



Universidade Federal da Paraíba  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Física

Jansen Felix dos Anjos

**Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos híbridos  $B_xC_yN_z$**

João Pessoa, PB  
Junho de 2022

Jansen Felix dos Anjos

**Propriedade eletrônicas e estruturais de nanotubos híbridos  $B_xC_yN_z$**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPB (área de concentração: Física da Matéria Condensada), como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Mestre em Física.

João Pessoa, PB  
Junho de 2022

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

A599p Anjos, Jansen Felix dos.

Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos híbridos BxCyNz / Jansen Felix dos Anjos. - João Pessoa, 2022.

64 f.

Orientação: Sérgio André Fontes Azevedo.  
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN.

1. Física. 2. Nanotubos híbridos. 3. DFT - Teoria do Funcional da Densidade. 4. Cálculos de primeiros princípios. I. Azevedo, Sérgio André Fontes. II. Título.

UFPB/BC

CDU 53(043)

Ata da Sessão Pública da Defesa de dissertação de **Mestrado** do aluno **Jansen Félix dos Anjos**, candidato ao Título de Mestre em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

Aos trinta dias do mês de setembro do ano de dois mil e vinte e dois, às 10:00, nas dependências do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para avaliar o dissertação de Mestrado, na área de Física da Matéria Condensada, de **Jansen Félix dos Anjos**. A banca foi composta pelos(as) professores(as) doutores(as): Sérgio André Fontes Azevedo (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, Bertúlio de Lima Bernardo (UFPB), Thiago Brito Gonçalves Guerra (UEPB). Dando início aos trabalhos, o Prof. Sérgio André Fontes Azevedo comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para o candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição da pesquisa de dissertação intitulada “*Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos híbridos BxCyNz*”. Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o parecer “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Mestre em Física na forma da lei. E para constar, Danilo Wilson Lemos Menezes, Técnico em Assuntos Educacionais, redigiu a presente ata que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **30 de setembro de 2022**.

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo  
*Orientador – UFPB*

Sérgio Azevedo

Prof. Dr. Bertúlio de Lima Bernardo  
*Membro Interno – UFPB*

Bertúlio de Lima Bernardo

Prof. Dr. Thiago Brito Gonçalves Guerra  
*Membro Externo – UEPB*

THIAGO BRITO GONÇALVES GUERRA

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus por ter me dado saúde e equilíbrio para seguir na minha vida acadêmica nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Sérgio Azevedo, pelas orientações e aos ensinamentos, pela oportunidade de participar do Grupo Estrutura Eletrônica, pelo apoio e incentivo. Ao que serei sempre grato.

Aos meus colegas de grupo, em especial Susane Eterna, Jessé Medeiros e Allan Muniz, pelo apoio e suporte.

À toda a minha família, pela compressão e suporte prestado durante todo esse período, que ficaram na minha torcida até o final, em especial a minha companheira Alyne e minha filha Maria Laura, por toda compreensão nos momentos de dificuldades e por entenderem a minha ausência nos anos dedicados ao mestrado.

A todos meus amigos, em especial ao meu amigo Acson pela a troca de conhecimentos desde da graduação.

Aos professores do programa de pós-graduação em Física, pelas excelentes aulas.

À Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade do curso e estrutura fornecida.

À banca avaliadora pela atenção dedicada a essa dissertação.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho, realizamos um estudo *ab-initio* da estabilidade estrutural e da estrutura eletrônica de nanotubos  $B_xC_yN_z$  através do uso de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade implementados no SIESTA. O objetivo desse trabalho é investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos híbridos. E como sua quiralidade e diâmetro influenciam tais propriedades. E foram utilizadas duas configurações de ilha: a primeira ilha com um anel de nitreto de boro (BN) e a segunda com sete anéis de BN. Ambas as configurações de nanotubos, em *zigzag* e em *armchair*, apresentaram comportamentos semelhantes na análise de energia de formação em função do diâmetro do nanotubo. Percebemos um decréscimo dessa energia com o aumento do diâmetro, obedecendo a função  $aD^2$ , onde D é o diâmetro do nanotubo. Para a energia de *strain*, foi encontrado um decaimento que segue a lei de  $1/D^2$  em relação ao diâmetro, onde essa energia para os nanotubos *zigzag* e levemente menor comparado aos *armchair*, isso pode se dar pelo fato que nas estruturas *armchair* tem menos ligações paralelas ao crescimento do diâmetro, assim como menos ligações  $C - C$ . Encontramos que a presença dos anéis de BN pode interferir nas propriedades eletrônicas, uma vez que encontramos que alguns nanotubos metálicos se tornaram semicondutores para as estruturas com a primeira ilha, com exceção do nanotubo (6,0), porém, com a segunda ilha todos os nanotubos viram semicondutores.

**Palavras chave:** Nanotubos híbridos, Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Cálculos primeiros princípios.

## ABSTRACT

In this work, we perform an ab-initio study of the structural stability and electronic structure of  $B_xC_yN_z$  nanotubes using Density Functional Theory based calculations implemented in SIESTA. Namely, we aim to investigate hybrid nanotubes electronic and structural properties and how their chirality and diameter influence such properties. Two island configurations were used, the first island with one BN ring and the second with seven BN rings. The analysis of the formation energy as a function of diameter showed similar behavior for both zigzag and armchair structures having a decay with increasing diameter, which has the function  $aD^2$ , where  $D$  is the diameter of the tube. It was also analyzed that with the increase of the island, the formation energy increases, making the structures on the second island less stable. In the strain energy, a decay that follows the law of  $1/D^2$  concerning diameter was found, where this energy for zigzag nanotubes is slightly lower than armchair nanotubes. This may be because armchair structures have fewer bonds parallel to diameter growth and fewer  $C - C$  bonds. We found that the presence of the BN rings can interfere with the electronic properties since some metallic nanotubes became semiconductors for the structures on the first island, except for the nanotube (6,0), but with the second island, all nanotubes became semiconductors.

**keywords:** Hybrid Nanotubes, Density Functional Theory (DFT), First-principles calculations.

## LISTA DE FIGURAS

1	(a) Configuração do estado fundamental e (b) do estado excitado ou ativado do átomo de carbono. . . . .	16
2	Disposição dos orbitais nas diferentes hibridizações dos átomos de carbono: (a) linear ( $sp$ ), (b) trigonal plana ( $sp_2$ ) e (c) tetraédrica ( $sp^3$ ). . . . .	16
3	Representação dos orbitais $sp^3$ do carbono na estrutura do diamante. . . . .	17
4	Representação dos orbitais $sp^3$ do carbono na estrutura do diamante. . . . .	17
5	temos a estrutura do grafite que consiste em uma superposição de folhas de grafeno separadas por uma distância de $3,35 \text{ \AA}$ . . . . .	18
6	(a) Estrutura de rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas ( $a_1$ e $a_2$ são os vetores unitários da rede, e $\delta_i, i = 1, 2, 3$ , são os vetores entre vizinhos mais próximos); (b) Zona de Brillouin correspondente dado pelos os vetores da rede recíproca $b_1$ e $b_2$ . Os cones de Dirac estão localizados nos pontos $K$ e $K'$ . . . . .	19
7	Representação da estrutura de banda eletrônica do grafeno. A banda de condução e a banda de valência encontram-se no ponto de Dirac. A Figura também mostra uma dispersão linear em forma de cone. . . . .	20
8	Representação de uma folha de grafeno que ao ser enrolada formando um nanotubo. . . . .	21
9	Esquema de uma folha de grafeno bidimensional ilustrando os vetores de rede $a_1$ e $a_2$ , e o vetor quiral $Ch = na_1 + ma_2$ . . . . .	22
10	Neste diagrama observe que a maioria dos nanotubos apresenta um caráter semiconductor. . . . .	22
11	Nanotubos (a) <i>zigzag</i> , (b) <i>armchair</i> e (c), (d) e (e) quirais. . . . .	23
12	Representação do nitreto de boro hexagonal (h-BN). As esferas azuis e rosas correspondem aos átomos de nitrogênio e boro respectivamente. . . . .	24
13	Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos. . . . .	34
14	Representação do método do pseudopotencial. O potencial $V$ e o orbital $\phi$ de todos os elétrons e o pseudopotencial $V^{ps}$ e o pseudo-orbital $\phi^{ps}$ dentro de um raio de corte $r_c$ . . . . .	34
15	Representação para o nanotubo <i>zigzag</i> (7.0), na a) ilustração da primeira ilha de BN (3 átomos de boro e 3 átomos nitrogênio) e b) ilustração da segunda ilha de BN (12 átomos de boro e 12 átomos nitrogênio). . . . .	36
16	Representação dos nanotubos <i>zigzag</i> otimizado com a primeira ilha e suas circunferências. . . . .	38
17	Representação dos nanotubos <i>zigzag</i> otimizado com a segunda ilha e suas circunferências. . . . .	39

18	Representação dos nanotubos <i>armchair</i> otimizado com a primeira ilha e suas circunferências. . . . .	40
19	Representação dos nanotubos <i>armchair</i> otimizado com a segunda ilha e suas circunferências. . . . .	41
20	Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para a primeira ilha a) Configuração para as estruturas <i>zigzag</i> b) projeção da função da linha tendência <i>zigzag</i> c) Configuração para as estruturas <i>armchair</i> d) projeção da função da linha tendência <i>armchair</i> . . . . .	44
21	Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para segunda ilha a) Configuração para as estruturas <i>zigzag</i> , b) projeção da função da linha tendência <i>zigzag</i> , c) Configuração para as estruturas <i>armchair</i> e d) projeção da função da linha tendência <i>armchair</i> . . . . .	46
22	Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para primeira ilha que são as linhas vermelhas com círculos e segunda ilha que são as linhas pretas com os quadrado, em a) estrutura <i>zigzag</i> e b) estrutura <i>armchair</i> . . . . .	47
23	Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para primeira e segunda ilha, para os nanotubos <i>zigzag</i> e <i>armchair</i> . . . . .	48
24	Energia de <i>strain</i> em função do diâmetro do tubo para primeira ilha. a) Configuração para as estruturas <i>zigzag</i> , b) projeção da função da linha de tendência <i>zigzag</i> , c) Configuração as estruturas <i>armchair</i> e d) projeção da função da linha tendência <i>armchair</i> . . . . .	50
25	Energia de <i>strain</i> em função do diâmetro do tubo para segunda ilha. a) Configuração para as estruturas <i>zigzag</i> , b) projeção da função da linha tendência <i>zigzag</i> , c) Configuração para as estruturas <i>armchair</i> e d) projeção da função da linha tendência <i>armchair</i> . . . . .	51
26	Energia de <i>strain</i> em função do diâmetro do tubo. . . . .	52
27	Energia de <i>band gap</i> em função do diâmetro do tubo. O primeiro gráfico representa os nanotubos <i>zigzag</i> e o segundo, os <i>armchair</i> . As linhas vermelhas com pontos representam as estruturas que contém a primeira ilha de BN e as linhas pretas com quadrados representam as estruturas que contém a segunda ilha BN. . . . .	57
28	Relação do <i>gap</i> em função do diâmetro do nanotubo <i>zigzag</i> para primeira ilha. . . . .	58
29	Estrutura de bandas <i>zigzag</i> primeira ilha. . . . .	59
30	Relação do <i>gap</i> com o diâmetro do nanotubo <i>zigzag</i> para segunda ilha. . . . .	59
31	Estrutura de bandas <i>zigzag</i> segunda ilha. . . . .	60
32	Estrutura de bandas <i>armchair</i> com primeira ilha. . . . .	61
33	Estrutura de bandas <i>armchair</i> com segunda ilha. . . . .	61

## Lista de Tabelas

1	unidades atômicas . . . . .	27
2	Informações sobre os nanotubos <i>zigzag</i> correspondentes a primeira ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura. . . . .	38
3	Informações sobre os nanotubos otimizado <i>zigzag</i> correspondentes a segunda ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura. . . . .	39
4	Informações sobre os nanotubos <i>armchair</i> otimizado correspondentes a primeira ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura. . . . .	40
5	Informações sobre os nanotubos <i>armchair</i> otimizado correspondentes a segunda ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura. . . . .	41
6	Energias de formação $E_{form}$ referente às estruturas para os nanotubos com a primeira ilha. As primeira e segunda colunas mostram os dados das estruturas <i>zigzag</i> . As terceira e última coluna mostra os dados das estruturas <i>armchair</i> . Temos que tubo é representado por (n,m) e a energia de formação por $E_{form}$ . . . . .	42
7	Energias de formação $E_{form}$ referentes às estruturas para os nanotubos com a segunda ilha. As primeira e segunda colunas mostra os dados das estruturas <i>zigzag</i> . As terceira e última coluna mostram os dados das estruturas <i>armchair</i> . Temos que tubo é representado por (n,m) e a energia de formação por $E_{form}$ . . . . .	43
8	Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 20, onde em cada caso obedece à relação $aD^b$ . . . . .	44
9	Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 21, onde cada caso obedece à relação $aD^b$ . . . . .	46
10	Energias de <i>strain</i> $E_{strain}$ referente às estruturas para os nanotubos com a primeira ilha. . . . .	49
11	Energias de <i>strain</i> $E_{strain}$ referentes às estruturas para os nanotubos com a segunda ilha. . . . .	49
12	Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 24, onde cada caso obedece à relação $a/D^b$ . . . . .	50

13	Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 25, onde cada caso obedece a relação $a/D^b$ . . . . .	52
14	Comprimento médio da ligação ( $\bar{\alpha}$ ) e o desvio padrão correspondente ( $\sigma$ ), para as estruturas com a primeira ilha. Todas as unidades de distância em Å. Na primeira coluna temos o nanotubo e na segunda coluna temos o número total de ligações $N_{CC}$ . . . . .	54
15	Comprimento médio da ligação ( $\bar{\alpha}$ ) e o desvio padrão correspondente ( $\sigma$ ), para as estruturas com a primeira ilha. Todas as unidades de distância em Å. Na primeira coluna temos o nanotubo e na segunda coluna temos o número total de ligações $N_{CC}$ . . . . .	55
16	Energias de <i>gap</i> $E_g$ eV. As primeira, segunda e terceira colunas representam os nanotubos <i>zigzag</i> que, respectivamente, são os nanotubos descritos por (n,m), a energia de <i>gap</i> para os nanotubos com a primeira ilha e a energia de <i>gap</i> com a segunda ilha. As quarta, quinta e última colunas representam os nanotubos <i>armchair</i> , que respectivamente são, os nanotubos descritos por (n,m), a energia de <i>gap</i> para os nanotubos com a primeira ilha e a energia de <i>gap</i> para a segunda ilha. . . . .	56

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>I BREVE INTRODUÇÃO SOBRE AS PRINCIPAIS NANOESTRUTURAS</b>	<b>15</b>
1.1 Carbono . . . . .	15
1.2 Grafeno . . . . .	18
1.3 Nanotubo de carbono . . . . .	21
1.4 Nitreto de boro hexagonal (h-BN) . . . . .	24
1.5 Nanotubos $B_xC_yN_z$ . . . . .	25
<b>II METODOLOGIA EMPREGADA</b>	<b>26</b>
2.1 Sistema de muitos elétrons . . . . .	26
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	28
2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn . . . . .	28
2.4 As equações Kohn-Sham . . . . .	30
2.5 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	32
2.6 Pseudopotenciais . . . . .	33
2.7 Siesta . . . . .	35
<b>III RESULTADOS E CONCLUSÕES</b>	<b>36</b>
3.1 Motivação . . . . .	36
3.2 Nanotubos $B_xC_yN_z$ . . . . .	37
3.3 Estabilidade . . . . .	42
3.4 Energia de <i>strain</i> . . . . .	48
3.5 Distância das ligações . . . . .	53
3.6 Estrutura eletrônica . . . . .	56
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>64</b>

## INTRODUÇÃO

Desde a década de 50, vem crescendo o número de pesquisas com materiais nanométricos, os quais equivalem a bilionésima parte do metro ( $10^{-9}m$ ) [1]. Tais nanoestruturas estão sendo aplicadas em diferentes áreas, como tecnologia, biomedicina entre outras. Dentre esses materiais os que vem se destacando são os do elemento de carbono, pois, além de ter uma vasta versatilidade podem formar compostos de diferentes propriedades, entre os quais podemos citar: grafenos, nanotubos, fulerenos, diamante e grafite. As pesquisas com esses tipos de materiais têm mostrado que as suas propriedades são únicas e diferentes para cada tipo de material. Entretanto, neste trabalho investigaremos os nanotubos de carbono híbridos.

Em 1991 Iijima e Ichihashi foram os primeiros que obtiveram com sucesso esses nanotubos[2]. Com a sua descoberta, os nanotubos de carbono (CNTs) são um material de grande interesse devido às suas admiráveis propriedades estruturais, mecânicas e elétricas. Pode ser considerados um semicondutor ou metálico dependendo dos seus diâmetros e quiralidades [3]. Tais propriedades incentivam esforços relacionados à sua síntese e uma ampla investigação focadas em aplicações tecnológicas.

Acompanhado o sucesso da obtenção dos CNTs, surgiu a perspectiva de se obter nanotubos formados por outros elementos químicos. E baseado na semelhança estrutural entre nitreto de boro hexagonal e o grafeno, iniciou-se a investigação de nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) que foram sintetizados experimentalmente em 1995 [4]. Porém, apesar de terem estruturas semelhantes aos das estruturas de carbono, são semicondutores caracterizados por um *gap* de energia de 5,5 eV, que independe do diâmetros e quiralidade.

Além dos CNTs e BNNTs, uma possibilidade que surge é a inclusão de átomos de B (boro) e N (nitrogênio) na estrutura de C (carbono), levando à formação de nanotubos  $B_xC_yN_z$ , que foi sintetizado pela primeira vez em 1994 [5]. Espera-se que esses nanotubos tenham propriedades intermediárias, entre os CNTs e BNNTs. Trabalho teórico, onde é usado a teoria do funcional da densidade (DFT) mostra que a energia de *strain* diminui com o diâmetro desses tubos, indicando essa energia é inversamente proporcional ao diâmetro [6]. Outro estudo também utilizando DFT, mostra que as energias de formação aumentam linearmente com aumento do número de anéis de nitreto de boro (BN), independente da quiralidade do nanotubo, indicando que os nanotubos mais estáveis são aqueles que apresentam o maior número de ligações  $C - C$  e  $B - N$ . [7].

Neste trabalho, usaremos o Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms (SIESTA) [8], com o objetivo de investigar as propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos híbridos, e como sua quiralidade e diâmetro influenciam tais propriedades. Em nossos cálculos, usaremos dois tipos de configurações de ilhas, as quais são as que maximizam o número de ligações  $B - N$  e  $C - C$ . Tais geometrias poderão ser melhor visualizadas no capítulo de discussão e resultados. Mais especificamente na figura 15.

Essa dissertação está dividida em três partes. Na parte I daremos ênfase a um estudo mais detalhado das principais nanoestruturas conhecidas, tais como carbono, grafeno, nanotubos de

Carbono, Nitreto de Boro e nanotubos de  $B_xC_yN_z$ . Na parte II, será apresentado o método usado na simulação computacional pelo SIESTA. Na parte III apresentaremos os resultados obtidos para nanotubos com as duas configurações de ilhas de BN para os tubos *zigzag* e *armchair* com diferentes diâmetros.

## Parte I

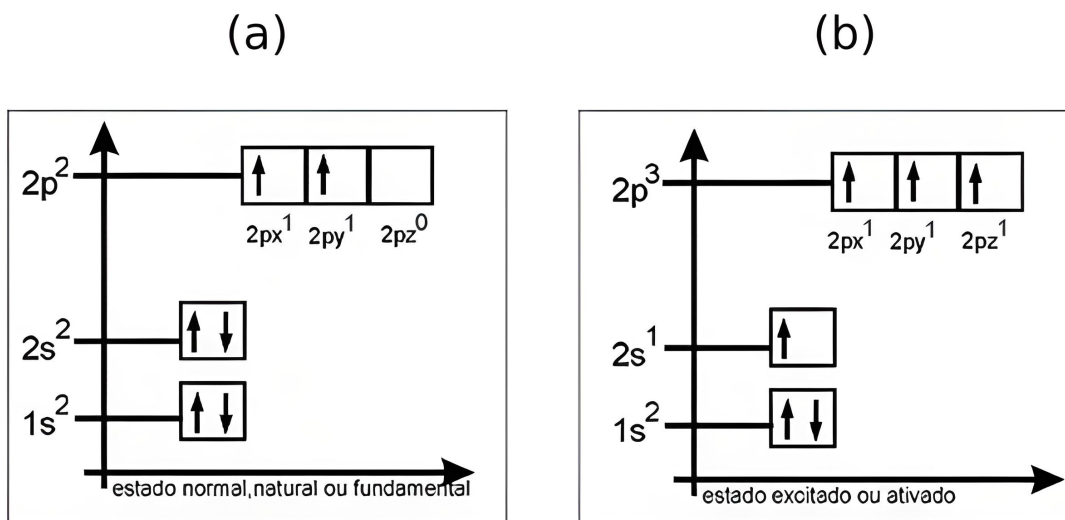
# BREVE INTRODUÇÃO SOBRE AS PRINCIPAIS NANOESTRUTURAS

## 1.1 Carbono

O carbono tem como símbolo C, faz parte da família IVA da tabela periódica, tem número atômico  $Z = 6$ , massa atômica  $12u$ , é um dos elementos mais abundantes nos seres vivos, e se destaca por sua versatilidade em formar uma ampla gama de compostos, tanto estruturalmente quanto em suas propriedades. A química do carbono é a mais complicada de todos os elementos, a maioria de seus compostos contém várias ligações carbono-carbono (C-C). Além das ligações simples, existem ligações duplas e triplas [9].

Por possuir um total de seis elétrons, sua distribuição eletrônica no estado fundamental é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , que pode ser vista na Figura 1 (a). Os dois elétrons do orbital  $1s^2$  são do caroço (elétrons da camada mais interna) e os quatro elétrons dos orbitais  $2s^2 2p^2$  são os elétrons de valência (elétrons da camada mais externa) [10]. Apenas dois elétrons ocupando o orbital  $2p$  estão disponíveis para formar ligações, a princípio, tornando o carbono bivalente. Entretanto, como a diferença de energia entre os orbitais  $2s$  e  $2p$  é pequena, outros tipos de hibridização dos compostos de carbonos são possíveis, quando um átomo de carbono interage com outros átomos de carbono próximos, pois a energia total necessária para criar essas ligações é menor que de um átomo de carbono isolado [11]. A Figura 1 (b) mostra como se inicia o processo de hibridização quando um dos elétrons do orbital  $2s$  é promovido ao orbital  $2p$ , colocando o átomo de carbono em estado excitado.

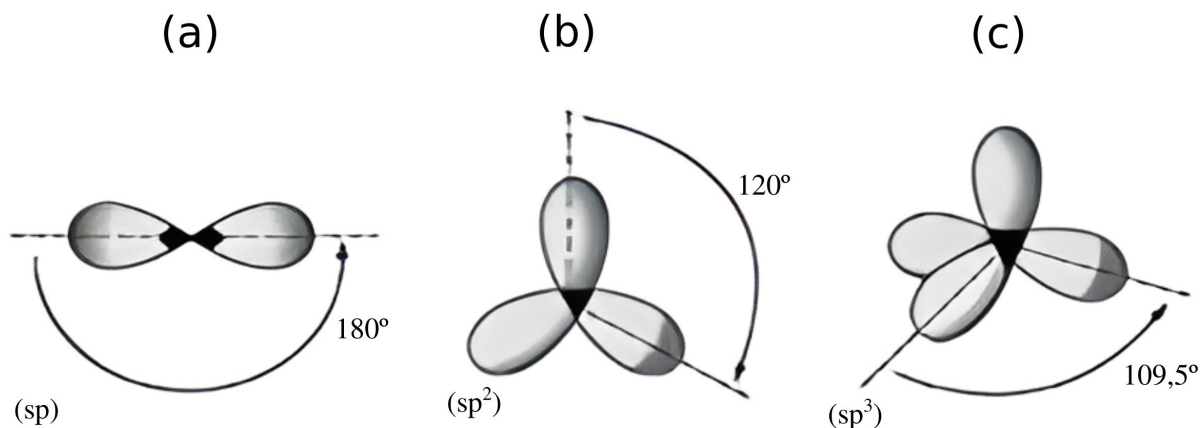
Figura 1: (a) Configuração do estado fundamental e (b) do estado excitado ou ativado do átomo de carbono.



Fonte: Retirada da referência [11]

Na Figura 2, é mostrado as possíveis hibridizações e o número de orbitais envolvidos em cada processo, que temos linear ( $sp$ ), trigonal ( $sp^2$ ) e tetraédrica  $sp^3$ .

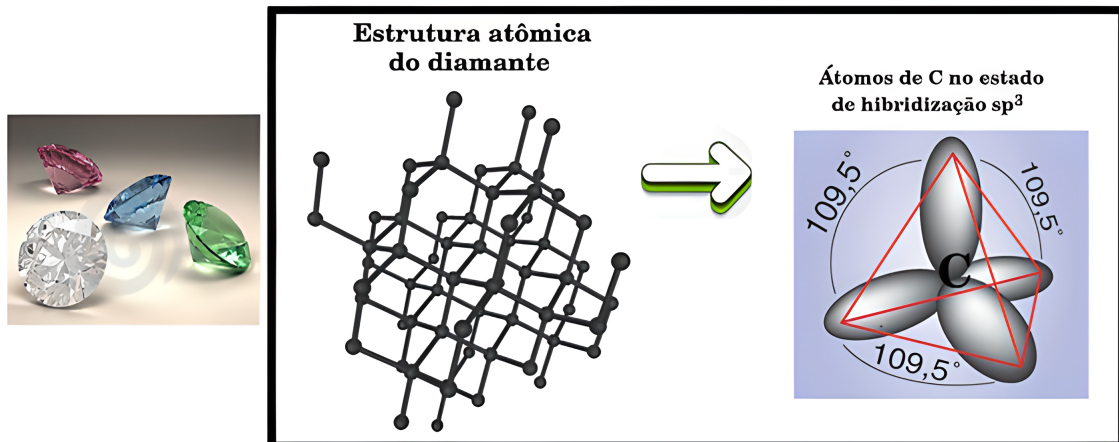
Figura 2: Disposição dos orbitais nas diferentes hibridizações dos átomos de carbono: (a) linear ( $sp$ ), (b) trigonal plana ( $sp_2$ ) e (c) tetraédrica ( $sp^3$ ).



Fonte: Retirada da referência [12]

A hibridização  $sp^3$  fornece uma explicação para ligações de moléculas tetraédricas. Cada átomo de carbono por exemplo em um diamante, está covalentemente ligado aos outros quatro, que estão localizados nos vértices de um tetraedro regular ilustrado na Figura 3. Como resultado, podemos atribuir uma hibridização  $sp^3$  a cada átomo de carbono [13].

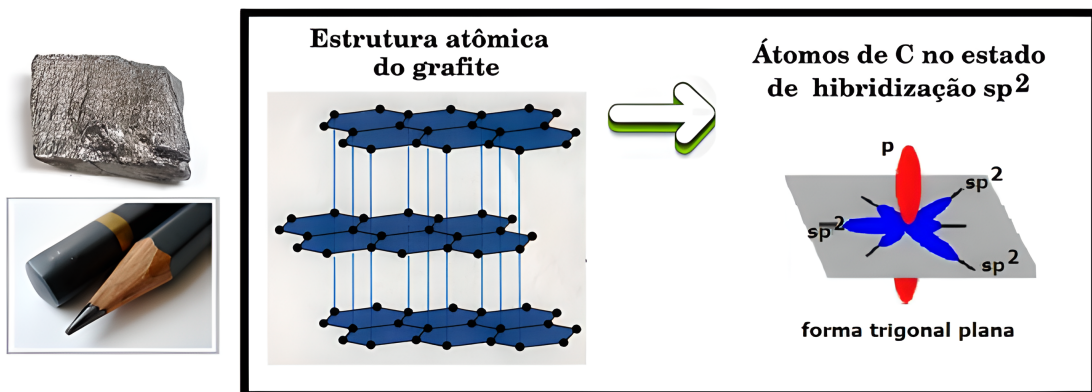
Figura 3: Representação dos orbitais  $sp^3$  do carbono na estrutura do diamante.



Fonte: Retirada da referência [13]

No grafite os átomos de carbono estão dispostos em camadas hexagonais de grafeno [14]. Neste caso, cada átomo de carbono é hibridizado  $sp^2$ , resultando em três ligações tipo I no plano e ligações tipo II com os elétrons distribuídos na superfície do grafeno como ilustrado na Figura 4. A forma mais estável de carbono é o grafite, que se encontra na ponta do lápis que é um sólido macio e bom condutor de calor e eletricidade.

Figura 4: Representação dos orbitais  $sp^2$  do carbono na estrutura do grafite.



Fonte: Retirada da referência [13]

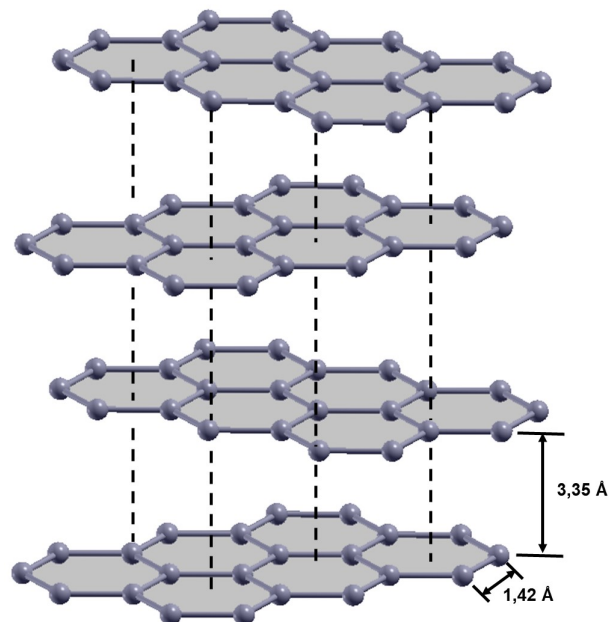
Apesar de ter a mesma natureza do grafite, a hibridização de átomos de carbono em nanotubos (CNT) não é um  $sp^2$  "puro", pois as direções orbitais sofrem efeitos de curvatura de superfície. Como consequência, teremos um padrão de hibridização  $sp^{2+\zeta}$ , resultando em novas propriedades mecânicas e elétricas [15].

## 1.2 Grafeno

O grafeno é um dos alotrópicos do carbono, com hibridização  $sp^2$ , mais estudado na física moderna. Apresenta características bastantes distintas como estabilidade em duas dimensões, sendo um material de um átomo de espessura e sua condutividade obedece uma equação que não é usual para esse tipo de estrutura. A sua descoberta foi feita em 2004 pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov da universidade de Manchester, o procedimento utilizado pelos pesquisadores para obtenção do grafeno foi a esfoliação mecânica do grafite, que foi possível devido à interação de Van der Waals que é relativamente fraca entre as camadas [16]. Em 2010, os pesquisadores receberam o prêmio Nobel de física pela a descoberta do grafeno.

A estrutura do grafeno é uma camada de grafite isolada, como pode ser visto na Figura 5. Cada átomo de carbono forma duas ligações simples e uma ligação tripla com seus três vizinhos. Os planos vizinhos estão dispostos de tal forma que um átomo do primeiro plano é encontrado no centro hexagonal do segundo plano. A distância mínima entre dois átomos em um grafeno é 1,42 Å, enquanto a distância mínima entre dois planos adjacentes no grafite é 3,35 Å. Esses planos interagem via forças de Van der Waals, que são muito fracas, explicando o porquê dessas camadas deslizarem uma sobre a outra quando uma força externa é aplicada.

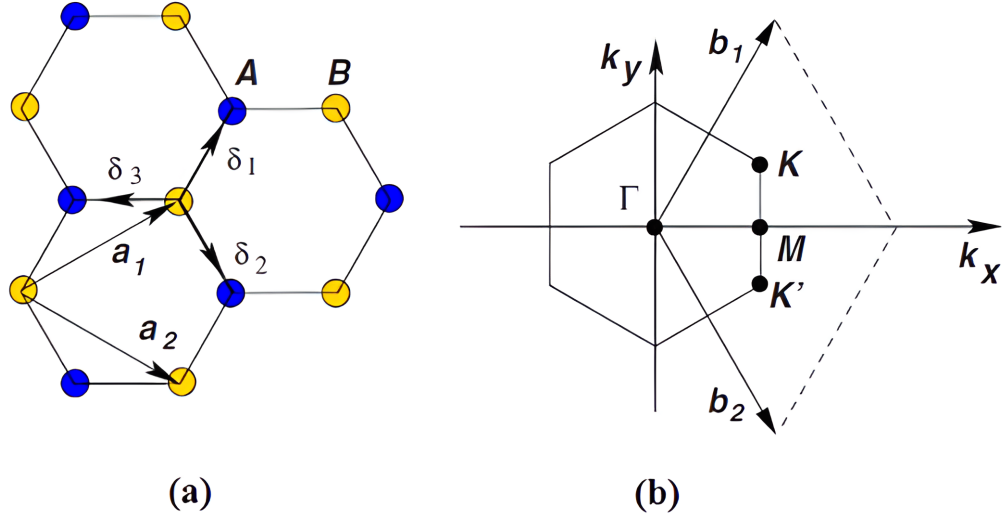
Figura 5: temos a estrutura do grafite que consiste em uma superposição de folhas de grafeno separadas por uma distância de 3,35 Å .



**Fonte:** Próprio autor.

A estrutura do grafeno pode ser descrita por uma rede de Bravais triangular bidimensional com uma base de dois átomos por unidade celular (um átomo de carbono no sítio A e outro no sítio B, conforme representação na Figura 6 (a)).

Figura 6: (a) Estrutura de rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas ( $a_1$  e  $a_2$  são os vetores unitários da rede, e  $\delta_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , são os vetores entre vizinhos mais próximos); (b) Zona de Brillouin correspondente dado pelos os vetores da rede recíproca  $b_1$  e  $b_2$ . Os cones de Dirac estão localizados nos pontos  $K$  e  $K'$ .



**Fonte:** Retirada da referência [17].

Os vetores dos átomos da base, ou vetores de rede  $a_1$  e  $a_2$ , podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

$$a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad (1)$$

$$a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (2)$$

Onde  $a \approx 1,42 \text{ \AA}$  é a distância entre átomos de carbono vizinhos e  $|a_1| = |a_2| = 2,46 \text{ \AA}$  que é o parâmetro de rede da folha do grafeno [17]. Sua respectiva zona de Brillouin é definida, então, pelos vetores da rede recíproca  $b_1$  e  $b_2$  dados por:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad (3)$$

$$b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}). \quad (4)$$

E temos que  $|b_1| = |b_2| = 4\pi/3a$  é o parâmetro de rede da folha de grafeno no espaço recíproco.

A primeira zona de Brillouin (BZ), também conhecida como zona de Brillouin irredutível, é vista na Figura 6 (b) e possui diversos pontos especiais importantes, relacionados a certas simetrias intrínsecas do sistema. Os pontos  $K$  e  $K'$  nos cantos da zona de Brillouin (BZ) do grafeno são chamados de "pontos de Dirac". Suas posições no espaço dos momentos são dadas por:

$$K = \left( \frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \right), \quad (5)$$

$$K' = \left( \frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \right). \quad (6)$$

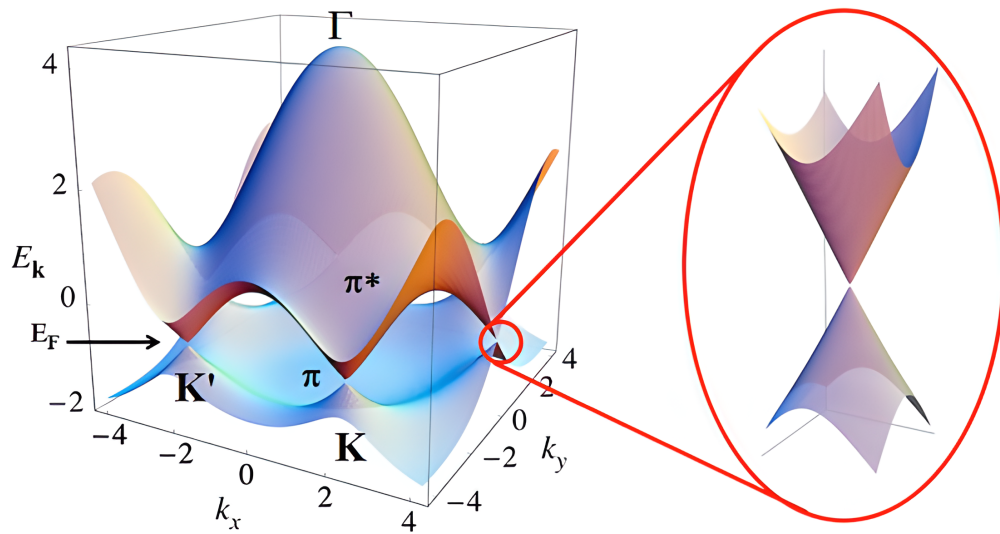
De acordo com a Figura 6 (a), os três vizinhos mais próximos no espaço real são determinados por:

$$\delta_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}); \quad \delta_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}); \quad \delta_3 = -a(1, 0). \quad (7)$$

A estrutura atômica do grafeno resulta em um *gap* eletrônico de valor zero, onde as bandas de condução e valência se encontram no ponto de Dirac em forma de cone Figura 7.

Os portadores de carga próximos aos pontos de Dirac não têm massa e são conhecidos como Férmions de Dirac e têm velocidade em torno de  $\sim 1, 10^6 m/s$ . A estrutura de banda de energia do grafeno com os respectivos vizinhos mais próximos é representada na Figura 7.

Figura 7: Representação da estrutura de banda eletrônica do grafeno. A banda de condução e a banda de valência encontram-se no ponto de Dirac. A Figura também mostra uma dispersão linear em forma de cone.



Fonte: Retirada da referência [17]

Como os átomos de carbono que formam uma folha de grafeno têm seus orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  em hibridização  $sp^2$  formando ligações  $\sigma$  no plano da folha. O orbital  $p_z$  não hibridizado se superpõe com os orbitais  $p_z$  dos três átomos vizinhos, formando-se uma banda de orbitais ocupados  $\pi$  conhecida como banda de valência, assim como uma banda de orbitais vazios  $\pi^*$ .

Fazendo o grafeno a substância mais forte já medida, sendo um bom condutor de eletricidade e um dos materiais mais condutores de calor conhecidos. Além disso, é fino o suficiente para ser visto apenas sob um microscópio e é tão flexível que pode ser dobrado e enrolado como

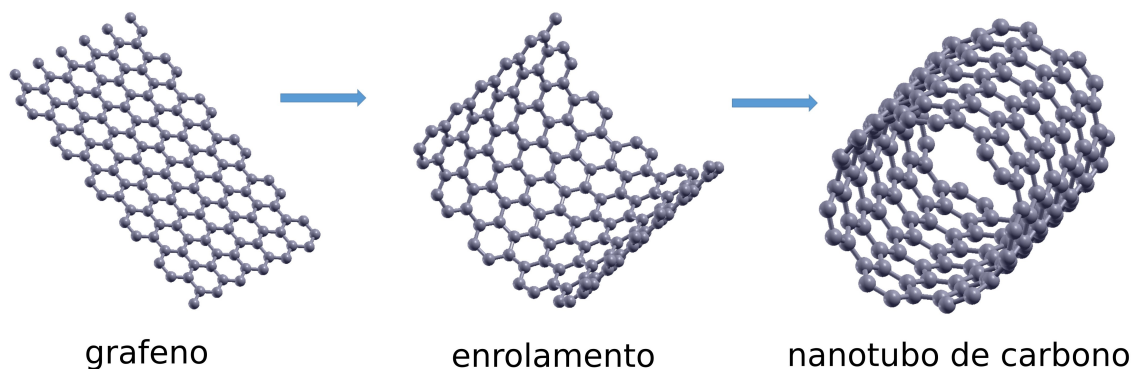
um papel. É o material do futuro que pode revolucionar a tecnologia de formas que ainda não podemos imaginar.

### 1.3 Nanotubo de carbono

Outro composto do carbono é o CNT, sendo uma camada de um átomo de espessura de carbono arranjado em uma rede hexagonal (ligações C-C hibridizadas em  $sp^2$ ), enrolada entre si, como pode ser observada na Figura 8. Essa camada pode ser descrita como uma lâmina de grafeno, uma unidade estrutural fundamental de grafite. Os pesquisadores Iijima e Ichihashi [2] foram os primeiros a sintetizar nanotubo de carbono em 1991 utilizando o método de descarga por arco que consiste em aplicar uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite.

Mesmo as ligações dos CNT sendo do tipo  $sp^2$ , iguais do grafeno, a curvatura do tubo causa confinamento quântico e uma rehibridização, em que o orbital está mais distante do tubo. Como resultado, os nanotubos são mecanicamente mais fortes, eletricamente e termicamente mais condutores e quimicamente e biologicamente mais ativos do que o grafite [2].

Figura 8: Representação de uma folha de grafeno que ao ser enrolada formando um nanotubo.

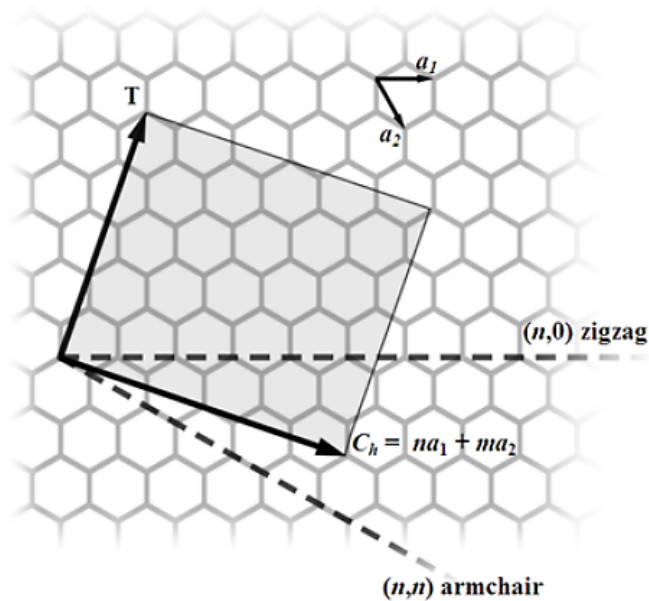


Fonte: Próprio autor

Os nanotubos são divididos em duas categorias: nanotubos de parede única (MWNT, do inglês *multi-walled nanotubes*), e nanotubos de paredes múltiplas - MWCNT (*Multi-Walled Carbon NanoTubes*), contendo uma arrumação de 2 ou mais tubos em seu centro [18].

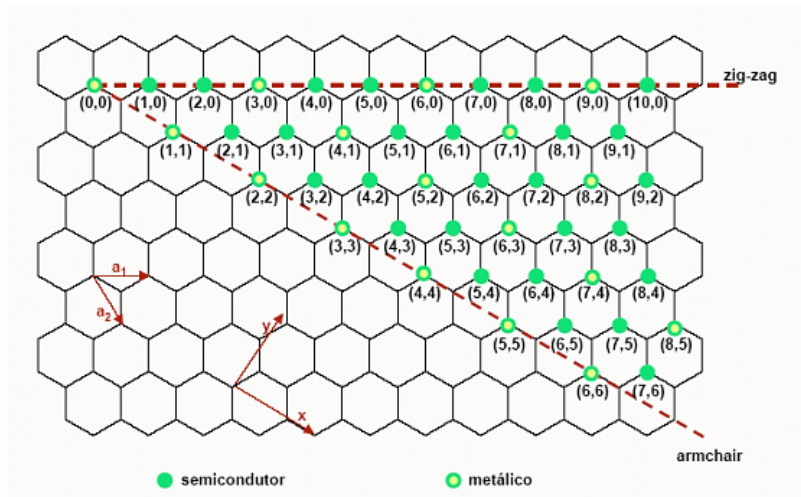
As estruturas atômicas dos nanotubos tem um impacto significativo em suas propriedades da forma como uma folha de grafeno é enrolada, produzindo estruturas com uma variedade de propriedades físicas [19]. Suas propriedades são caracterizadas pela sua quiralidade definida por um vetor quiral  $Ch$ , que é escrito em termos de um conjunto de dois números inteiros  $(n, m)$ , ilustrado na figura 9, que está relacionada ao ângulo entre a rede hexagonal e o eixo central do nanotubo, dado pelo conjunto dos vetores  $a_1$  e  $a_2$ , que por consequência define o diâmetro e suas propriedade eletrônica, conforme ilustrado na figura 10, onde temos os círculos aberto nanotubos metálico e o círculos fechado semicondutor, para os nanotubos *zigzag*, eles são metálico quando os valores de  $n$  são múltiplos de 3, os nanotubos *armchair* são todos semicondutor independente dos valores de  $n$  e  $m$ .

Figura 9: Esquema de uma folha de grafeno bidimensional ilustrando os vetores de rede  $a_1$  e  $a_2$ , e o vetor quiral  $Ch = na_1 + ma_2$ .



Fonte: Retirada da referência [20].

Figura 10: Neste diagrama observe que a maioria dos nanotubos apresenta um caráter semicondutor.

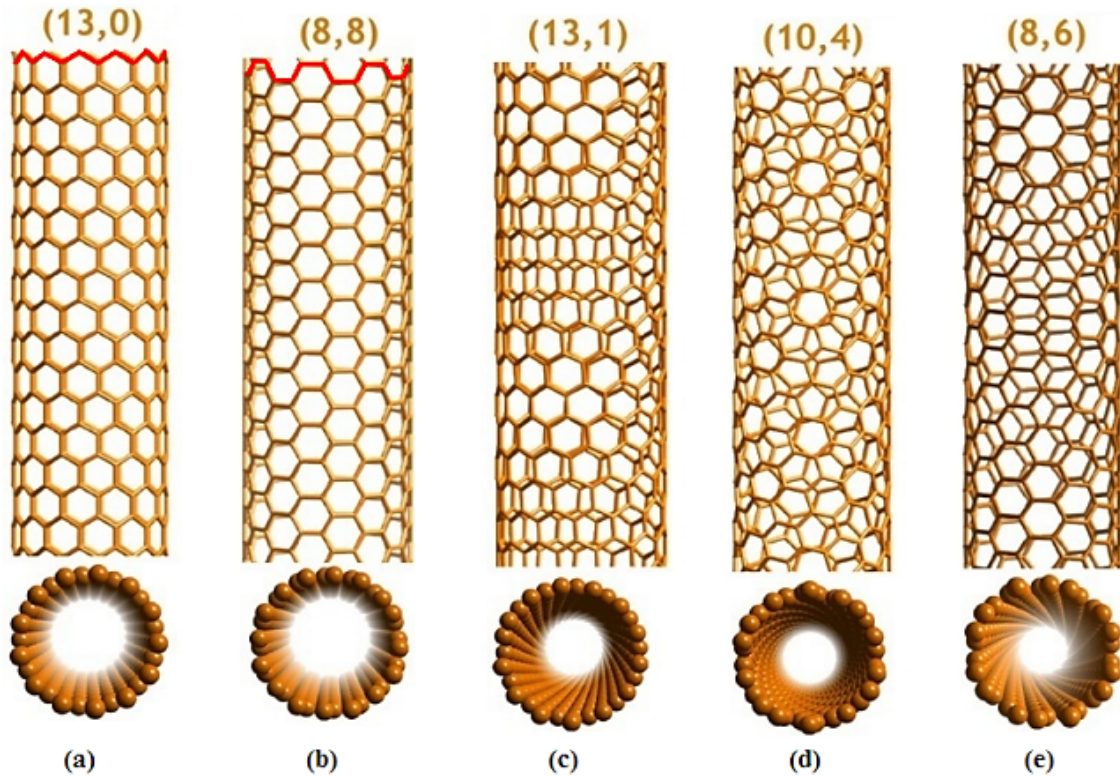


Fonte: Retirada da referência [3].

A quiralidade do nanotubo é definido usualmente por dois números inteiros  $(n, m)$ , se nos nanotubos os valores de  $n$  e  $m$  diferem e o valor de  $m$  for zero, os nanotubos são chamados de nanotubos *zigzag*, como ilustrado na Figura 11 (a). Se um certo nanotubo tiver valores de  $n$  e  $m$  iguais, conforme ilustrado na Figura 11 (b), será definido como *armchair*. Para outros valores quaisquer de  $n$  e  $m$ , será chamado como quiral (*chiral*); um exemplo é mostrado na Figura 11

(c), (d) e (e).

Figura 11: Nanotubos (a) *zigzag*, (b) *armchair* e (c), (d) e (e) quirais.



Fonte: Retirada da referência [7].

O nanotubo pode então ser construído envolvendo uma folha de grafeno de tal maneira que os dois pontos extremos do vetor  $Ch$  se encontrem, ou seja, o ponto  $(n, m)$  encontra o ponto  $(0,0)$ . Este tubo é designado como  $(n, m)$  com um diâmetro dado por:

$$D = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a(n^2 + nm + m^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi}. \quad (8)$$

As propriedades elétricas dos nanotubos de carbono de parede única são altamente dependentes de seu diâmetro e quiralidade. Os nanotubos zigzagues são metálicos ou semicondutores com *gap* entre 0 e 1 eV, dependendo do diâmetro, Porém os *armchairs* são sempre metálicos, independente do diâmetro [21].

## 1.4 Nitreto de boro hexagonal (h-BN)

O nitreto de boro é um composto químico binário, formado por átomos de boro e nitrogênio, que apresenta fórmula molecular BN. Possui algumas estruturas cristalinas bem semelhantes às formas alotrópicas do carbono, uma delas é o nitreto de boro hexagonal (h-BN). Nessa estrutura os átomos estão em igual quantidade, ocupando vértices de hexágonos como ilustrado na Figura 12. O BN não pode ser encontrado natureza, portanto, precisa ser sintetizado [22].

Figura 12: Representação do nitreto de boro hexagonal (h-BN). As esferas azuis e rosas correspondem aos átomos de nitrogênio e boro respectivamente.



**Fonte:** Próprio autor.

Essa estrutura é similar à do grafeno. Logo, pode ser chamado de grafeno branco, por possuir a mesma hibridização  $sp^2$  e ter a mesma forma estrutural. Assim como os nanotubos de carbono, surgem os nanotubos de nitreto de boro, que podem ser visualizados como o enrolamento da folha de h-BN. A quiralidade e o diâmetro dos tubos de BN são univocamente especificados pelo vetor  $C_h = na_1 + ma_2$ , com os dois pontos extremos conectados, onde  $a_1, a_2$  são os vetores unitários da folha h-BN. Conforme visto na seção 1.3. O diâmetro do tubo é definido por  $D = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a(n^2 + nm + m^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi}$ , onde  $a = 1,42 \text{ \AA}$  é a distância entre boro e nitrogênio.

Porém, diferente dos seus pares de carbono, têm um *gap* de energia aproximadamente constante com valor  $\sim 5,5 eV$  que é independente do raio e da quiralidade tornando unicamente um semicondutor [23], fazendo que essa estrutura seja energeticamente mais estáveis, sendo uma alternativa aos nanotubos de carbono onde suas propriedades mecânicas sejam as desejadas.

## 1.5 Nanotubos $B_xC_yN_z$

Desde a descoberta dos nanotubos de carbonos, a investigação de outros compostos, como os de nitreto de boro, tem sido motivada. Isso possibilitou a inclusão de átomos de B e N nas estruturas dos nanotubos, devido às semelhanças encontradas nas suas estruturas e pela facilidade de doparem materiais de carbono. O carbono possui quatro elétrons na sua camada de valência, enquanto o nitrogênio possui cinco elétrons e o boro possui três elétrons. Ou seja, o nitrogênio possui um elétron a mais e o boro um elétron a menos do que o carbono nas suas camadas de valência. Isso faz com que o nitrogênio seja um dopante tipo  $n$  (quando aumenta a concentração de elétrons) e que o boro seja um dopante tipo  $p$  (quando a concentração de buracos aumenta).

Temos também que os nanotubos de carbono apresentam um caráter semicondutor ou metálico e os nanotubos de BN são semicondutores, independentemente da sua quiralidade e do diâmetro. Sendo assim, esperasse que os nanotubos  $B_xC_yN_z$  apresentem propriedades mecânicas e eletrônicas intermediárias entre os nanotubos de carbono e os de nitreto de boro. Portanto, abre a possibilidade de produzir materiais com propriedades eletrônicas ajustáveis [24].

Os nanotubos  $B_xC_yN_z$  foram sintetizados pela primeira vez em 1994 [5]. Estudos teóricos revelaram que as propriedades elétricas destes nanotubos podem ser controladas simplesmente alterando suas composições e configurações atômicas, permitindo que eles passem de metal a semicondutor [25].

E estudos utilizando cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), mostraram que suas propriedades eletrônicas dependem da distribuição do dopante (acrécimo de BN) na estrutura. Entretanto, as energias de formação para os nanotubos aumentam linearmente com o aumento do número de BN, independente da quiralidade e do diâmetro dos nanotubos, fazendo com que eles sejam menos estáveis [6].

## Parte II

### METODOLOGIA EMPREGADA

Na mecânica quântica, sistemas com um pequeno número de partículas interagentes como no átomo de hidrogênio, são descritos exatamente pela equação de Schrödinger. Entretanto, surge um problema quando temos sistemas de muitos átomos, pois é improvável encontrar uma solução exata para a equação de Schrödinger para esses sistemas, tendo uma necessidade de criar métodos que nos mostrem resultados aproximados dessa equação.

Dentro desses métodos temos o *ab-initio* (ou método de primeiros princípios) que visa obter soluções aproximadas da equação de Schrödinger para muitos corpos a partir das posições dos átomos e interações fundamentais entre eles, descrevendo o comportamento de núcleos e elétrons em um material sólido. Esse método é fundamentado nas aproximações de Born-Oppenheimer e na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). E devido à modelagem computacional pode-se utilizar esse método implementando no código SIESTA para simular a realidade física de átomos e moléculas e usar os resultados para comparar e/ou complementar as informações obtidas com dados experimentais. Nos próximos tópicos vamos apresentar a necessidade para implementação desse método a partir de um sistema de muitos corpos.

#### 2.1 Sistema de muitos elétrons

Todas as informações possíveis que se pode obter num sistema de muitos elétrons estão contida na função de onda, dada pela solução da equação de Schrödinger. Então, podemos obter propriedades dos átomos, moléculas e sólidos determinando essa equação, que na sua forma independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\phi = E\phi, \quad (9)$$

o  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano,  $\phi(r, R)$  é a função de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, denotados por  $r$  e  $R$ , respectivamente.

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema apresenta a seguinte forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (10)$$

e temos que  $\hat{T}_n$  é a energia cinética dos  $M$  núcleos do sistema, representada por:

$$\hat{T}_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2, \quad (11)$$

lembrando que

$$\nabla_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2}, \quad (12)$$

o termo  $\hat{T}_e$  é a energia cinética dos N elétrons dada por:

$$\hat{T}_e = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (13)$$

$\hat{V}_{ne}$  representa a energia de repulsão elétron-núcleo, dada por:

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|}, \quad (14)$$

sendo  $R_{\alpha}$  e  $r_j$  a representação dos raios nucleares e dos raios eletrônicos, respectivamente. Temos também que o  $\hat{V}_{ee}$  é a representação da energia de repulsão elétron-elétron, dado por:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (15)$$

E por fim, temos que  $\hat{V}_{nn}$  que é a energia de repulsão núcleo-núcleo, sendo dada por:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}. \quad (16)$$

Os valores da unidade atômica da Tabela 1, foram utilizadas para simplificar os cálculos.

Tabela 1: unidades atômicas

Quantidade	Unidade Atômica	valor no SI	Símbolo
massa	massa do elétron	$9,1094 \times 10^{-31}$ kg	$m_e$
carga	carga do elétron	$1,6022 \times 10^{-19}$ C	$e$
constante de Plack reduzida	constante de planck/ 2	$1,0546 \times 10^{-34}$ J s	$\hbar$
comprimento	$4\pi\epsilon_0\hbar/m_e e^2$	$5,2918 \times 10^{-11}$ m	$a_0$ (bohr)
energia	$\hbar^2/m_e e_0^2$	$4,3597 \times 10^{-18}$ J	$E_h$ (hartree)

A resolução da equação de Schrödinger para o hamiltoniano desse sistema apresenta um nível muito complexo. Assim, temos que impor aproximações que viabilizem a resolução para este tipo de sistema. Uma aproximação importante é a de Born-Oppenheimer, que será descrita a seguir.

## 2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [26] é usada para a simplificação da equação de Schrödinger para um sistema que envolve muitos corpos. Essa aproximação é baseada no fato de que o núcleo dos átomos tem uma massa bem maior do que a massa dos elétrons. Sendo assim, a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos núcleos. portanto, podemos considerar que o movimento eletrônico ocorre com o núcleo fixo.

Sabendo que os elétrons são responsáveis pela energia cinética do sistema e que estão sujeitos à energia potencial de interação elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos, podemos simplificar o hamiltoniano da eq. 10 por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}, \quad (17)$$

pois  $\hat{T}_n = 0$  devido à aproximação, e  $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$  que dependera da distância núcleo-núcleo que estamos considerando fixa.

Depois dessas considerações, o hamiltoniano pode ser escrito como:

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_j|} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \phi = E \phi. \quad (18)$$

Lembrando que o termo  $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$  já está subtraído da energia total  $E$ .

Agora, temos um sistema formado por um hamiltoniano que tem elétrons interagindo uns com o outros em função de um potencial externo ( $\hat{V}_{ne}$ ), fazendo com que permita escrever a função de onda como um produto entre dois termos, o do núcleo  $\Psi^n$ , e o dos elétrons  $\Psi^e$ , sendo:

$$\phi = \Psi^n \Psi^e. \quad (19)$$

Assim, a energia vai ser dada por:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i \hat{V}_{ne} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (20)$$

O problema ainda se torna difícil para encontrar soluções e métodos computacionais estão sendo usados para torná-lo tratável. Um desses métodos é o da teoria do funcional da densidade (DFT), que está sendo empregado no programa SIESTA, onde a grandeza fundamental deixa de ser a função de onda e passa a ser a de densidade eletrônica do sistema.

O estabelecimento formal da DFT ocorreu em 1964 por meio de dois teoremas, devidos a Hohenberg e Kohn, descritos a seguir.

## 2.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn

Kohn e Sham, em 1964, estabeleceram dois teoremas que consolidaram formalmente a DFT [27].

O primeiro teorema afirma que: A densidade de carga  $n(r)$  do estado fundamental (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes num dado potencial externo  $v(r)$ , determina esse potencial univocamente.

Para comprovar esse teorema, teremos que supor o contrário. Vamos afirmar que dois potenciais externos diferentes  $v_1(r)$  e  $v_2(r)$  resultam na mesma densidade  $n(r)$  para o estado fundamental. Assim, teremos dois hamiltonianos distintos para ambos os potenciais:  $\hat{H}_1$  para o potencial  $v_1(r)$  e  $\hat{H}_2$  para o potencial  $v_2(r)$ . Associados a eles, temos também duas funções de onda  $\psi_1$  e  $\psi_2$ . Nosso hamiltoniano vai ser  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}$ , temos que  $\hat{T}$  é a energia cinética,  $\hat{U}$  é a energia interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{ext}$  é a energia potencial. Assim, vamos ter que:

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext} | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle. \quad (21)$$

Também temos que a densidade eletrônica é dado por:

$$n(r) = \langle \Psi | \sum_{i=1}^n \delta(r - r_i) | \Psi \rangle, \quad (22)$$

fazendo com que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext} | \Psi_1 \rangle &= \sum_{k=1}^N \int dr_i \dots \int dr_n \Psi_1(r_1 \dots r_n) v_1 \Psi_1^*(r_1 \dots r_n), \\ \langle \Psi_1 | \hat{V}_{ext} | \Psi_1 \rangle &= \int n(r) v_1(r) dr. \end{aligned} \quad (23)$$

Logo,

$$E_1 = \langle \Psi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_1 \rangle + \int n(r) v_1(r) dr. \quad (24)$$

Para o meu segundo potencial  $v_2(r)$ , temos:

$$E_2 = \langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle + \int n(r) v_2(r) dr, \quad (25)$$

$$\langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle = E_2 - \int n(r) v_2(r) dr. \quad (26)$$

Considerando estados não degenerados, pelo princípio variacional vamos ter:

$$\langle \Psi_2 | \hat{H}_2 | \Psi_2 \rangle = E_2. \quad (27)$$

Porém, se

$$\langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle > E_1, \quad (28)$$

poderemos escrever a eq 28, como:

$$\langle \Psi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_2 \rangle + \int n(r) v_1(r) dr > E_1. \quad (29)$$

Substituindo a eq. 26 na eq. 29, e a organizado, vamos ter:

$$E_1 < \langle \Psi_2 | \hat{H}_1 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int (v_1(r) - v_2(r))n(r)dr. \quad (30)$$

E similarmente

$$E_2 < \langle \Psi_1 | \hat{H}_2 | \Psi_1 \rangle = E_1 + \int (v_2(r) - v_1(r))n(r)dr. \quad (31)$$

Somando-se as eqs. 30 e 31, vamos obter:

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \quad (32)$$

Com isso, temos uma inconsistência. Verificamos que não deve ser possível ter um segundo potencial que resulte na mesma densidade  $n(r)$ . Pois, se duas funções de onda dão origem a uma mesma densidade eletrônica, elas são obrigatoriamente iguais ( $\Psi_1 = \Psi_2$ ), fazendo com que exista uma equivalência única entre a densidade  $n(r)$  do estado fundamental com o potencial externo  $V_{ext}(r)$ .

O segundo teorema diz que: A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica correta.

Então, qualquer densidade diferente,  $n(r) \neq n_0(r)$ , acarretará a uma energia  $E[n(r)]$  maior do que a energia do estado fundamental. Assim  $E[n(r)] > E_0[n(r)]$  faz com que esse problema seja resolvido por minimização, ao encontrar a densidade para qual temos energia mínima, encontra-se a densidade do estado fundamental.

## 2.4 As equações Kohn-Sham

Basicamente as equações de Kohn-Sham [27] podem ser dadas por um sistema fictício, composto por partículas não interagentes, de tal forma que a densidade eletrônica seja criada do mesmo sistema real de partículas interagentes e cada elétron se move em algum potencial efetivo médio  $v_{eff}$  o qual é gerado pelos outros elétrons e os núcleos.

Esse potencial efetivo  $v_{eff}$  é obtido através de um método autoconsistente, já que a função de onda para cada elétron é incluída no potencial efetivo de todos os elétrons. Esses elétrons são considerados como elétrons efetivos com mesma densidade total e que se movem como partículas independentes. Portanto, a equação de Schrödinger que determina as autofunções dos elétrons efetivos é, de forma geral, dada por:

$$\hat{H}_{HK}\Psi_i(r) = \left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right]\Psi_i(r) = \varepsilon\Psi_i(r). \quad (33)$$

Temos que as funções  $\Psi_i$  são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo  $v_{eff}$  é dado por:

$$v_{eff}(r) = v(r) \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r), \quad (34)$$

onde  $\Psi_i$  na eq. 33 é obtida por meio da densidade:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2. \quad (35)$$

Nessa teoria, podemos escrever a energia total do sistema como:

$$E[n] = T[n] + U[n] + V[n], \quad (36)$$

em que  $T[n]$  representa a energia cinética,  $U[n]$  o potencial de interação elétron-elétron e  $V[n]$  o potencial elétron-núcleo.

Assim, a energia total do estado fundamental é dada por:

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)v(r)dr. \quad (37)$$

Para a aproximação kohn-Shan o termo  $T[n]$  se divide em dois termos um  $T_S[n]$  que corresponde à energia cinética de um gás não interagente e  $E_{xc}[n]$ , onde teremos:

$$E[n] = T_S + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)v(r)dr + E_{xc}[n]. \quad (38)$$

Isolando  $v(r)$  da eq. 34 e aplicando na eq. 38, vamos ter:

$$\begin{aligned} E[n] = T_S[n] - \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int n(r)v_{eff}(r)dr - \int n(r)v_{xc}(r)dr \\ + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n]. \end{aligned} \quad (39)$$

Observamos a eq. 33 e notamos que:

$$\sum_i \varepsilon_i = T_S[n] + \int n(r)v_{eff}(r)dr. \quad (40)$$

Com isso, a energia final do estado fundamental na aproximação de Kohn-Shan vai ser:

$$E[n] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int n(r)v_{eff}(r)dr + E_{xc}[n]. \quad (41)$$

Assim, vamos ter que  $v_{xc}(r)$  é o potencial de troca e correlação, que tem sua definição sendo a derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)}. \quad (42)$$

Então, se conseguirmos encontrar todos os possíveis valores de energia para certo potencial, o potencial de menor valor seria a energia do estado fundamental.

Agora, ficamos com o problema da energia de troca e correlação, no qual o funcional  $v_{xc}$ , não possui uma forma exata conhecida e também não conhecemos  $E_{xc}[n]$ . Caso contrario,

teríamos a solução exata do problema de muitos corpos. Portanto, é necessário então fazermos aproximações para esse termo, onde a mais conhecida é a aproximação da densidade local, também chamada de LDA (do inglês *Local Density Approximation*).

## 2.5 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade

A aproximação mais típica para a função  $E_{xc}[n]$  de correlação é a aproximação LDA [28]. Esta aproximação é especialmente útil em sistemas onde a densidade espacial varia muito pouco de um ponto para outro. Na aproximação LDA, o funcional de troca-correlação é dada pela aproximação:

$$E_{xc}^{(LDA)}[n(r)] = \int n(r) E_{xc}[n(r)] dr, \quad (43)$$

e temos que  $E_{xc}$  é a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $n(r)$ . E o potencial devido o funcional é dado conforme a eq. 42:

$$v_{xc}^{(LDA)}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{(LDA)}[n(r)]}{\partial n(r)} = E_{xc}(n(r)) + n(r) \frac{dE_{xc}(n(r))}{dn(r)}. \quad (44)$$

A energia estado fundamental  $E_0^{(LDA)}$  dessa aproximação toma a forma:

$$E_0^{(LDA)} = \sum_i E_i - \frac{1}{2} \int n(r) \frac{e^2}{|r-r'|} n(r) dr dr' - \int n(r) \frac{dE_{xc}^{(LDA)}[n(r)]}{dn(r)} dr. \quad (45)$$

Agora, temos  $E_{xc}$  desconhecido. Porém, existem várias formas proposta para o seu valor. Uma forma conhecida é dada por Perdew-Zunger [29], que parametrizaram os resultados numéricos obtidos por Ceperley e Alder via cálculo Monte Carlo [30]. Assim, energia de  $E_{xc}$  é dividida em:

$$E_{xc}(r_s) = E_x(r_s) + E_c(r_s), \quad (46)$$

em que  $E_x(r_s)$  é a energia de troca e  $E_c(r_s)$  é a energia de correlação. Vamos ter que:

$$E_x(r_s) = -\frac{0.4582}{r_s}, \quad (47)$$

o  $r_s$  é conhecido como raio de Wigner, e tem função da densidade eletrônica:

$$r_s = \left(\frac{4\pi}{3} n(r)\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (48)$$

O termo aproximado  $E_c(r_s)$  foi encontrado por meio de simulação por Ceperley e Alder [30], onde esse termo de correlação foi dado por:

$$E_c(r_s) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8}. \quad (49)$$

Se a densidade eletrônica variar em relação as posições dos átomos no caso em  $r$ , a energia

de troca-correlação não fornece um bom resultado. Como ocorre por exemplo, em sistemas onde há diferentes moléculas que interagem entre si.

Para melhorar essa aproximação, utiliza-se a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) que foi desenvolvida por Perdew, Burke e Ernzerhof (1996) [31]. Essa aproximação, além da densidade eletrônica  $n(r)$  no ponto  $r$ , também é utilizada em termos de gradientes de densidade da carga, fazendo com que a contribuição do termo de troca de cada célula no sistema, não dependa apenas da densidade local, mas também da densidade das células vizinhas, assim:

$$E_{xc}^{(GGA)}[n(r)] = \int f[n(r), \nabla n(r)] dr. \quad (50)$$

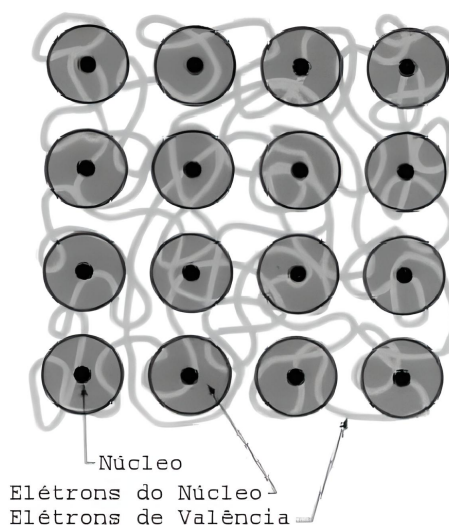
No entanto, a solução DFT não é fácil e é extremamente difícil de resolver algebricamente, necessitando de um alto custo computacional para grandes sistemas. Como resultado, são necessárias novas abordagens para este método, sendo mais conhecida a baseada na Teoria do Pseudopotencial.

## 2.6 Pseudopotenciais

Em sistemas com fortes oscilações na função de onda de elétrons do nível de valência devido à presença de átomos com grande número atômico, temos que descrever esse sistema por um grande número de ondas planares ou orbitais, o que dificulta o cálculo da energia total. Então, a distinção entre o nível de valências eletrônicas e núcleos eletrônicas, é normalmente feita com o objetivo de solucionar essa dificuldade.

As propriedades de ligações entre os átomos são quase inteiramente devidas aos elétrons de valência, particularmente em metais e semicondutores. Assim, uma forma de remodelar os átomos se faz separando as contribuições do núcleo iônico e dos elétrons de valência, Figura 13. Essa aproximação é realizada por meio dos chamados pseudopotenciais, os quais separam uma interação efetiva para todos os elétrons do núcleo iônico com os de valência.

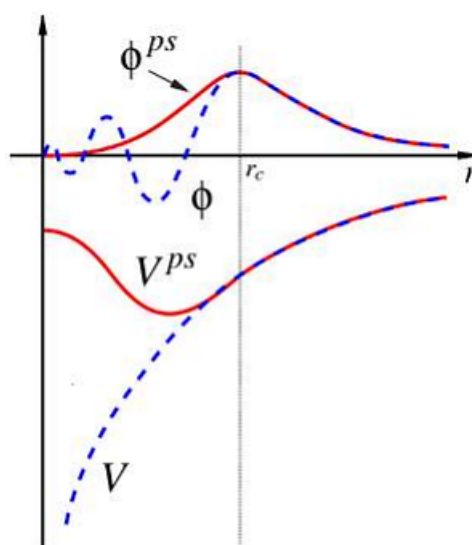
Figura 13: Modelo do pseudopotencial. Os núcleos e os elétrons ligados fortemente ao núcleo são tratados como quimicamente inertes. O modelo do pseudopotencial descreve somente os elétrons de valência, quimicamente ativos.



**Fonte:** Retirada da referência [32].

O uso de pseudopotenciais cresce a sua popularidade devido à sua eficiência computacional, principalmente em sistemas grandes, existem outras configurações, sendo uma delas os pseudopotenciais empíricos [33], em que os parâmetros são ajustados aos dados experimentais. Os mais importantes são os pseudopotenciais *ab-initio*, nos quais as pseudofunções obtidas a partir de cálculos exatos correspondem às funções de onda de valência após a determinada distância  $r$ , conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14: Representação do método do pseudopotencial. O potencial  $V$  e o orbital  $\phi$  de todos os elétrons e o pseudopotencial  $V^{ps}$  e o pseudo-orbital  $\phi^{ps}$  dentro de um raio de corte  $r_c$ .



**Fonte:** Retirada da referência [34].

Este tipo de pseudopotencial é o mais comum, que conserva a norma [35], com destaque para os pseudopotenciais Troullier-Martins que são habitualmente mais utilizados devido às suas propriedades físicas que proporcionam uma convergência rápida [36].

## 2.7 Siesta

Para obter todos os resultados numéricos e representar graficamente as propriedades estruturais dos modelos estudados nessa dissertação foi utilizado como plataforma de cálculos o método computacional SIESTA [8]. Que utiliza a teoria do Funcional da Densidade conforme abordada nas sessões anteriores. Assim, utiliza cálculos computacional de primeiros princípios utilizando de toda a teoria quântica de sistemas de muitos elétrons. O método realiza cálculos autoconsistentes para obter resultados de relaxação estrutural e Dinâmica Molecular.

Foi utilizado para os cálculos das interações entre elétrons e íons os pseudopotenciais de norma conservada na forma totalmente não local de Troullier Martins [36] de norma conservada, na forma fatorada de (Kleinman-Bylander) [37] e um conjunto de base dupla composta de orbitais atômicos numéricos de alcance finito. Orbitais de polarização estão incluídos em todos os átomos. Para o funcional de troca e correlação parametrizado foi utilizada aproximação do gradiente generalizado (GGA) e o funcional (PBE) [31].

Nos cálculos de otimização para as estruturas  $B_x C_y N_z$ , utilizamos uma energia de corte de 350 Ry e conjunto de base do tipo DZP (funções-base Polarizadas Dupla Zeta) responsável pela expansão da função de onda. Todas as geometrias foram relaxadas sendo interrompidas quando as forças totais em cada átomo fossem inferiores a 0,01 eV. Além disso, adotamos o critério de convergência em que a autoconsistência é alcançada quando a diferença máxima entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz de densidade, num ciclo de campo autoconsistente, é de cerca de  $10^{-4}$ .

## Parte III

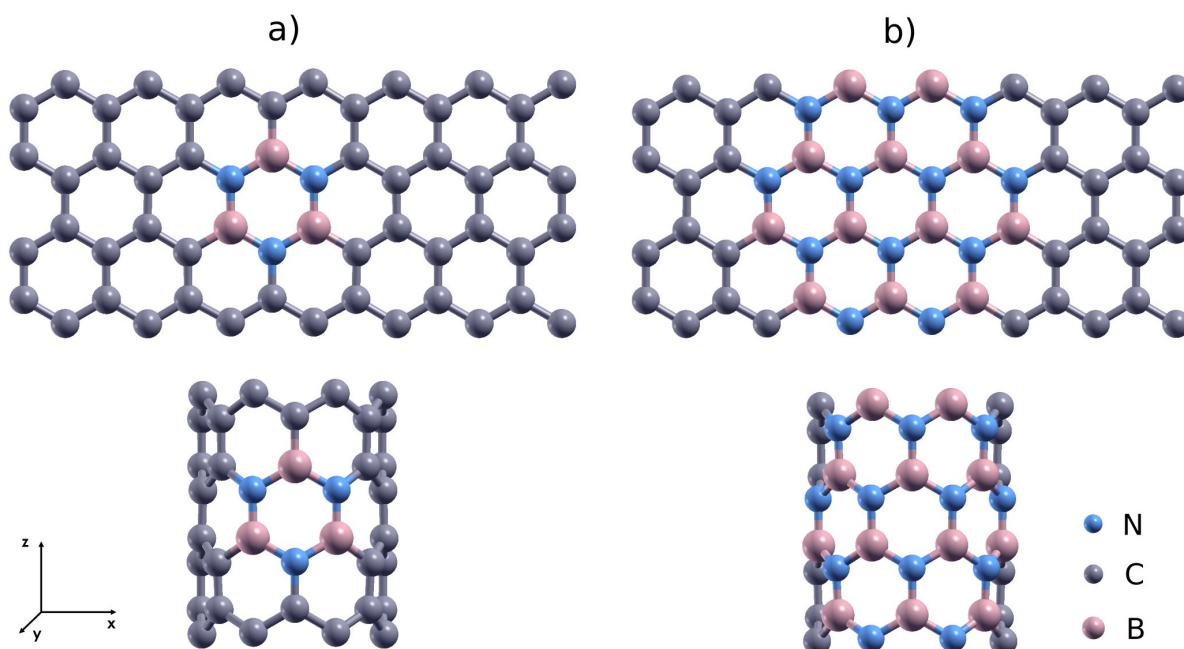
# RESULTADOS E CONCLUSÕES

### 3.1 Motivação

A semelhança estrutural e as ligações covalentes  $sp^2$  que apresentam camada de grafeno e na de nitreto de boro hexagonal (h-BN), incentivou a formação de nanotubos híbridos  $B_xC_yN_z$ . Que possuem propriedades intermediárias entre os nanotubos de carbono de nitreto de boro, o que motivou os estudos de propriedades eletrônicas e estruturais desses compostos com diferentes diâmetros.

Como esses compostos podem ter diferentes estequiometrias, as estruturas utilizadas foram derivadas de uma folha de grafeno com dopagem de ilhas de B e N. A primeira ilha possui um anel de BN e a segunda ilha possui 6 anéis de BN, conforme a Figura 15, para formar os nanotubos utilizados.

Figura 15: Representação para o nanotubo *zigzag* (7,0), na a) ilustração da primeira ilha de BN (3 átomos de boro e 3 átomos nitrogênio) e b) ilustração da segunda ilha de BN (12 átomos de boro e 12 átomos nitrogênio).



Fonte: Próprio autor.

Nesta parte do trabalho, aplicamos toda a metodologia de primeiros princípios discutida na Parte II dessa dissertação, para a obtenção das propriedades eletrônicas e estruturais, para

nanotubos *zigzag* e *armchair* de diferentes diâmetros.

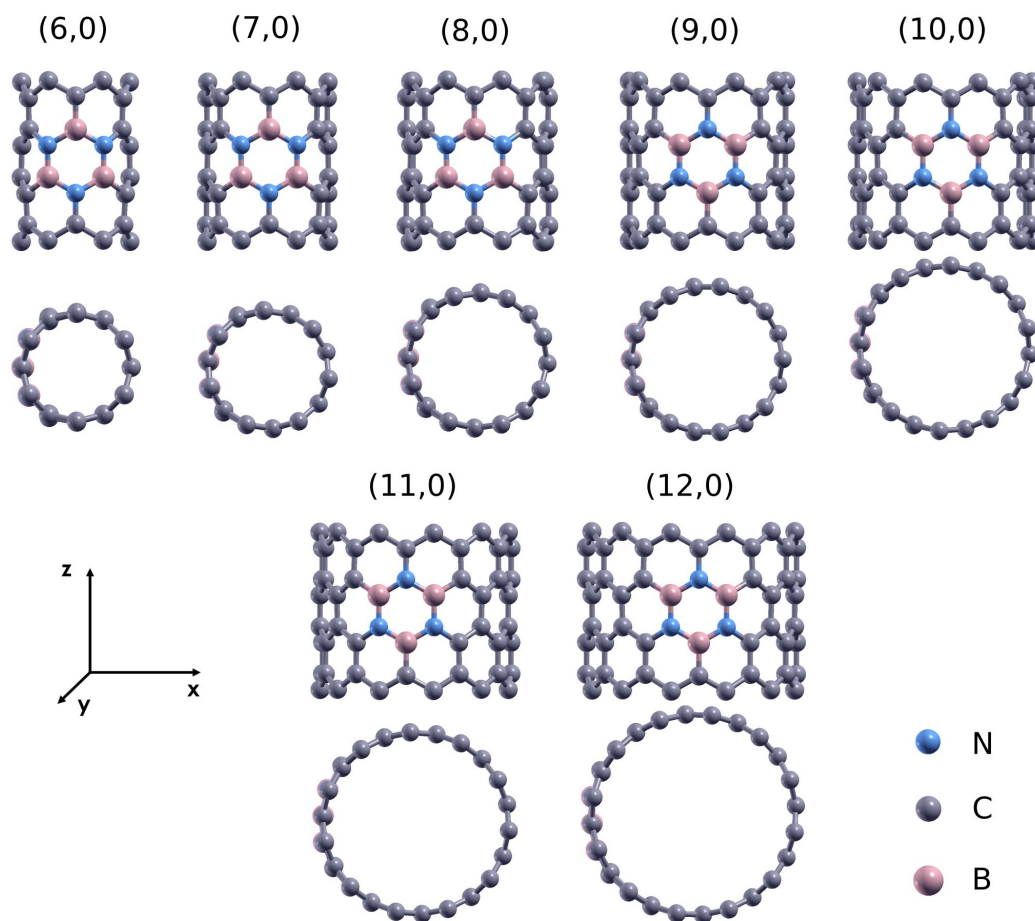
### 3.2 Nanotubos $B_xC_yN_z$

Realizamos um estudo em nanotubos de carbono *zigzag* e *armchair* com 1 anel de BN (primeira ilha) em cada nanotubo e com 7 anéis de BN (segunda ilha). Os nanotubos otimizados estão ilustrados nas Figura 16 e Figura 17, com a primeira e segunda ilha de BN, respectivamente. Na Figura 18 e Figura 19 os nanotubos *armchair* são retratados para primeira e segunda ilha de BN. Para os *zigzag* consideramos sete estruturas do (6,0) ao (12,0). Para os *armchair* consideramos sete estruturas do (6,6) ao (12,12), variando da primeira ilha para a segunda ilha, totalizando um total 28 estruturas.

As informações sobre o número de átomos e o diâmetro correspondente a cada estrutura *zigzag* estão contidas na Tabela 2 e na Tabela 3 para a primeira e segunda ilha, respectivamente. Para a estrutura *armchair* temos a Tabela 4 e a Tabela 5 para primeira e segunda ilha. O nosso intuito principal é verificar as relações entre as propriedades dos tubos de carbono com o diâmetro, quando dopados com as duas ilhas.

Uma primeira análise pode ser vista apenas olhando para a circunferência de cada nanotubo otimizado correspondente, onde podemos observar um leve achatamento nas circunferências das estruturas com a segunda ilhas dos nanotubos *zigzag* e *armchair*. Tal fato pode modificar as análises dos gráficos feitos posteriormente da estabilidade estrutural e energia de *strain*.

Figura 16: Representação dos nanotubos *zigzag* otimizado com a primeira ilha e suas circunferências.

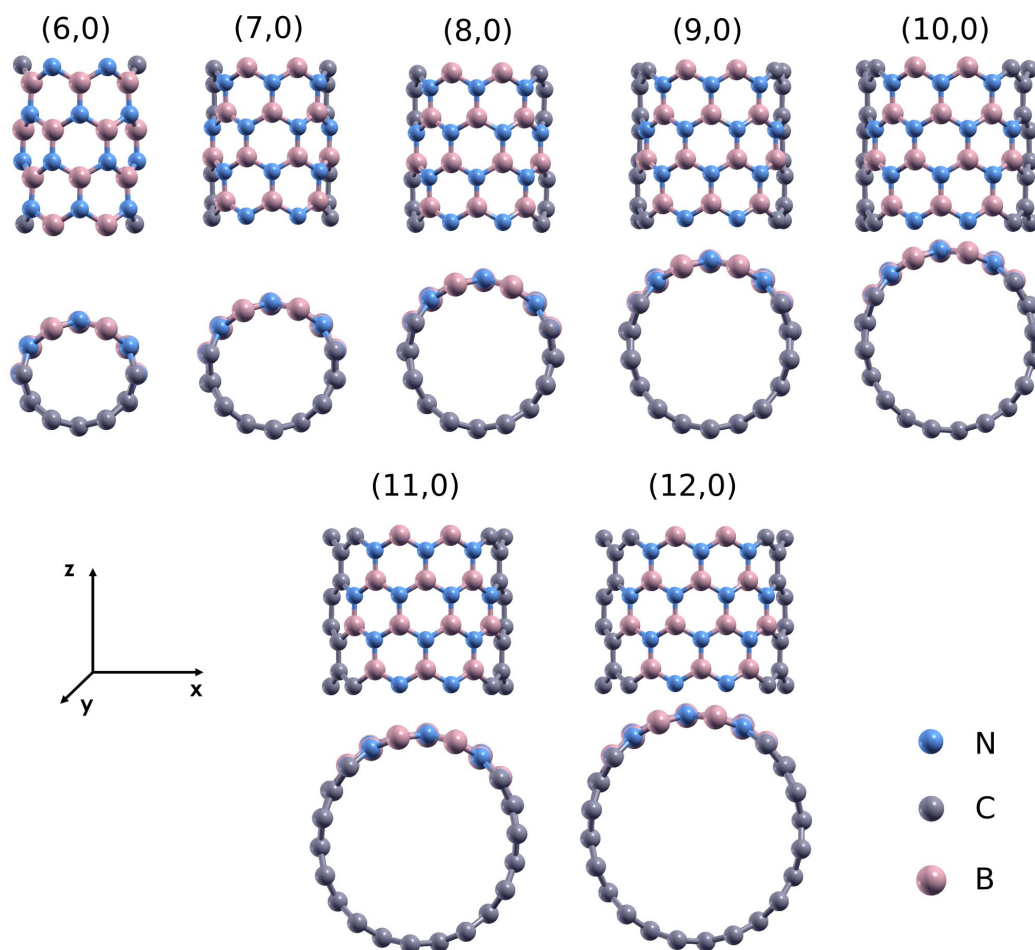


Fonte: Próprio autor.

Tabela 2: Informações sobre os nanotubos *zigzag* correspondentes a primeira ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura.

Zigzag (1ª ilha)					
Tubo	Nº átomos (B)	Nº átomos (N)	Nº átomos (C)	Nº átomos totais	Diâmetro (Å)
(6,0)	3	3	42	48	4,896
(7,0)	3	3	50	56	5,649
(8,0)	3	3	58	64	6,496
(9,0)	3	3	66	72	7,121
(10,0)	3	3	74	80	8,021
(11,0)	3	3	82	88	8,713
(12,0)	3	3	90	96	9,654

Figura 17: Representação dos nanotubos *zigzag* otimizado com a segunda ilha e suas circunferências.

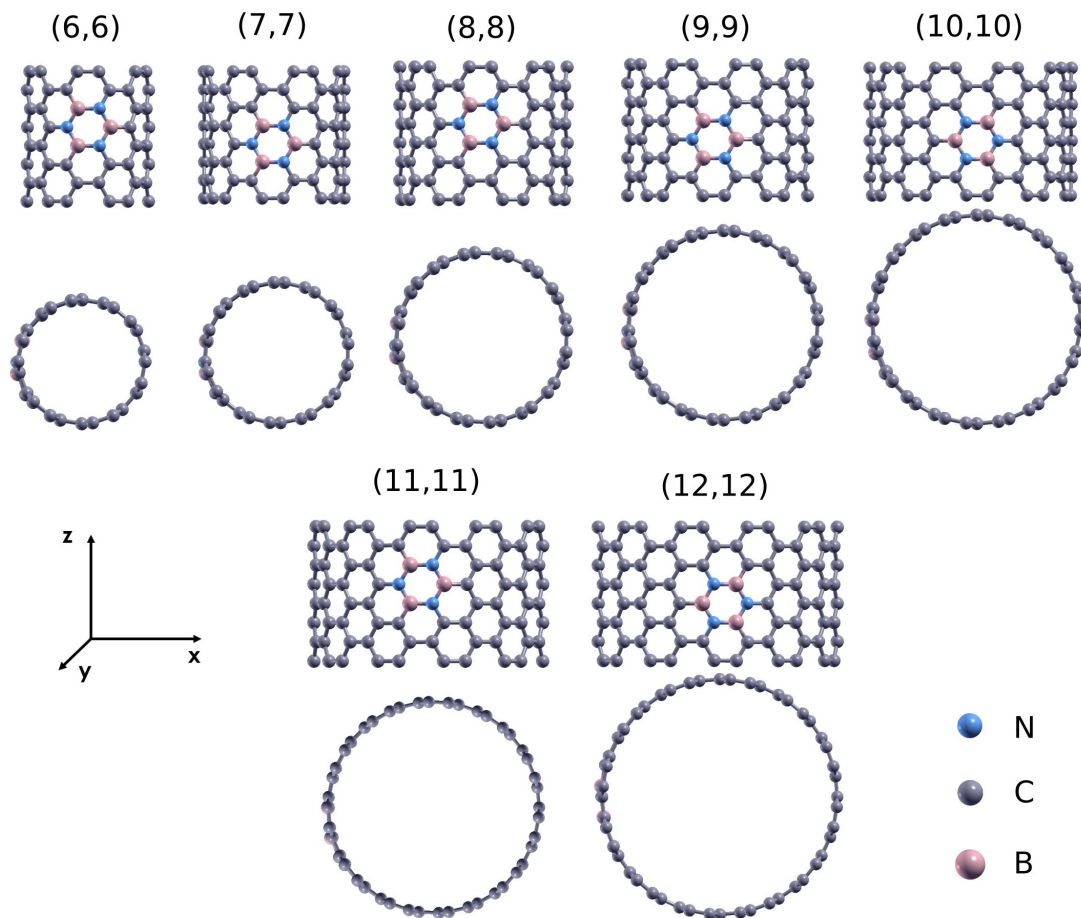


Fonte: Próprio autor.

Tabela 3: Informações sobre os nanotubos otimizado *zigzag* correspondentes a segunda ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura.

Zigzag (2ª ilha)					
Tubo	Nº átomos (B)	Nº átomos (N)	Nº átomos (C)	Nº átomos totais	Diâmetro (Å)
(6,0)	12	12	24	48	4,896
(7,0)	12	12	32	56	5,649
(8,0)	12	12	40	64	6,496
(9,0)	12	12	48	72	7,121
(10,0)	12	12	56	80	8,021
(11,0)	12	12	64	88	8,713
(12,0)	12	12	72	96	9,654

Figura 18: Representação dos nanotubos *armchair* otimizado com a primeira ilha e suas circunferências.

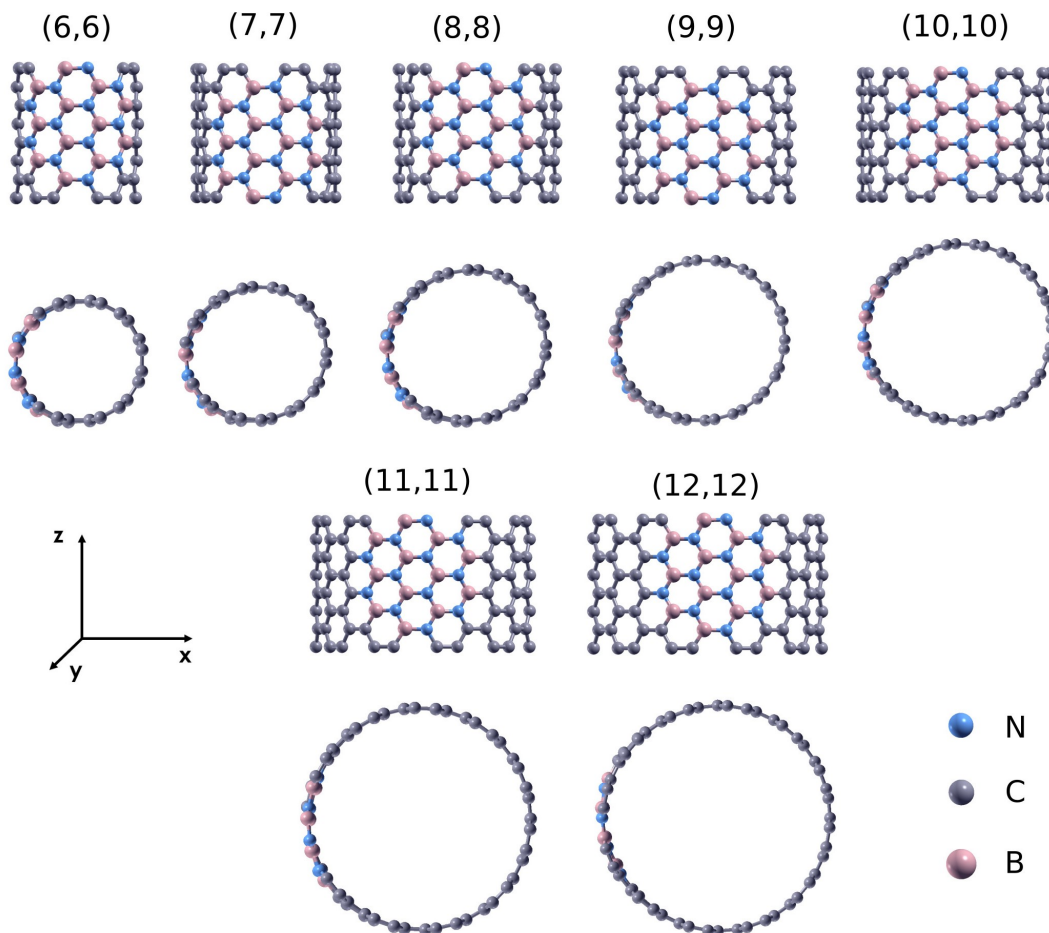


Fonte: Próprio autor.

Tabela 4: Informações sobre os nanotubos *armchair* otimizado correspondentes a primeira ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura.

<i>Armchair</i> (1ª ilha)					
Tubo	Nº átomos (B)	Nº átomos (N)	Nº átomos (C)	Nº átomos totais	Diâmetro (Å)
(6,6)	3	3	90	96	8,333
(7,7)	3	3	106	112	9,698
(8,8)	3	3	122	128	11,005
(9,9)	3	3	138	144	12,368
(10,10)	3	3	154	160	13,729
(11,11)	3	3	170	176	15,116
(12,12)	3	3	186	192	16,490

Figura 19: Representação dos nanotubos *armchair* otimizado com a segunda ilha e suas circunferências.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Informações sobre os nanotubos *armchair* otimizado correspondentes a segunda ilha. A primeira coluna indica o nanotubo descrito por (n,m). A segunda, terceira e quarta coluna indicam a quantidade de cada átomos. E a quinta coluna indica o número total de átomos. A última coluna indica o diâmetro de cada estrutura.

<i>Armchair</i> (2 <sup>a</sup> ilha)					
Tubo	Nº átomos (B)	Nº átomos (N)	Nº átomos (C)	Nº átomos totais	Diâmetro (Å)
(6,6)	12	12	72	96	8,333
(7,7)	12	12	88	112	9,698
(8,8)	12	12	104	128	11,005
(9,9)	12	12	120	144	12,368
(10,10)	12	12	136	160	13,729
(11,11)	12	12	152	176	15,116
(12,12)	12	12	168	192	16,490

### 3.3 Estabilidade

Para abordar a estabilidade relativa dos nanotubos *zigzag* e *armchair* em função do número de ilhas de BN e seu diâmetro, apresentamos o cálculo teórico dos potenciais químicos que são  $\mu_{BN}$  e  $\mu_{CC}$  para os pares BN e CC, respectivamente. Para o caso das estruturas BCN, a referência da energia é feita para o limite completamente segregado e a energia do sistema pode ser entendida como a mistura das fases C e BN. O potencial químico para o B e o N estão ligados pela condição de equilíbrio termodinâmico:

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN}, \quad (51)$$

onde  $\mu_B$  e  $\mu_N$  são o potencial químico para o átomo B e N respectivamente. O valor encontrado dos potenciais químico utilizando o nosso pseudopotencial para  $\mu_{BN} = -386,893$  eV que é o potencial químico para um par BN em uma monocamada infinita. Similarmente, com  $\mu_C$  sendo o potencial químico do átomo de C, o potencial químico  $\mu_{CC} = -324,644$  eV para um par CC numa camada de grafeno infinita é dado por:

$$\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}. \quad (52)$$

A energia de formação por átomos dos tubos com as ilhas de BN, pode ser escrita como:

$$E_{form} = \frac{E_{total} - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C}{n_{total}}. \quad (53)$$

Os valores das energias de formação dos nanotubos *zigzag* e *armchair* para a primeira ilha estão na Tabela 6 e os da segunda ilha estão na Tabela 7.

Tabela 6: Energias de formação  $E_{form}$  referente às estruturas para os nanotubos com a primeira ilha. As primeira e segunda colunas mostram os dados das estruturas *zigzag*. As terceira e última coluna mostra os dados das estruturas *armchair*. Temos que tubo e representado por (n,m) e a energia de formação por  $E_{form}$ .

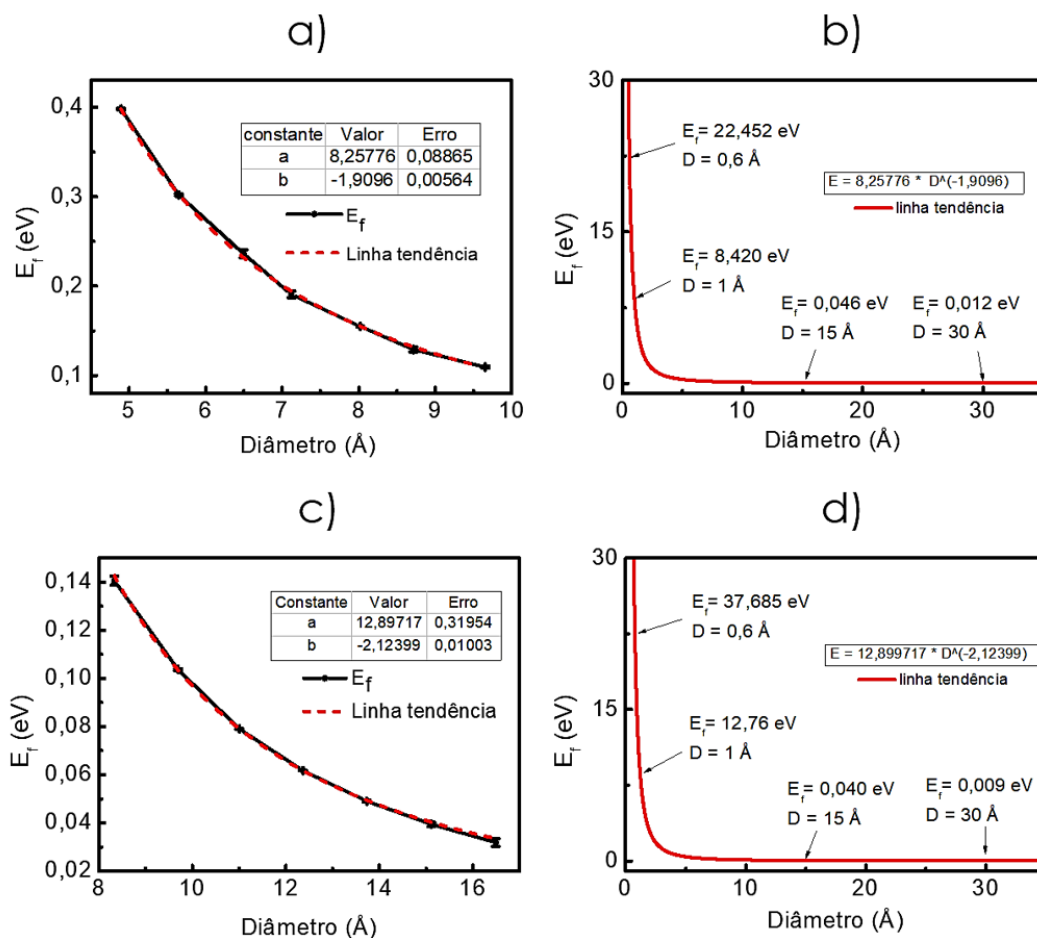
Zigzag (1ª ilha)		Armchair (1ª ilha)	
tubo	$E_{form}(\text{eV/at.})$	tubo	$E_{form}(\text{eV/at.})$
(6,0)	0,398	(6,6)	0,141
(7,0)	0,302	(7,7)	0,104
(8,0)	0,236	(8,8)	0,079
(9,0)	0,191	(9,9)	0,062
(10,0)	0,155	(10,10)	0,049
(11,0)	0,129	(11,11)	0,039
(12,0)	0,109	(12,12)	0,032

Tabela 7: Energias de formação  $E_{form}$  referentes às estruturas para os nanotubos com a segunda ilha. As primeira e segunda colunas mostra os dados das estruturas *zigzag*. As terceira e última coluna mostram os dados das estruturas *armchair*. Temos que tubo é representado por (n,m) e a energia de formação por  $E_{form}$ .

Zigzag (2ª ilha)		Armchair (2ª ilha)	
tubo	$E_{form}$ (eV/at.)	tubo	$E_{form}$ (eV/at.)
(6,0)	0,410	(6,6)	0,193
(7,0)	0,324	(7,7)	0,150
(8,0)	0,262	(8,8)	0,121
(9,0)	0,216	(9,9)	0,100
(10,0)	0,182	(10,10)	0,084
(11,0)	0,155	(11,11)	0,072
(12,0)	0,134	(12,12)	0,062

Por meio dos resultados obtidos por cálculos de primeiros princípios, construímos os gráficos com a energia de formação para os 14 tubos *zigzag* e os 14 tubos *armchair*, em função do diâmetro, como podemos ver através da Figura 20 a) e c) para a primeira ilha e Figura 21 a) e c) para a segunda ilha.

Figura 20: Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para a primeira ilha  
 a) Configuração para as estruturas *zigzag* b) projeção da função da linha tendência *zigzag* c)  
 Configuração para as estruturas *armchair* d) projeção da função da linha tendência *armchair*



Fonte: Próprio autor.

Analisando o gráfico da primeira ilha, observamos que a energia de formação diminui quando o diâmetro aumenta. Este comportamento já foi encontrado em estudos anteriores [6, 7]. Foi traçado uma linha tendência (linha tracejada) para o conjunto de pontos correspondentes à energia de formação da estrutura de *zigzag* e *armchair*. Temos um erro absoluto quase imperceptível. Com o intuito de verificar a relação que predomina seu comportamento, encontramos que as estruturas obedecem à relação  $aD^b$ , onde D corresponde ao diâmetro do tubo e **a** e **b** são constantes. As informações das constante **a** e **b** correspondentes a cada configuração estão contidas na Tabela 8.

Tabela 8: Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 20, onde em cada caso obedece à relação  $aD^b$ .

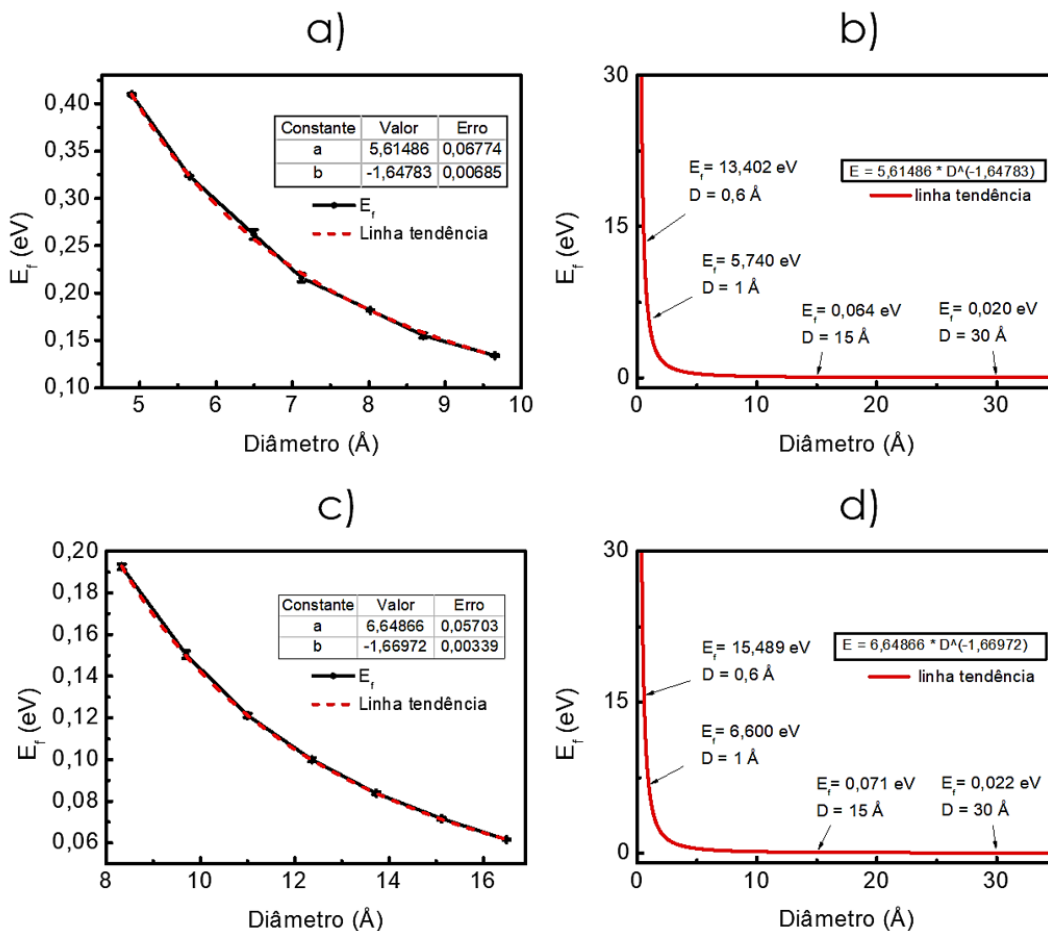
Constante	<i>Zigzag</i>	<i>Armchair</i>
a	8,26	12,90
b	-1,91	-2,12

Para a configuração *zigzag* a curva decai com 1,91, já a *armchair* temos um decaimento de 2,12. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que quando o diâmetro do nanotubo aumenta, além de aumentar o número de ligações  $C - C$  que são mais estáveis, a curvatura do tubo se torna cada vez mais suave, diminuindo assim a energia de formação. Para as nossas estruturas *armchair*, temos diâmetros maiores o que faz ter um decaimento maior que para as *zigzag*.

Nas Figuras 20 b) e d), é mostrada a projeção da função da linha tendência encontrada nos gráficos, com intuito de estudar o comportamento da energia de formação para nanotubos com diâmetros menores e maiores. Observamos o comportamento semelhante entre os nanotubos *armchair* e *zigzag*. Onde a energia de formação aumenta rapidamente quando varia de 1 Å para 0,6 Å e diminui lentamente quando varia 15 Å para 30 Å. Com isso, a energia de formação tende ao infinito rapidamente para diâmetros menores que 1 Å, e tende a zero lentamente para diâmetros maiores que 15 Å.

Foram construídos também gráficos da energia de formação em função do diâmetro para as estruturas com a segunda ilha, que podemos observar através da Figura 21 a) e b), onde foram feitas as mesmas análises para as estruturas com a primeira ilha. A linha de tendência de ambas as estruturas também obedeceram à relação  $aD^b$ .

Figura 21: Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para segunda ilha  
 a) Configuração para as estruturas *zigzag*, b) projeção da função da linha tendência *zigzag*, c)  
 Configuração para as estruturas *armchair* e d) projeção da função da linha tendência *armchair*



Fonte: Próprio autor.

Para as configurações *zigzag* a curva decai com 1,65. As *armchair* tem um decaimento de 1,67 como mostrado na Tabela 9. Este comportamento, assim, como para a primeira ilha, pode ser explicado com o fato de que quando o diâmetro do nanotubo aumenta, além de aumentar os números de ligações  $C - C$  que são mais estáveis, a curvatura do tubo se torna cada vez mais suave, diminuindo a energia de formação. Porém a diminuição é menor devido à maior presença de ligações  $B - N$  do que para a primeira ilha.

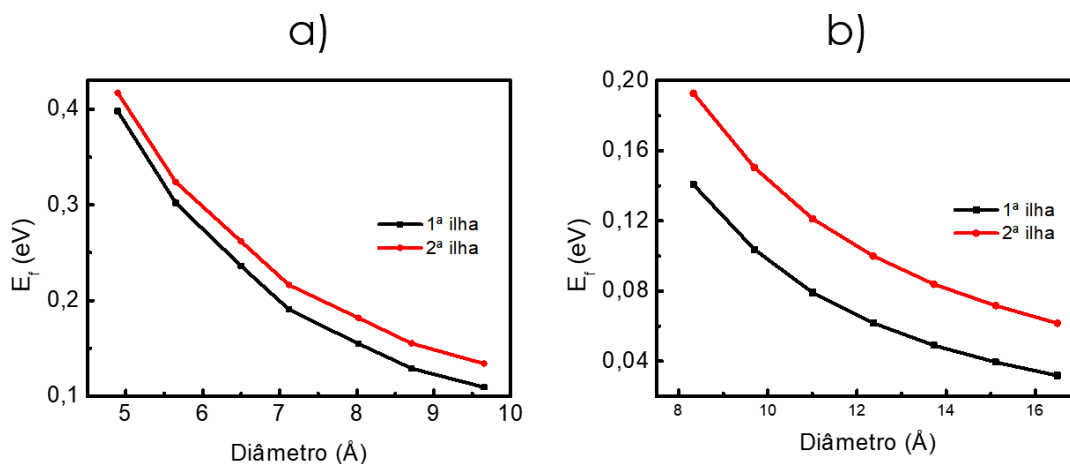
Tabela 9: Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 21, onde cada caso obedece à relação  $aD^b$ .

Constante	<i>Zigzag</i>	<i>Armchair</i>
a	8,26	12,90
b	-1,65	-1,67

Nas Figura 21 b) e d) são mostradas a projeção da função da linha tendência encontrada nos gráficos. Novamente, a energia de formação tende ao infinito rapidamente para diâmetros

menores que  $1 \text{ \AA}$ , e tende a zero lentamente para diâmetros maiores que  $15 \text{ \AA}$ . Com isso, é possível mostrar que a energia de formação é maior com a segunda ilha do que com a primeira ilha, conforme evidenciado na Figura 22. Ou seja, a energia de formação é maior que com uma dopagem maior de átomos de boro e nitrogênio nos nanotubos de carbono.

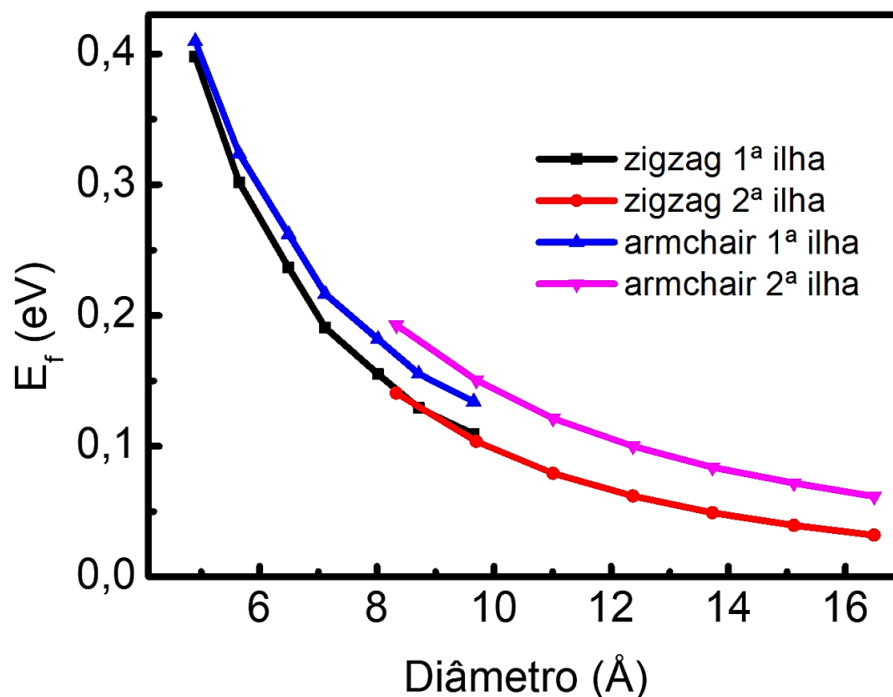
Figura 22: Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para primeira ilha que são as linhas vermelhas com círculos e segunda ilha que são as linhas pretas com os quadrado, em a) estrutura *zigzag* e b) estrutura *armchair*



**Fonte:** Próprio autor.

Na Figura 23, temos o gráfico da energia de formação por átomo em função do diâmetro do nanotubo para primeira e segunda ilha. Em todas as estruturas, a energia de formação diminui com o aumento do diâmetro, devido ao aumento de ligações  $C - C$  e a suavização da curva do nanotubos. Também podemos observar que com o aumento da ilha de BN da primeira ilha para a segunda ilha, a energia de formação aumenta tornando o nanotubos menos estáveis do que os da primeira ilha. Esse resultado já era esperado, uma vez que com o aumento de átomos de B e N, ocorre o aumento do número de ligações  $B - N$ ,  $C - N$  e  $B - C$  e a diminuição das ligações  $C - C$ . Outros trabalhos mostram que ligações  $B - N$ ,  $C - N$  e  $B - C$  em nanotubos  $B_xC_yN_z$  desfavorecem energeticamente essas estruturas, tornado elas menos estáveis [38].

Figura 23: Energia de formação por átomo em função do diâmetro do tubo para primeira e segunda ilha, para os nanotubos *zigzag* e *armchair*.



Fonte: Próprio autor.

### 3.4 Energia de *strain*

A partir dos resultados do cálculo, também é possível obter a energia de *strain* dos nanotubos. A energia de *strain* por átomo,  $E_{strain}$ , é definida por:

$$E_{strain} = E_{tubo} - E_{plano}. \quad (54)$$

Onde  $E_{tubo}$  é a energia por átomos do nanotubo e  $E_{plano}$  é a energia por átomos da folha plana desenrolada correspondente. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 10 para a primeira ilha e na Tabela 11 para a segunda ilha. Assim, foram plotados gráficos (com escala logarítmica) em função do diâmetro para cada configuração de nanotubos. As *zigzag* e *armchair* para a primeira ilha estão na Figura 24 a) e c). E para as configurações com a segunda ilha estão na Figura 25 a) e c).

Em todas as configurações, observa-se que com o aumento do diâmetro a energia de *strain* diminui. A relação da energia de deformação com o diâmetro em nanotubos de carbono já foi estudada por outro pesquisador [39], sendo constatado que o comportamento obedece a uma lei do inverso do quadrado do diâmetro  $1/D^2$  (lei clássica). Esse comportamento também já foi encontrado para outros nanotubos como o de BN [40] e  $B_xC_yN_z$  [6, 41].

A seguir, vamos fazer uma análise dos gráficos para obter a função que abrange a energia de *strain* em função do diâmetro, e saber como se comporta a energia de *strain* para tubos com diâmetros maiores e menores de acordo com a função encontrada.

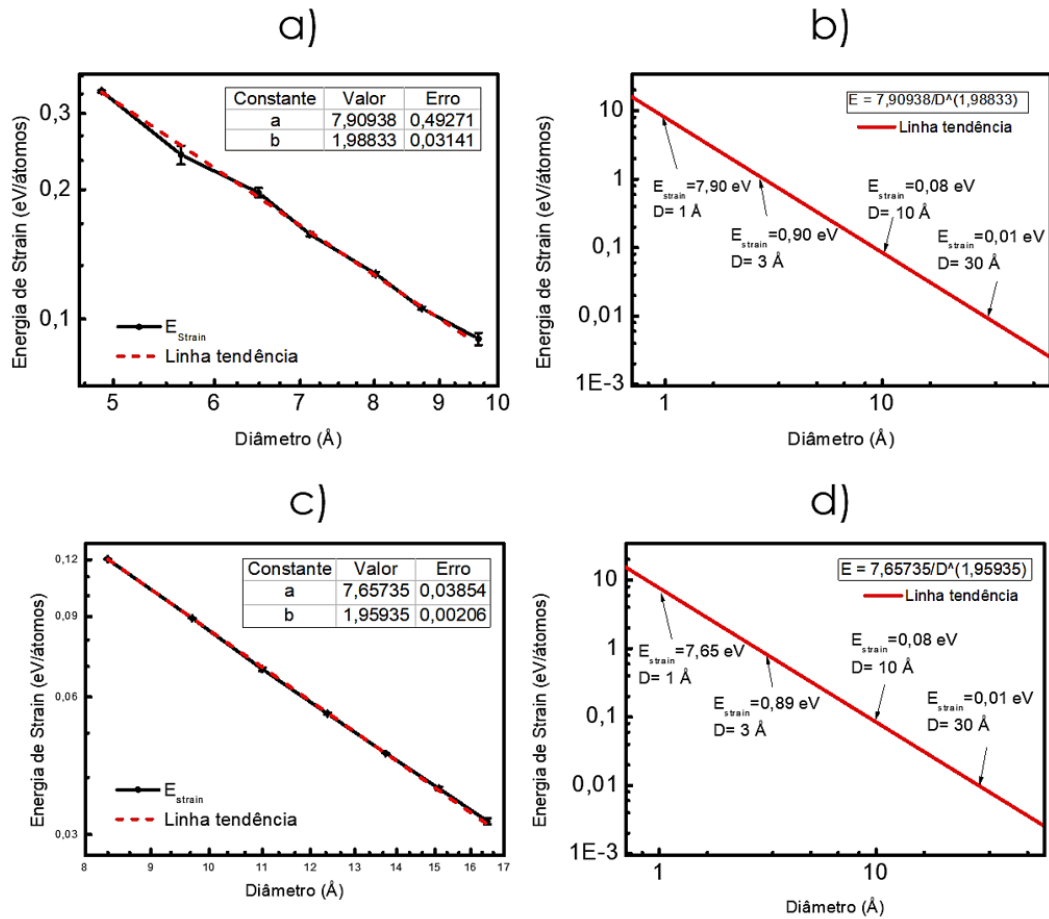
Tabela 10: Energias de *strain*  $E_{strain}$  referente às estruturas para os nanotubos com a primeira ilha.

<i>Zigzag</i> (1ª ilha)		<i>Armchair</i> (1ª ilha)	
tubo	$E_{strain}$ (eV/at.)	tubo	$E_{strain}$ (eV/at.)
(6,0)	0,338	(6,6)	0,120
(7,0)	0,241	(7,7)	0,089
(8,0)	0,197	(8,8)	0,069
(9,0)	0,158	(9,9)	0,055
(10,0)	0,127	(10,10)	0,045
(11,0)	0,106	(11,11)	0,038
(12,0)	0,090	(12,12)	0,032

Tabela 11: Energias de *strain*  $E_{strain}$  referentes às estruturas para os nanotubos com a segunda ilha.

<i>Zigzag</i> (2ª ilha)		<i>Armchair</i> (2ª ilha)	
tubo	$E_{strain}$ (eV/at.)	tubo	$E_{strain}$ (eV/at.)
(6,0)	0,283	(6,6)	0,111
(7,0)	0,217	(7,7)	0,083
(8,0)	0,171	(8,8)	0,065
(9,0)	0,138	(9,9)	0,052
(10,0)	0,113	(10,10)	0,043
(11,0)	0,095	(11,11)	0,037
(12,0)	0,080	(12,12)	0,031

Figura 24: Energia de *strain* em função do diâmetro do tubo para primeira ilha. a) Configuração para as estruturas *zigzag*, b) projeção da função da linha de tendência *zigzag*, c) Configuração para as estruturas *armchair* e d) projeção da função da linha tendência *armchair*.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 24 a) e c) foi traçada uma linha tendência (linha tracejada) para o conjunto de pontos correspondentes à energia de *strain* da estrutura de *zigzag* e *armchair* onde o erro absoluto em relação à linha de tendência é mínimo. Verificamos que a relação que rege seu comportamento é dada por  $a/D^2$ . Os valores das constantes estão na Tabela 12.

Tabela 12: Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 24, onde cada caso obedece à relação  $a/D^b$ .

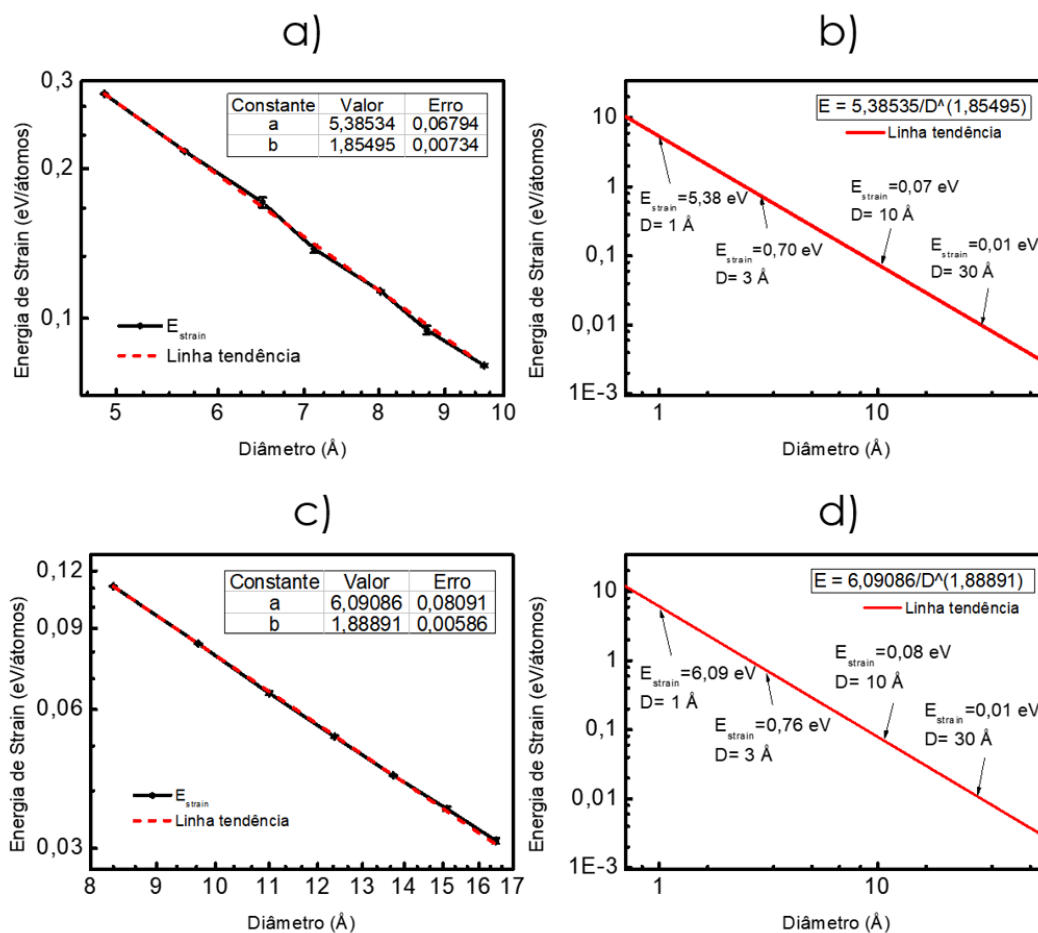
Constante	Zigzag	Armchair
a	7,90	7,66
b	1,99	1,96

A lei clássica de *strain* é dada por  $1/D^2$  [39]. E observando as constantes **b** para as estruturas *zigzag* e *armchair*, tivemos um valor de 1,99 e 1,96 respectivamente, isso corresponde a um erro relativo de 0,5% e 2% referente à essa lei. Com essa pequena margem de erro, podemos

expressar a energia de *strain* como função  $E_{strain} = a/D^2$ , sendo **a** o ajuste da energia de *strain* para cada estrutura.

Na Figura 24 b) e d) é mostrada a projeção da função da linha de tendência encontrada nos gráficos, com intuito de observar o comportamento da energia de *strain* para nanotubos com diâmetros menores e maiores. Observamos que tanto os nanotubos *zigzag* e *armchair* têm um comportamento semelhante. E observando as marcações nos gráficos quando variamos a escalar de 1 Å para 3 Å, a energia de *strain* aumenta rapidamente. Quando variamos de 10 Å para 30 Å a energia de *strain* varia em escalas decimais. Assim a energia de formação tende a ao infinito rapidamente para diâmetros menores que 1 Å e tende a zero lentamente para diâmetros maiores que 10 Å.

Figura 25: Energia de *strain* em função do diâmetro do tubo para segunda ilha. a) Configuração para as estruturas *zigzag*, b) projeção da função da linha tendência *zigzag*, c) Configuração para as estruturas *armchair* e d) projeção da função da linha tendência *armchair*.



Fonte: Próprio autor.

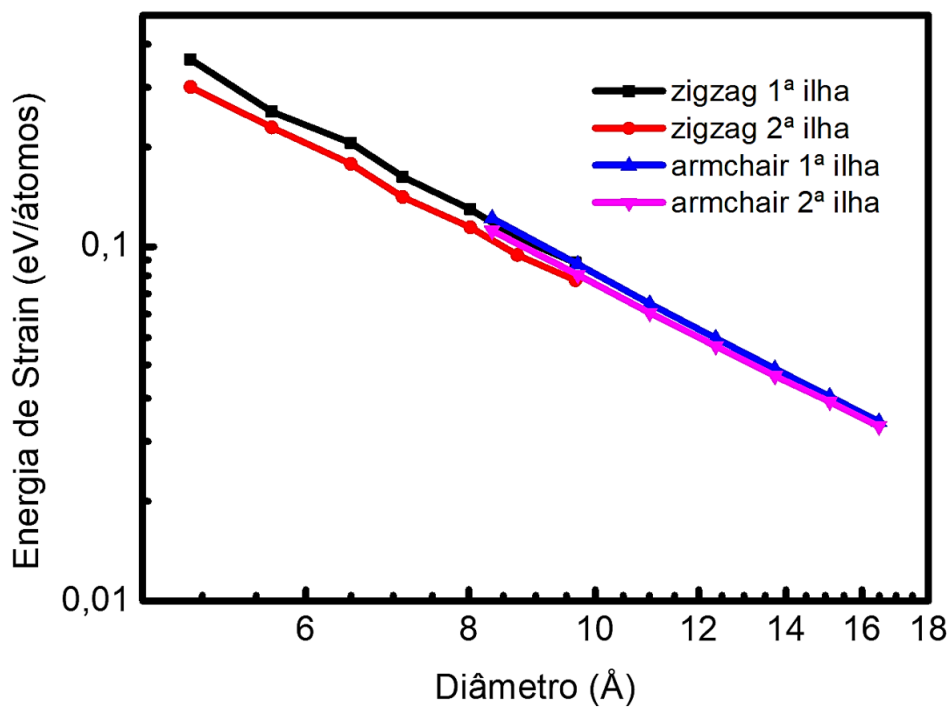
Foram construídos também gráficos da energia de *strain* em função do diâmetro para as estruturas com a segunda ilha como podemos ver através da Figura 25 a) e b), com a qual foram feitas as mesmas análises para a primeira ilha. A linha de tendência de ambas as estruturas também obedeceu à relação  $a/D^b$ , os valores das constantes esta na Tabela 13.

Tabela 13: Dados das curvas traçadas no gráfico da Figura 25, onde cada caso obedece a relação  $a/D^b$ .

Constante	Zigzag	Armchair
a	5,38	6,09
b	1,85	1,89

Para as estruturas com a segunda ilha, são observadas as constantes **b** para as estruturas zigzag e armchair, com valores de 1,85 e 1,89, respectivamente, que correspondem a um erro relativo de 7,5% e 5,5% referente à lei. Apesar do o erro ser maior do que para primeira ilha, podemos expressar a energia de strain como função  $E_{strain} = a/D^2$  sendo **a** o ajuste da energia de strain para cada estrutura, devido essas estruturas possuírem uma deformação maior no seu diâmetro, podendo ser constatados na Figura 17 e 19.

Figura 26: Energia de strain em função do diâmetro do tubo.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 26 mostra o gráfico da Energia de strain em função do diâmetro do tubo para as todas as estruturas desse trabalho. Considerando a possibilidade de ocorrerem desvios numéricos durante os cálculos, pode ser razoável ajustar a dependência  $E_{strain}$  dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  numa única curva usando a lei clássica  $1/D^2$ . Observasse que a energia de strain diminui com o aumento da ilha devido ao aumento das ligações  $B - N$ ,  $B - C$  e  $N - B$  isso faz com que o distanciamento dessas ligações serem mais distribuídas. No próximo tópico iremos estudar esse distanciamento. Podemos também concluir que para diâmetros maiores as energias

*strain* são iguais, independentemente da configuração (primeira ou segunda ilha), pois também há um aumento nas ligações  $C - C$ , fazendo as demais serem insignificantes.

### 3.5 Distância das ligações

Para os estudos dos comportamentos das ligações dos átomos, ou seja, as distâncias das ligações dos átomos em cada estrutura, foi utilizado um programa criado por Kaschny e utilizado nos artigos [6, 41]. O programa se chama Bonds.f, que nos mostra a média das ligações ( $\bar{\alpha}$ ) para cada átomos e o seus desvio padrão ( $\sigma$ ). Os dados para cada ligações estão contidos na Tabela 14 para as estruturas *zigzag* e *armchair* para primeira ilha e temos para todas as estruturas 6 ligações  $B - N$ , 3 ligações  $B - C$  e 3 ligações  $N - C$ . As ligações  $C - C$  esta contida na própria tabela.

Para as estruturas com a segunda ilha os dados estão contidos na Tabela 15 e temos que para as estruturas *zigzag* a quantidade de 30 ligações  $B - N$ , 4 ligações  $B - C$  e 4 ligações  $N - C$ . Para as *armchair* temos 30 ligações  $B - N$ , 5 ligações  $B - C$  e 5 ligações  $N - C$ . As ligações  $C - C$  estão contida na própria tabela.

Comparando as médias das distâncias das ligações, uma maior tendência em geral se dá nos comprimentos das ligações  $C - C$ ,  $B - N$  e  $B - C$  que são mais claras. Já as  $N - C$  não são tão claras e parecem depender da estrutura particular. Contudo, todos os comprimentos de ligações diminuem com o diâmetro do tubo, assim como o seu desvio padrão, sendo um resultado esperado, pois quando o diâmetro vai para o infinito, essas ligações ficam próximo ao valor das ligações do plano que é cerca de 1,418 Å.

Tabela 14: Comprimento médio da ligação ( $\bar{\alpha}$ ) e o desvio padrão correspondente ( $\sigma$ ), para as estruturas com a primeira ilha. Todas as unidades de distância em Å. Na primeira coluna temos o nanotubo e na segunda coluna temos o número total de ligações  $N_{CC}$ .

<i>Zigzag (1ª ilha)</i>									
Tubo	$N_{CC}$	$\bar{\alpha}_{CC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BN}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{NC}$	$\sigma x 10^{-3}$
(6,0)	54	1,443	19,9	1,458	21	1,519	14	1,418	20
(7,0)	65	1,438	12,6	1,455	17	1,510	12	1,412	13
(8,0)	76	1,437	12	1,452	15	1,508	11	1,410	12
(9,0)	87	1,435	10,1	1,451	14	1,505	11	1,408	9
(10,0)	98	1,434	8,4	1,450	12	1,503	10	1,406	7
(11,0)	109	1,434	8,3	1,449	11	1,502	10	1,406	7
(12,0)	120	1,433	7,6	1,448	10	1,501	9	1,405	6
<i>Armchair (1ª ilha)</i>									
Tubo	$N_{CC}$	$\bar{\alpha}_{CC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BN}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{NC}$	$\sigma x 10^{-3}$
(6,6)	120	1,432	6,5	1,448	8	1,498	11	1,404	1
(7,7)	142	1,431	6,0	1,447	7	1,496	10	1,404	1
(8,8)	164	1,431	5,8	1,446	7	1,494	9	1,403	2
(9,9)	186	1,431	5,5	1,445	6	1,493	9	1,403	2
(10,10)	208	1,430	5,3	1,445	6	1,493	9	1,403	2
(11,11)	230	1,430	5,2	1,444	6	1,491	8	1,403	2
(12,12)	252	1,430	5,1	1,444	6	1,491	8	1,403	2

Tabela 15: Comprimento médio da ligação ( $\bar{\alpha}$ ) e o desvio padrão correspondente ( $\sigma$ ), para as estruturas com a primeira ilha. Todas as unidades de distância em Å. Na primeira coluna temos o nanotubo e na segunda coluna temos o número total de ligações  $N_{CC}$ .

<i>Zigzag</i> (1ª ilha)									
Tubo	$N_{CC}$	$\bar{\alpha}_{CC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BN}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{NC}$	$\sigma x 10^{-3}$
(6,0)	28	1,444	12	1,461	13	1,562	7	1,432	5
(7,0)	39	1,443	9	1,458	10	1,551	6	1,422	5
(8,0)	50	1,441	8	1,456	9	1,547	6	1,417	5
(9,0)	61	1,440	6	1,454	8	1,544	6	1,414	5
(10,0)	72	1,439	5	1,453	7	1,541	6	1,411	5
(11,0)	83	1,439	5	1,453	7	1,540	6	1,411	5
(12,0)	94	1,438	4	1,452	6	1,538	6	1,410	5
<i>Armchair</i> (2ª ilha)									
Tubo	$N_{CC}$	$\bar{\alpha}_{CC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BN}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{BC}$	$\sigma x 10^{-3}$	$\bar{\alpha}_{NC}$	$\sigma x 10^{-3}$
(6,6)	92	1,432	6	1,448	19	1,506	20	1,390	7
(7,7)	114	1,431	6	1,447	18	1,505	20	1,390	7
(8,8)	136	1,431	5	1,446	18	1,504	19	1,390	7
(9,9)	158	1,430	5	1,446	18	1,503	19	1,390	7
(10,10)	180	1,430	5	1,445	18	1,503	18	1,390	8
(11,11)	202	1,430	5	1,445	18	1,502	18	1,390	8
(12,12)	224	1,430	5	1,445	17	1,501	18	1,390	8

Tendo em vista o comportamento médio do distanciamento das ligações  $C - C$ ,  $B - N$  e  $B - C$  em relação ao plano para os mesmo nanotubos, observa-se que as ligações  $B - C$  têm uma média maior comparada às outra, seguida das ligações  $B - N$  e depois as  $C - C$ . Isso acontece devido às ligações  $B - C$  serem menos estáveis para as estruturas como nanotubos  $B_x C_y N_z$  [38]. E esse tipo de ligação sofram uma maior deformação comparada as demais ligações, logo em seguidas, às que sofre uma maior deformação são as ligações  $B - N$ , devido as ligações  $C - C$  serem mais estáveis, fazendo com que as deformações do nanotubos seja maior nas demais ligações.

Em relação às ilhas1, observamos que com a segunda ilha a média do distanciamento das ligações dos átomos é maior. I isso se dá pelo fatos de temos um maior número de ligações  $B - N$  e  $B - C$  e um menor número de ligações  $C - C$ . Assim, temos uma deformação maior em todas as estruturas fazendo com essa média aumente.

Agora, analisando o desvio padrão para as estruturas *zigzag* e *armchair*, observamos que para as estruturas *zigzag*, o desvio padrão é maior. Tal característica pode ser consequência do fato de que as estruturas *armchair*, possuem ligações apenas diagonais para o eixo do tubo, ao contrário das ligações do *zigzag* que tem ligações na vertical e diagonais, fazendo, com que as ligações da vertical não sofram o distanciamento e as ligações das diagonais sofram uma maior deformação. Como consequência disso, o desvio padrão aumenta.

### 3.6 Estrutura eletrônica

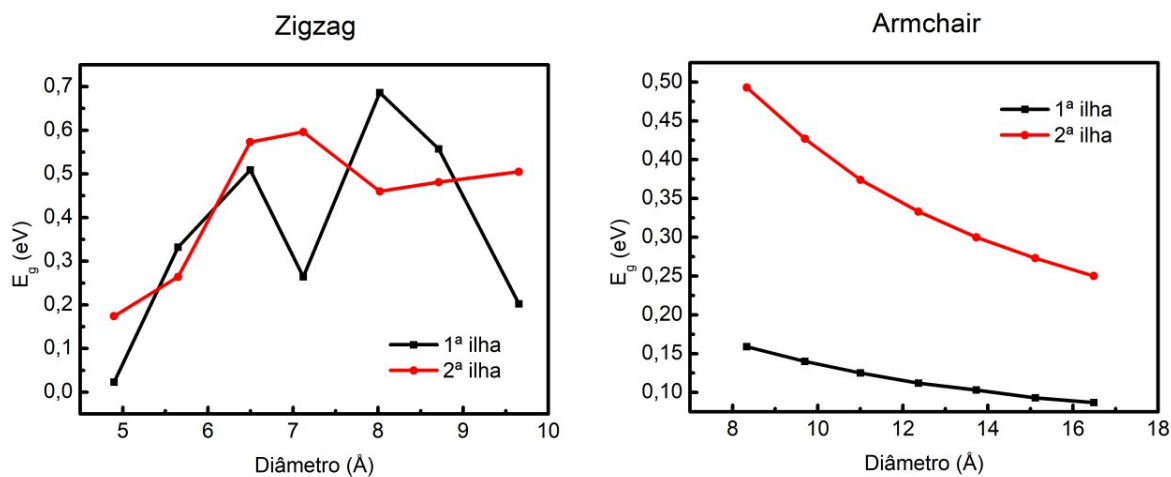
Pesquisas mostram que CNTs *zigzag* têm o *gap* dependente do diâmetro e da quiralidade podendo ser condutores ou semicondutores. São metais quando se tivermos  $n$  múltiplos de 3, como exemplos nanotubos(6,0), (9,0) e (12,0). Se considerarmos somente os nanotubos metálicos ou somente os semicondutores, sabe-se que o valor do *gap* diminui quando o diâmetro aumenta à medida que o nanotubo aproxima-se de uma folha plana de grafeno. Os CNTs *armchair* são todos metais [19]. Em relação aos BNNTs *zigzag* e *armchair*, é encontrado que enquanto o valor da energia de *gap* eletrônico permanece inalterada para os nanotubos com diâmetros grandes, os BNNTs de diâmetros pequenos possuem um *gap* menor devido à influência da curvatura do nanotubo [23]. Portanto, nos resta compreender como essas propriedades distintas se comportam quando a junção de um BNNT e um CNT formam um nanotubo  $B_xC_yN_z$  de quiralidade *zigzag* e *armchair*.

Tabela 16: Energias de *gap*  $E_g$  eV. As primeira, segunda e terceira colunas representam os nanotubos *zigzag* que, respectivamente, são os nanotubos descritos por (n,m), a energia de *gap* para os nanotubos com a primeira ilha e a energia de *gap* com a segunda ilha. As quarta, quinta e última colunas representam os nanotubos *armchair*, que respectivamente são, os nanotubos descritos por (n,m), a energia de *gap* para os nanotubos com a primeira ilha e a energia de *gap* para a segunda ilha.

<i>Zigzag</i>	1ª ilha	2ª ilha	<i>Armchair</i>	1ª ilha	2ª ilha
Tubo	$E_g$ (eV)	$E_g$ (eV)	Tubo	$E_g$ (eV)	$E_g$ (eV)
(6,0)	0,023	0,174	(6,6)	0,159	0,493
(7,0)	0,332	0,264	(7,7)	0,140	0,427
(8,0)	0,509	0,573	(8,8)	0,125	0,374
(9,0)	0,264	0,596	(9,9)	0,112	0,333
(10,0)	0,686	0,460	(10,10)	0,103	0,300
(11,0)	0,557	0,481	(11,11)	0,093	0,273
(12,0)	0,202	0,505	(12,12)	0,087	0,250

Temos as energias de *gap* para cada estrutura usada nesta dissertação na Tabela 16 e a Figura 27 mostra os gráficos da variação do *gap* em razão do seu diâmetro, para os nanotubos com primeira e segunda ilhas.

Figura 27: Energia de *band gap* em função do diâmetro do tubo. O primeiro gráfico representa os nanotubos *zigzag* e o segundo, os *armchair*. As linhas vermelhas com pontos representam as estruturas que contêm a primeira ilha de BN e as linhas pretas com quadrados representam as estruturas que contêm a segunda ilha BN.

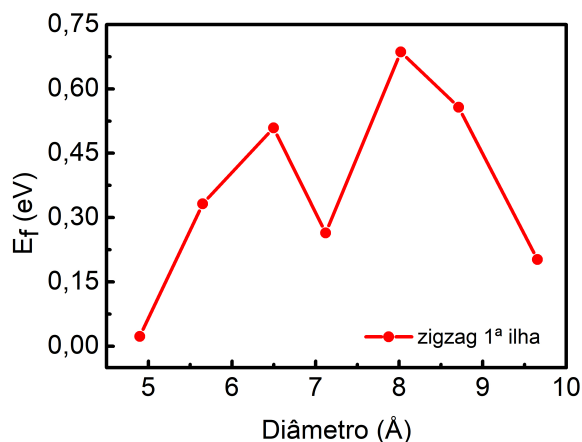


**Fonte:** Próprio autor.

Os resultados mostram que com o aumento da concentração de átomos de boro e nitrogênio da primeira para a segunda ilha, aumenta o *gap* para as estruturas *armchair*. No entanto, esse comportamento não é bem definido para as estruturas *zigzag* e esse aumento varia entre valores maiores e menores, dependendo do diâmetro e da quiralidade. Nota-se que o diâmetro e a quiralidade, fazem que a energia de *gap* agem de formas diferentes para cada estrutura.

Portanto, iremos analisar cada estequiometria em separado para tentar compreender como as estruturas de bandas se modificam em função do diâmetro e qual é a influência da estequiometria no *band gap*.

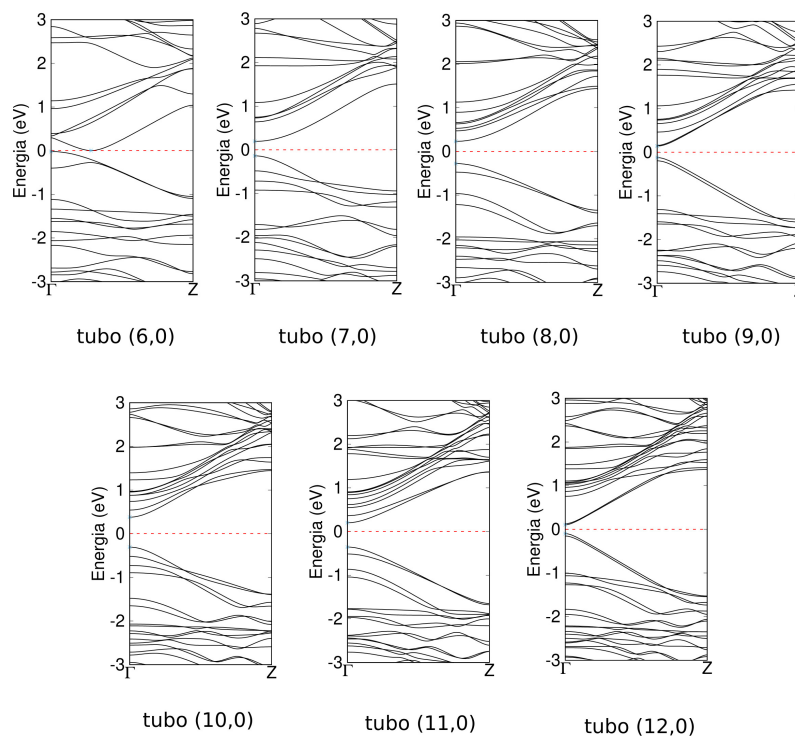
Para a estrutura *zigzag* com a primeira ilha, que tem a menor concentração de átomos de boro e nitrogênio entre primeira e a segunda ilha. Para investigar como a curvatura influencia as propriedades eletrônicas desse nanotubo foi traçado um gráfico da variação do *gap* em relação ao aumento do diâmetro do tubo como ilustra a Figura 28. Como esse nanotubo possui uma concentração alta de átomos de carbono, seria esperado que as propriedades dos CNTs se sobressaíssem em relação às propriedades dos BNNTs, mas isso não é visto quando olhamos as estruturas de bandas.

Figura 28: Relação do *gap* em função do diâmetro do nanotubo *zigzag* para primeira ilha.

**Fonte:** Próprio autor.

A Figura 29 mostra a estrutura de bandas dos nanotubos *zigzag* para a primeira ilha, onde sabemos que os nanotubos de carbono *zigzag* (6,0), (9,0) e (12,0) são metálicos, os demais são semicondutores. Diante dos gráficos de bandas de energia, podemos observar que a substituição dos átomos de carbono pela primeira ilha de BN interferiu no comportamento eletrônico do sistema. Com exceção da estrutura (6,0) que continua sendo condutora, as demais são semicondutoras com um *gap* que oscila com o aumento do diâmetro, o qual chega a um valor próximo de 0,7 eV.

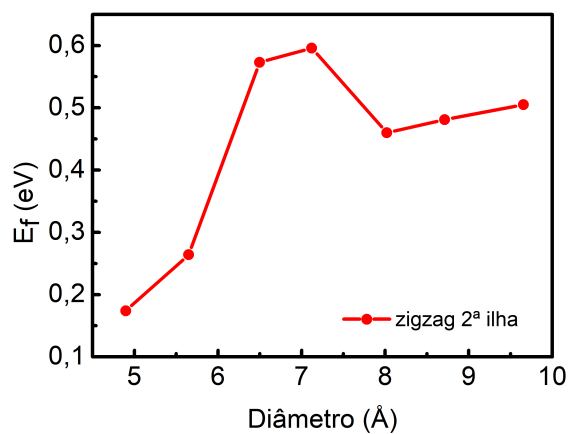
Figura 29: Estrutura de bandas *zigzag* primeira ilha.



Fonte: Próprio autor.

Para as estruturas *zigzag* com a segunda ilha, temos a maior concentração de átomos de boro e nitrogênio entre primeira e a segunda ilha. A Figura 30 nos mostra o comportamento do *gap* em relação ao diâmetro e mesmo com o número maior de átomos de B e N, comparado ao da primeira ilha, esperava-se um comportamento semelhante aos CNTs, o que também não foi visto analisando as estruturas de bandas.

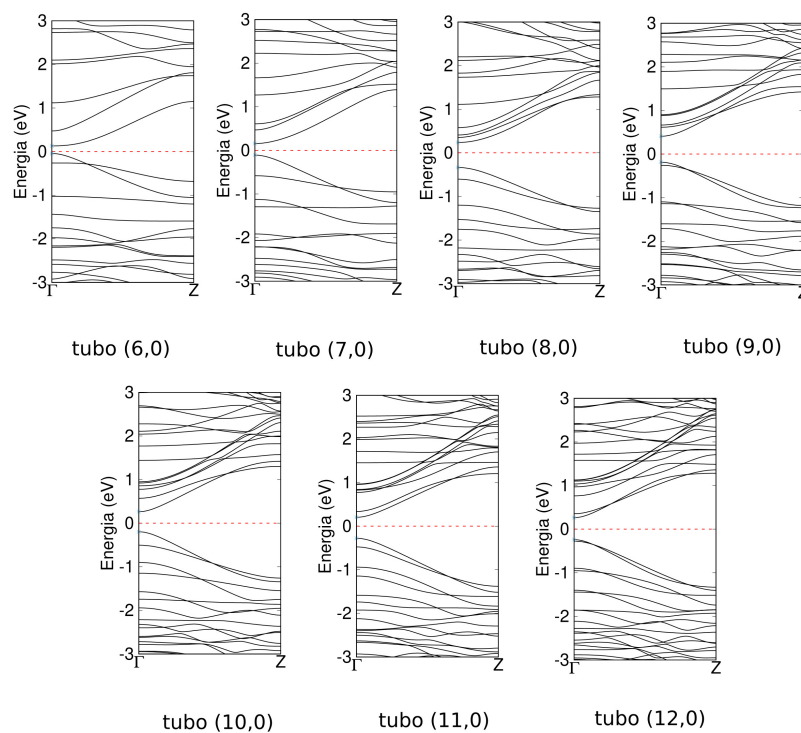
Figura 30: Relação do *gap* com o diâmetro do nanotubo *zigzag* para segunda ilha.



Fonte: Próprio autor.

Porém, os gráficos da Figura 31 mostram as bandas dos nanotubos *zigzag* com a segunda ilha. Percebe-se a interferência no comportamento eletrônico do sistema, sem a exceção da estrutura (6,0), que vira agora um semicondutor. E comparando com as estruturas com a primeira ilha, não temos um aumento para todas as ilhas, havendo um oscilação entre valores maiores e menores dependendo do diâmetro. Então, não podemos definir que com o acréscimo da ilha o *gap* aumenta. Assim, como foi constatado por outros pesquisadores [7, 42], este comportamento contradiz a ideia de que o *gap* iria aumentar monotonicamente com o aumento da concentração de BN, neste caso chega a acontecer o oposto.

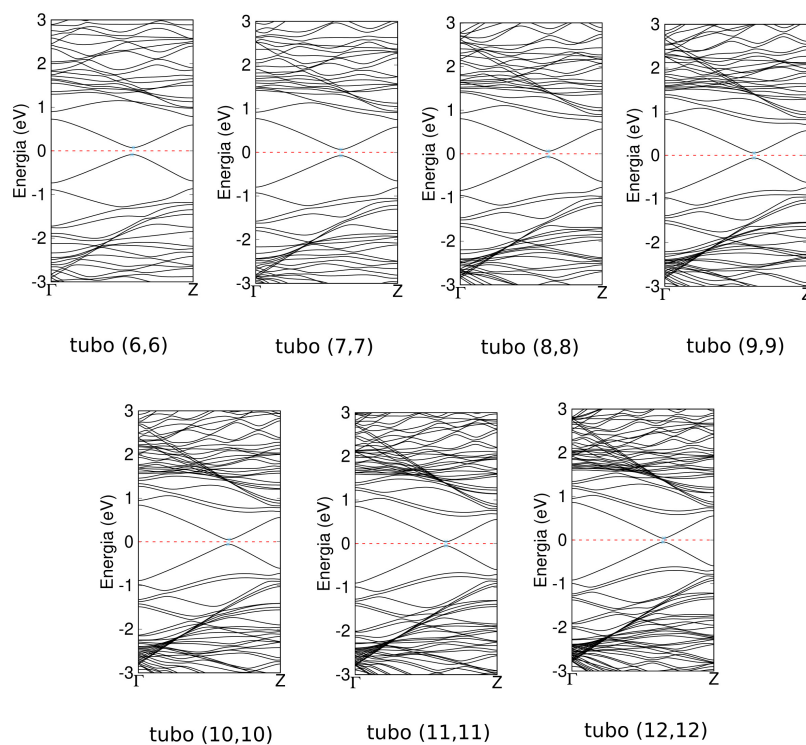
Figura 31: Estrutura de bandas *zigzag* segunda ilha.



**Fonte:** Próprio autor.

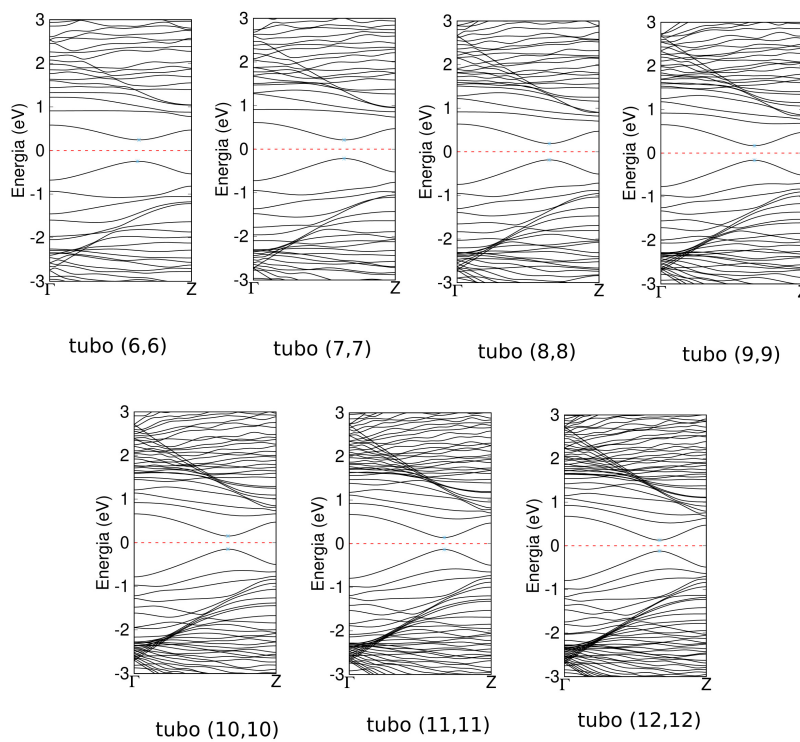
Para as estruturas *armchair*, o comportamento do *gap* em relação do diâmetro pode ser visto anteriormente na Figura 27, que mostra que com o aumento da concentração de átomos de boro e nitrogênio da primeira para a segunda ilha, aumenta o *gap*. Sabemos que os nanotubos *armchair* são todos metálico independente de seu diâmetro. Porém, analisando os gráficos das Figuras 32 e 33 que apresentam as bandas dos nanotubos *armchair* da primeira e segunda ilha, respectivamente, esses nos mostra que são todos semicondutores. Portanto, a substituição de átomos de carbono pelas ilhas de BN interfere no comportamento eletrônico de todas as estruturas.

Figura 32: Estrutura de bandas *armchair* com primeira ilha.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33: Estrutura de bandas *armchair* com segunda ilha.



Fonte: Próprio autor.

Com isso, não podemos definir que com o aumento do número de átomos de B e N nos CTNs, iremos aumentar o *gap* do correspondente nanotubo. E já foi visto nos CTNs *armchair* (6,6) metálicos que à medida que anéis de BN foram adicionados o *gap* oscilou, atingindo um valor não muito maior do que 0,1 eV. Nos CTNs *zigzag* (10,0,) que são um semicondutores, a medida que aumentaram o número de anéis, o *gap* diminuiu, onde ocorreu um desvio crescente com cinco anéis de BN, voltando a crescer novamente acima de oito anéis [7]. Em trabalho futuro pretendemos analisar os nanotubos com quantidades maiores de B e N.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta dissertação foram realizados cálculos de primeiros princípios para uma investigação nos nanotubos  $B_xC_yN_z$  *zigzag* e *armchair* para primeira ilha e a segunda ilha. As energias de formação em função do diâmetro apresentaram comportamentos semelhantes para os ambos nanotubos *zigzag* e *armchair*, tendo um decaimento com o aumento do diâmetro, cuja curva tem a forma  $aD^2$ , onde  $D$  é o diâmetro do tubo e  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  são constantes, fazendo com que os nanotubos com diâmetros maiores sejam mais estáveis. Observamos também que quando aumentamos a ilha da primeira para a segunda a energia de formação aumenta, tornando as estruturas da segunda ilha menos estáveis. Este comportamento é semelhante com resultados de estudos anteriores, pois quando aumentamos a ilha conseqüentemente aumentamos os números de ligações  $B-N$ ,  $C-N$  e  $C-N$ , e já foi detectando que as ligações  $B-N$ ,  $C-B$  e  $C-N$  no nanotubo de carbono desfavorecem energeticamente as estruturas, tornando-as menos estáveis.

Foi visto também que, comparando os mesmo nanotubos com a primeira ilha e a segunda ilha, a energia de formação é menor para a segunda ilha, fato que pode ser dado analisando as distâncias das ligações desses nanotubos, em que nas ligações  $B-C$  e  $B-N$  tem um maior distanciamento nessas estruturas, sendo previsto devido essas ligações serem menos estáveis em dopagem em nanotubos de carbono, e quando aumentamos os números dessas ligações, fazem com que as distâncias dessas ligações sejam mais distribuídas entre si, assim como pode ser visto que quando aumentamos o diâmetro suavizamos a curva desses nanotubos, fazendo com que as médias das distâncias de todas as ligações diminuam, fazendo com que as estruturas sejam mais estáveis.

As energias de *strain* em função do diâmetro apresentaram comportamentos semelhantes para ambos os nanotubos *zigzag* e *armchair*. Outros pesquisadores também verificaram que a energia de *strain*, diminui seguindo a lei de  $1/D^2$ . Temos que essa energia para os nanotubos *zigzag* é levemente menor comparada aos *armchair*. Isso pode se dar pelo fato de que as estruturas *armchair* tem menos ligações paralelas ao crescimento do diâmetro, assim como menos ligações  $C-C$ .

Observamos ainda que a presença da primeira ilha de BN nos nanotubos *zigzag* de carbono pode interferir na estrutura eletrônica, uma vez que encontramos que alguns nanotubos metálicos se tornaram semicondutores, com exceção do nanotubo (6,0). Porém, com a segunda todos os nanotubos viraram semicondutores. Para os nanotubos *armchair*, tanto a primeira ilha como para a segunda ilha fizeram com que os CNTs se tornassem semicondutores. E com a segunda ilha o valor do *gap* aumentou.

## Referências

- [1] C. A. da Silva Júnior, C. R. L. Francisco, D. P. de Jesus, and R. L. da Cunha, “Ensino de nanociência e nanotecnologias no brasil: Uma revisão sistemática,” *INTERNATIONAL JOURNAL EDUCATION AND TEACHING (PDVL) ISSN 2595-2498*, vol. 3, no. 3, pp. 1–18, 2020.
- [2] M. S. Dresselhaus, “Fifty years in studying carbon-based materials,” *Physica Scripta*, vol. 2012, no. T146, p. 014002, 2012.
- [3] N. Hamada, S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, “New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules,” *Physical review letters*, vol. 68, no. 10, p. 1579, 1992.
- [4] N. G. Chopra, R. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, “Boron nitride nanotubes,” *science*, vol. 269, no. 5226, pp. 966–967, 1995.
- [5] O. Stephan, P. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. Lambert, P. Bernier, and P. Lefin, “Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen,” *Science*, vol. 266, no. 5191, pp. 1683–1685, 1994.
- [6] M. Matos, S. Azevedo, and J. Kaschny, “On the structural properties of b–c–n nanotubes,” *Solid state communications*, vol. 149, no. 5-6, pp. 222–226, 2009.
- [7] R. D. Gonçalves, “Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas  $b_x c_z n_y$ : um estudo por primeiros princípios,” 2013.
- [8] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order-n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 11, p. 2745, 2002.
- [9] R. J. Myers and B. M. Mahan, *Química: um curso universitário*. Editora Blucher, 1995.
- [10] R. L. DeKock and H. B. Gray, *Chemical structure and bonding*. University Science Books, 1989.
- [11] “Teoria da hibridação do carbono.” <http://www.algosobre.com.br/quimica/teoria-da-hibridacao-do-carbono.html>. Acesso: 24 mai. de 2022.
- [12] M. Sharon and M. Sharon, *Carbon nanoforms and applications*. McGraw-Hill New York, 2010.
- [13] A. A. d. Freitas *et al.*, “Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono, bn e híbridos  $b_x c_z n_y$ : um estudo por primeiros princípios,” 2015.

- 
- [14] C. Santos and B. Dantas, *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*. Editora Livraria da Física, 2003.
- [15] R. Hamada and H. Chacham, “Nanotubos e a nova era do carbono,” *Ciência Hoje*, vol. 198, 2003.
- [16] A. Geim and K. Novoselov, “The rise of graphene. naturematerials, 6: 183–191,” *March*, 2007.
- [17] A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [18] S. Iijima and T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter,” *nature*, vol. 363, no. 6430, pp. 603–605, 1993.
- [19] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, “Physics of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [20] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, “Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 391, no. 6662, pp. 62–64, 1998.
- [21] M. Meyyappan, *Carbon nanotubes: science and applications*. CRC press, 2004.
- [22] L. Chen, Y. Gu, L. Shi, Z. Yang, J. Ma, and Y. Qian, “A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres,” *Solid state communications*, vol. 130, no. 8, pp. 537–540, 2004.
- [23] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang, and C. Zhi, “Boron nitride nanotubes and nanosheets,” *ACS nano*, vol. 4, no. 6, pp. 2979–2993, 2010.
- [24] Y. K. Yap, *BCN nanotubes and related nanostructures*, vol. 6. Springer Science & Business Media, 2009.
- [25] C. Guo, W. Fan, Z. Chen, and R. Zhang, “First-principles study of single-walled armchair carbon nanotubes,” *Solid state communications*, vol. 137, no. 10, pp. 549–552, 2006.
- [26] J.-M. Combes, P. Duclos, and R. Seiler, “The born-oppenheimer approximation,” in *Rigorous atomic and molecular physics*, pp. 185–213, Springer, 1981.
- [27] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [28] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.

- 
- [29] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [30] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical review letters*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [32] J. R. Chelikowsky, “The pseudopotential-density functional method applied to nanostructures,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, no. 8, p. R33, 2000.
- [33] I. Abarenkov and V. Heine, “The model potential for positive ions,” *Philosophical magazine*, vol. 12, no. 117, pp. 529–537, 1965.
- [34] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Reviews of modern physics*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [35] A. Zunger and M. L. Cohen, “First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms,” *Physical Review B*, vol. 18, no. 10, p. 5449, 1978.
- [36] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [37] L. Kleinman and D. Bylander, “Efficacious form for model pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 48, no. 20, p. 1425, 1982.
- [38] S. Azevedo and R. De Paiva, “Structural stability and electronic properties of carbon-boron nitride compounds,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 75, no. 1, p. 126, 2006.
- [39] D. Robertson, D. Brenner, and J. Mintmire, “Energetics of nanoscale graphitic tubules,” *Physical Review B*, vol. 45, no. 21, p. 12592, 1992.
- [40] X. Blase, A. Rubio, S. Louie, and M. Cohen, “Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 28, no. 5, p. 335, 1994.
- [41] S. Azevedo, R. De Paiva, and J. Kaschny, “Stability and electronic structure of bxnycz nanotubes,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 48, p. 10871, 2006.
- [42] H. Chacham and J. Martins, “Disorder and segregation in bcn graphene-type layers and nanotubes: Tuning the bandgap,” in *APS March Meeting Abstracts*, vol. 2011, pp. T30–001, 2011.