molecular Dynamics (MD).

* Corresponding author.

E-mail address: agsf@fisica.ufc.br (A.G. Souza Filho).

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.03.045>

Received 24 December 2021; Received in revised form 28 February 2022; Accepted 18 March 2022

Available online 18 April 2022

0008-6223/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Pressure Tuning Resonance Raman Scattering in Monolayer, Trilayer, and Many-Layer Molybdenum Disulfide

José H. Aguiar Sousa, Bruno S. Araújo, Ramon S. Ferreira, Alfonso San-Miguel, Rafael S. Alencar,* and Antonio G. Souza Filho*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c02819>

Read Online

ACCESS |

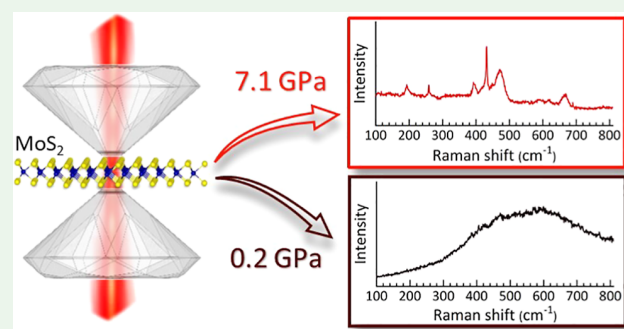
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: We report a pressure-dependent resonance Raman study of mechanically exfoliated one-layer (1L), three-layer (3L), and many-layer MoS₂ near the A excitonic transitions by using an excitation energy of 1.96 eV. Our results show a linear blue shift for the majority of phonon modes, except for the second-order phonons LA(K) + TA(K) and 2LA, whose pressure-dependent frequency is non-linear. The pressure dependence of these bands is explained by considering the dispersive scattering process that gives rise to these two modes, where both phonon and exciton energies blue-shift as the pressure increases. In addition, the resonance of the A_{1g} mode in 1L-MoS₂ is achieved at ~7.0 GPa, while for 3L-MoS₂ and many-layer MoS₂, it occurs at ~3.4 GPa. This difference is attributed to the smaller pressure coefficient of the A excitonic transition for 1L-MoS₂, as compared with that of 3L-MoS₂ and the MoS₂ bulk. Our findings constitute an important step toward understanding and controlling the optoelectronic properties of few-layer MoS₂ by means of strain/pressure, which are relevant in designing new flexible electronic and light-emitting devices.

KEYWORDS: 2D materials, TMDs, MoS₂, high pressure, resonance Raman spectroscopy



INTRODUCTION

Two-dimensional (2D) van der Waals systems constitute a broad family of materials with electronic properties ranging from insulators to superconductors.^{1,2} Among these materials, layered transition metal dichalcogenides (TMDs) MX₂ (M = W and Mo; X = S and Se) have gained attention due to their intrinsic electronic and optical properties. In particular, molybdenum disulfide (MoS₂) is a semiconductor formed by the stacking of hexagonal S–Mo–S (1L-MoS₂) layers through weak van der Waals forces.³ This system has a thickness-dependent band gap,⁴ which ranges from near-infrared (bulk MoS₂) to visible (1L-MoS₂) energies. By decreasing the number of layers, a crossover from the indirect band gap to direct band gap has been reported, thus reaching a value of around 1.88 eV at the monolayer limit. This crossover leads to an enhancement of quantum photoluminescence (PL) efficiency.^{5,6} All these features make this material suitable for applications as transistors,⁷ photodetectors,⁸ and light-emitting diodes.⁹

Besides the thickness-dependent optical properties, external perturbations, such as strain, hydrostatic pressure, and temperature, have also been reported as tuners of physical properties in TMDs^{10–13} and of other layered materials.^{14–21} Among such approaches, pressure proves to be an effective way to change the structural, electronic, and optical properties of

MoS₂. In this material, a structural phase transition from the hexagonal 2H_c to 2H_a structure is reported at ~20 GPa, followed by a semiconducting to metallic electronic transition.^{22–24} Such a critical pressure scales with the decreasing sample thickness, and for 1L-MoS₂, the closing of the gap is predicted to be reached at ~68 GPa.²⁵ Furthermore, high-pressure PL experiments were used to clarify the optical transitions in 2L-MoS₂, thus indicating that the K valley forms the minimum of the conduction band under zero strain.²⁶

Since the optical, electronic, and structural properties of MoS₂ are closely related to each other, the resonance Raman signature of MoS₂ can be deeply modified by the application of pressure. For powdered bulk MoS₂, Livneh and Sterer²⁷ show the effect of tuning of the A exciton by pressure on the resonance Raman excitation profile (REP) of the first-order A_{1g} mode. For 1L-MoS₂, Pimenta Martins et al.²⁸ used high pressures to tune the B excitonic transitions and the resonance

Received: June 28, 2022

Accepted: September 9, 2022

APÊNDICE B – HIBRIDIZAÇÃO DOS ORBITAIS DO CARBONO

B.1 Hibridização sp

Definindo dois novos orbitais $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$ como sendo uma combinação linear dos orbitais $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$ temos

$$|sp_a\rangle = C_1 |2s\rangle + C_2 |2p_x\rangle, \quad (\text{B.1})$$

$$|sp_b\rangle = C_3 |2s\rangle + C_4 |2p_x\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Os orbitais $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$ sejam ortonormais, ou seja

$$\langle sp_a | sp_a \rangle = 1, \quad (\text{B.3})$$

$$\langle sp_b | sp_b \rangle = 0. \quad (\text{B.4})$$

Essas condições aplicadas nas Equações B.2 e B.2 resultam em $C_1 = C_2 = C_3 = -C_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}$, resultando em

$$|sp_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_x\rangle, \quad (\text{B.5})$$

$$|sp_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |2p_x\rangle. \quad (\text{B.6})$$

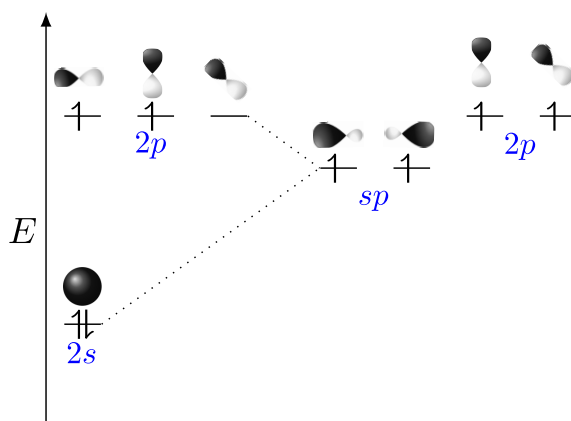


Figura 52: Diagrama de energia para a hibridização sp dos orbitais do carbono.

B.2 Hibridização sp^2

Para a hibridização sp^2 , define-se três novos orbitais através da combinação linear dos orbitais $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$, isto é

$$|sp_a^2\rangle = C_1 |2s\rangle + C_2 |2p_x\rangle + C_3 |2p_y\rangle \quad (\text{B.7})$$

$$|sp_b^2\rangle = C_4 |2s\rangle + C_5 |2p_x\rangle + C_6 |2p_y\rangle \quad (\text{B.8})$$

$$|sp_c^2\rangle = C_7 |2s\rangle + C_8 |2p_x\rangle + C_9 |2p_y\rangle. \quad (\text{B.9})$$

Os coeficientes dos orbitais $|2s\rangle$ são idênticos e iguais $\frac{1}{\sqrt{3}}$ devido a simetria do orbital. Para auxiliar na obtenção desses coeficientes podemos definir uma direção do orbital que coincida com um dos eixos cartesianos, então fazendo $C_3 = 0$, obtemos

$$|sp_a^2\rangle = C |2s\rangle + C_2 |2p_x\rangle \quad (\text{B.10})$$

$$|sp_b^2\rangle = C |2s\rangle + C_5 |2p_x\rangle + C_6 |2p_y\rangle \quad (\text{B.11})$$

$$|sp_c^2\rangle = C |2s\rangle + C_8 |2p_x\rangle + C_9 |2p_y\rangle. \quad (\text{B.12})$$

Usando novamente as relações de ortonormalidade desses orbitais, calculamos então as constantes das Equações B.10, B.11 e B.12; de modo que

$$|sp_a^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_y\rangle \quad (\text{B.13})$$

$$|sp_b^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \frac{2}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle \quad (\text{B.14})$$

$$|sp_c^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \frac{2}{\sqrt{2}} |2p_y\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}} |2p_x\rangle. \quad (\text{B.15})$$

B.3 Hibridização sp^3

Analogamente aos casos anteriores, na hibridização sp^3 definiremos quatro novos orbitais que serão combinados lineares dos orbitais $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$, isto é

$$|sp_a^3\rangle = C_1 |2s\rangle + C_2 |2p_x\rangle + C_3 |2p_y\rangle + C_4 |2p_z\rangle \quad (\text{B.16})$$

$$|sp_b^3\rangle = C_5 |2s\rangle + C_6 |2p_x\rangle + C_7 |2p_y\rangle + C_8 |2p_z\rangle \quad (\text{B.17})$$

$$|sp_c^3\rangle = C_9 |2s\rangle + C_{10} |2p_x\rangle + C_{11} |2p_y\rangle + C_{12} |2p_z\rangle \quad (\text{B.18})$$

$$|sp_d^3\rangle = C_{13} |2s\rangle + C_{14} |2p_x\rangle + C_{15} |2p_y\rangle + C_{16} |2p_z\rangle. \quad (\text{B.19})$$

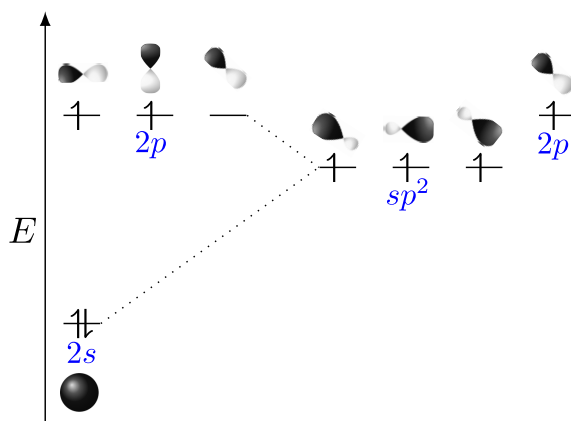


Figura 53: Diagrama de energia para a hibridização sp^2 dos orbitais do carbono.

Conforme sugere a simetria do diamante, os orbitais híbridos $|sp_i^3\rangle$ ($i = a, b, c$ e d), se distribuem de forma idêntica a um tetraedro, então podemos definir as direções desses orbitais da seguinte maneira $(1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, 1, -1)$ e $(1, -1, 1)$. Os coeficientes podem ser calculados usando as condições de ortonormalidade dos orbitais $|sp_i^3\rangle$ levando a:

$$|sp_a^3\rangle = \frac{1}{2} (|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \quad (\text{B.20})$$

$$|sp_b^3\rangle = \frac{1}{2} (|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \quad (\text{B.21})$$

$$|sp_c^3\rangle = \frac{1}{2} (|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle) \quad (\text{B.22})$$

$$|sp_d^3\rangle = \frac{1}{2} (|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle). \quad (\text{B.23})$$

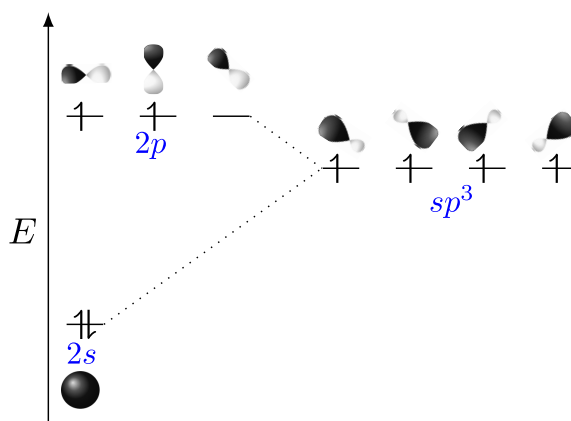


Figura 54: Diagrama de energia para a hibridização sp^3 dos orbitais do carbono.

APÊNDICE C – TIGHT BINDING GRAFENO-ELÉTRONS π

Considerando o operador Hamiltoniano para o grafeno no espaço de Fock dado por

$$\hat{H} = -\gamma \sum_{ij} (\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i), \quad (\text{C.1})$$

onde o elétron é permitido saltar apenas entre os primeiros vizinhos, os índices i e j , representam os átomos da célula unitária na Figura 21, respectivamente. Os operadores \hat{a}_i^\dagger e \hat{a}_i criam e aniquilam, respectivamente, um elétron no átomo A; enquanto os operadores \hat{b}_i^\dagger e \hat{b}_i criam e aniquilam, respectivamente, um elétron no átomo B. A soma sobre todos os primeiros vizinhos pode ser escrita da seguinte forma

$$\sum_{i,j} (\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_j + \hat{b}_j^\dagger \hat{a}_i) = \sum_i \sum_\lambda (\hat{a}_i^\dagger \hat{b}_\lambda + \hat{b}_\lambda^\dagger \hat{a}_i), \quad (\text{C.2})$$

Sendo os elétrons partículas fermiônicas, o operador criação (de forma análoga para o elétron no átomo B) é escrito como sendo

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N/2}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger, \quad (\text{C.3})$$

sendo $N/2$ o número de átomos A. Com isso, o Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte maneira¹

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\gamma}{N/2} \sum_i \sum_{\lambda, \vec{k}, \vec{k}'} \left[e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_i} e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{\lambda}} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}'} + e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_i} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{\lambda}} \hat{a}_{\vec{k}'}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} \right], \\ \hat{H} &= -\gamma \sum_{\lambda, \vec{k}} \left(e^{-i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\lambda}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{a}_{\vec{k}} \right). \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Em uma forma mais compacta, na forma matricial, o Hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \psi^\dagger \hat{h} \psi, \quad (\text{C.5})$$

onde

$$\psi = \begin{pmatrix} \hat{a}_{\vec{k}} \\ \hat{b}_{\vec{k}} \end{pmatrix}, \quad \psi^\dagger = \begin{pmatrix} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger & \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \end{pmatrix} \quad e \quad \hat{h} = -\gamma \begin{pmatrix} 0 & \Delta_{\vec{k}} \\ \Delta_{\vec{k}}^* & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{C.6})$$

¹Usando $\sum_i e^{i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{r}_i} = \frac{N}{2} \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}$.

sendo

$$\Delta_k = \sum_{\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}} \quad (\text{C.7})$$

Os autovalores do Hamiltoniano, isto é, as autoenergias, são obtidas fazendo $E_{\pm} = \pm\gamma\sqrt{\Delta_k\Delta_k^*}$. Calculando então Δ_k

$$\begin{aligned} \Delta_k &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}_3}, \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\vec{\lambda}_3} \left[1 + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\lambda}_1-\vec{\lambda}_3)} + e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\lambda}_2-\vec{\lambda}_3)} \right], \\ &= e^{-ik_x a} \left[1 + e^{3ik_x a/2} e^{\sqrt{3}ik_y a/2} + e^{3ik_x a/2} e^{-\sqrt{3}ik_y a/2} \right], \\ &= e^{-ik_x a} \left[1 + 2e^{3ik_x a/2} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

A dispersão da energia é portanto

$$E_{\pm}(k) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)}, \quad (\text{C.9})$$

ou

$$E_{\pm}(k) = \pm\gamma\sqrt{3 + 4\cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) + 2\cos\left(\sqrt{3}k_y a\right)}. \quad (\text{C.10})$$