

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

CENTRO DE CIENCIAS EXATAS E DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ALILIANE ALMEIDA DE FREITAS

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO, BN E HÍBRIDOS $B_xC_yN_z$: UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

TESE DE DOUTORADO

JOÃO PESSOA, PB

MARÇO, 2015

ALILIANE ALMEIDA DE FREITAS

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO, BN E HÍBRIDOS $B_xC_yN_z$: UM ESTUDO POR PRIMEIROS PRINCÍPIOS

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo

Co-orientador:
Prof. Dr. Jorge Ricardo de Araujo Kaschny

JOÃO PESSOA, PB
MARÇO, 2015

F866p Freitas, Aliliane Almeida de.
Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono, BN e híbridos $B_xC_yN_z$: um estudo por primeiros princípios / Aliliane Almeida de Freitas.- João Pessoa, 2015.
147f. : il.
Orientador: Sérgio André Fontes Azevedo
Coorientador: Jorge Ricardo de Araújo Kaschny
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN
1. Física. 2. Nanotubos. 3. Junções P-N. 4. Campo elétrico. 5. Estrutura eletrônica. 6. Hidrogenação. 7. Nanofio de carbono.

UFPB/BC CDU: 53(043)

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

DECLARAÇÃO DE TITULAÇÃO
Doutorado

A Comissão Examinadora que abaixo assina este documento, reunida no dia 06 de março de 2015, Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, APROVA **Aliliane Almeida de Freitas** na defesa de sua tese intitulada *"Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Nanotubos de Carbono, BN e Híbridos BxCyNz: um estudo por primeiros princípios"*.

João Pessoa, 06 de março de 2015

Orientador:

Prof. Dr. Sérgio André Fontes Azevedo
(UFPB)

1º Examinador:

Prof. Dr. Alexandre da Silva Rosas
(UFPB)

2º Examinador:

Profa. Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros
(UFRN)

3º Examinador:

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes
(UFPB)

4º Examinador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
(UFC)

À meu esposo Fabricio dos Santos Gama que eu tanto amo

Agradecimentos

A defesa de uma Tese costuma ser o ato final de um longo processo no qual muitas pessoas fizeram parte e ajudaram em diferentes medidas. À elas, agora, os meus agradecimentos.

Primeiramente agradeço ao Professor **Sérgio Azevedo**, que me orientou na iniciação científica, no mestrado e no doutorado. Sua personalidade e sua dedicação sempre foram inspiradoras. Obrigado pelo incentivo, pela ajuda nos trabalhos, pelo companheirismo, pelo aprendizado em conjunto e pela amizade. Serei eternamente grata por tudo. Muito obrigado!

Agradeço ao meu co-orientador o professor **Jorge Kaschny**, pela dedicação, pela boa vontade, pelos ensinamentos e sua constante ajuda nos trabalhos. O senhor foi muito importante na minha caminhada. Muito obrigado por tudo!

Agradeço ao professor **Fernando Morais**, por toda sua dedicação, por estar sempre disponível a ajudar com os seus conhecimentos em física, por sua presença agradável e por ter me auxiliado em momentos difíceis. O senhor é uma pessoa maravilhosa que Deus me deu a oportunidade de conviver.

Agradeço ao professor **Marcelo Machado**, pela colaboração, por sua ajuda nos trabalhos, pelo incentivo e principalmente por seu companheirismo durante o periodo que conviveu com os alunos do Sergio na UEFS.

Agradecimentos ao meu querido esposo **Fabricio**, a quem dedico essa tese. Você foi uma pessoa muito presente e importante no meu mestrado e no meu doutorado e já está sendo no meu pós-doutorado que vai começar agora em março/2015. Obrigado por nunca deixar de atender qualquer coisa que eu precisasse. Obrigado por me desejar um "futuro de muito sucesso", por agüentar o meu estresse, por me ajudar com os seus conhecimentos em física, por ser um bom companheiro e por tornar os meus dias tão felizes. O seu amor é a minha fortaleza. Muito obrigado meu anjo!

Agradeço a minha mãe **Maria** por dar-me todo o seu amor e aos meus irmãos **Nadja** e **Marcos**, que me deram todo apoio, me acompanharam e nunca deixaram de me incentivar. Ao meu pai **Antônio** *in memorian*, que com certeza estaria muito feliz em compartilhar esta conquista conosco. Vocês sempre se orgulharam muito de mim, o que me investiu de um certa responsabilidade, na qual não poderia desaponta-los, e, por isso, sempre tentei fazer o melhor.

Agradeço aos professores da UFPB, **Alexandre Rosas**, **Valdir** e **Albert Petrov**, aos professores da UEFS **Carlos Alberto**, **Alexandre Carvalho** e **Marildo** e ao professor da UFRN

Claudionor Bezerra que me concedeu a oportunidade para fazer o pós-doutorado na UFRN.

Agradeço aos meus tios **Neires**, **Aristides**, **Vilson**, **Cecilia**, **Marcão**, **Jilmar** e **Sonia** e aos meus primos **Ian**, **Wendely**, **Cleine**, **Everson**, **Ercilia** e **Ane** que tanto me auxiliaram e me icentivaram.

Agradeço a minha tia **Zuzu** do Sítio do Conde.

Agradeço aos colegas de pesquisa: **Ananias**, **Matheus**, **Danilo**, **Rebeca**, **Janaira**, **Jemima**, **Elias**, **Thiago Silva**, **Thiago Guerra**, **Bertulio**, **Mirleide** e **Jilvan**.

Agradeço especialmente à **Rebeca** e **Ananias** pelo companheirismo sempre presente e toda ajuda na pesquisa, esta conquista sem dúvida tem uma importante contribuição de vocês.

Agradeço especialmente à **Janaira** pelo carinho, conselhos e por nossa interação na pesquisa. Muito obrigado **Janna**.

Agradeço as minhas amigas **Joana**, **Danni**, **Geise**, **Isabela** e **Dai** e ao meu querido amigo **Marcio** "chega para arrochar" pela amizade e por tudo que fizeram por mim. Sejam felizes!

Agradeço aos colegas de sala: **Julio** "Ahhhhhh CAPES" e **Bruno Duiu** por sua companhia.

Agradeço a minha diarista **Ana** pela amizade e por todo cuidado com o meu lar.

Agradeço aos colegas e amigos que eu ganhei durante todos esses anos, que tiveram, cada um, a sua contribuição imprescindível para o meu enriquecimento pessoal e/ou profissional: **Arthur**, **Nelsinho da Bahia**, **Thiagão**, **José Jeilson**, **João** (o paulista), **João** (da óptica), **Gislaine**, **Leo**, **Silvina**, **Najara**, **Tony**, **Lazaro**,**Campinas**, **Ana Paula**, **Julio**, **Edu**, **Erick**, **Rodrigo**, **Du** (impacto profundo), **Adriano**, **Clarissa**, **Paulo**, **Gabriel** e **Michele**.

Finalmente, agradeço o apoio financeiro dado pela **CAPES**, pela **CAPES/**Nanobiotec e pelo INCT-Nanomateriais de Carbono.

"Curió bebeu a água
Mas ainda tem coco
Mel de engenho com cachaça e alegria
Um pouco..."

—ZECA PAGODINHO

Resumo

No presente trabalho, usamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, como implementado no código SIESTA, para investigarmos as alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono, de BN e híbridos $B_xC_yN_z$, produzidas por um ou dois dos seguintes mecanismos: dopagem com átomos de carbono, aplicação de campos elétricos externos, pelo achatamento da secção transversal, encapsulamento de um nanofio de carbono ou pela adsorção de átomos de hidrogênio (hidrogenação).

Iniciamos com o estudo de nanotubos de nitreto de boro de parede dupla (DWBNNTs), zig-zag e armchair, dopados com átomos de carbono, com vetores quirais (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10), respectivamente. Duas situações de dopagem foram consideradas: um átomo de C substituindo um átomo de B na parede interna (IW) e um átomo de C substituindo um átomo de N na parede externa (OW) a qual chamamos de $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$, e a situação oposta resulta em $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$. Neste sentido, construímos um (semicondutor do tipo-p)@(semicondutor do tipo-n) e um (semicondutor do tipo-n)@(semicondutor do tipo-p) onde os DWBNNTs resultantes podem ser pensados como junções p-n. Paralelamente, aplicamos um campo elétrico externo, com magnitude de 0,3 V/Å, em diferentes direções, a saber, perpendicular (E_y), paralelo (E_x) e anti-paralelo (E_{-x}) a linha formada pelos dopantes. Assim, dependendo da direção do campo aplicado, observamos um aumento ou diminuição do gap de energia entre os níveis de defeitos (E_{ig}) e tais casos estão relacionados a polarização reversa e direta da junção p-n, respectivamente.

Em seguida, estudamos a inserção de um nanofio de carbono (CNW) no interior de um nanotubo de carbono e de BN, ambos com vetor quiral (10.0). Tais sistemas foram chamados de CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, respectivamente. Nós produzimos o achatamento dos nanotubos e verificamos o comportamento da estrutura atômica do nanofio a medida que o achatamento do nanotubo aumenta. A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que para ambos os CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, existe uma distancia crítica d_c (distância entre os planos paralelos dos nanotubos achatados (d)), com um valor de ≈ 3.60 Å, de tal forma que nós podemos resumir as nossas descobertas como: no caso de $d > d_c$, o nanofio de carbono não sofre nenhuma deformação; e no caso reverso ($d < d_c$), o nanofio de carbono liga-se a parede do nanotubo e sofre deformações. Em relação as propriedades eletrônicas, verificamos que o encapsulamento do CNW nos SWCNT e SWBNNT, produz uma significativa redução do gap de energia (E_g) de tais siste-

mas. Além disso, observamos a formação de pontos de Dirac para algumas taxas de achatamento dos nanotubos.

Por último, nós realizamos um estudo da adsorção de átomos de hidrogênio (hidrogenação) sobre a superfície de um nanotubo de parede dupla de nitreto de boro (DWBNNTs) e um nanotubo híbrido de nitreto de boro e carbono (DW$(BN)_xC_y$NTs). Devido ao fato dos nanotubos possuírem duas paredes, consideramos os seguintes casos: (i) coberturas de 2H, 4H, 8H, 12H e 16H na parede interna, (ii) coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H na parede externa e (iii) coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H em ambas as paredes. Curiosamente, verificamos que em todas as coberturas de hidrogênio consideradas, uma forte deformação ocorre nos locais de hidrogênio, fazendo a secção transversal dos nanotubos se transformar em diferentes formas poligonais: elipsoidal, retangular, hexagonal ou octaedral. Para coberturas de 16H e 32H apenas na parede externa, observamos que alguns hidrogênios se dessorveram da parede formando moléculas de H_2 isoladas sem orientação preferencial. Verificamos que em alguns casos, os ângulos de ligação entre os átomos de B, N e H ou C e H exibem características da hibridação sp^3. Com relação a estabilidade estrutural, verificamos que a adsorção de átomos de H em DWBNCNTs é mais favorável do que em DWBNNTs. Ademais, concluímos que é possível controlar o gap de energia dos nanotubos através da cobertura de hidrogênio.

Palavras-chave: NANOTUBOS, JUNÇÕES P-N, CAMPO ELÉTRICO, ESTRUTURA ELETRÔNICA, DFT, HIDROGENAÇÃO, NANOFIO DE CARBONO, ACHATAMENTO

Abstract

In the present work, we use first-principles calculations based on density functional theory, as implemented in the SIESTA code, to investigate the changes in the structural and electronic properties of the carbon, BN, and hybrid $B_xC_yN_z$ nanotubes produced by one or two of the following mechanisms: doping with carbon atoms, the application of external electric fields, by flattening of the cross section, the encapsulation of a carbon nanowire or the adsorption of hydrogen atoms (hydrogenation).

We start with the study of double-walled boron nitride nanotubes (DWBNNTs), zig-zag and armchair, doped with carbon atoms, with chiral vectors (8,0)@(16,0) and (5,5)@(10,10), respectively. Two types of doping were considered: one C atom substituting a B atom on the inner wall (IW) and one C atom substituting a N atom on the outer wall (OW), which we call of $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$, and the opposite situation results in $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$. In this sense, we generate a (type-*p* semiconductor)@(type-*n* semiconductor) and a (type-*n* semiconductor)@(type-*p* semiconductor), where the resulting DWBNNTs can be thought of as *p*-*n* junctions. At the same time, we apply an external electric field, with magnitude of 0,3 V/Å, in different directions, namely, perpendicular (E_y), parallel (E_x), and antiparallel (E_{-x}) to the line formed by the dopants. Thus, depending on the direction of the applied field, we observe an increase or decrease in the band gap energy between the defect levels (E_{ig}), and such cases are related to the reverse and direct polarization of the *p*-*n* junction, respectively.

Afterwards, we study the insertion of a carbon nanowire (CNW) inside a (10.0) zigzag carbon nanotube and inside a (10.0) zig-zag BN nanotube. Such systems were called CNW@SWCNT and CNW@SWBNNT, respectively. We produce the flattening of the nanotubes and verify the behavior of the atomic structure of the nanowire as the flattening of the nanotube increases. From the obtained results, it was possible to conclude that, for both CNW@SWCNT and CNW@SWBNNT, there is a critical distance d_c (distance between the parallel planes of the flattened nanotubes (d)), with the value of ≈ 3.60 Å, so that we can summarize our findings as follows: in the case $d > d_c$, the carbon nanowire does not undergo any deformation; and in the reverse case ($d < d_c$), the carbon nanowire binds to the wall of the nanotube and undergoes deformations. Regarding the electronic properties, we verify that the encapsulation of the CNW inside the SWCNT and SWBNNT, produces a significant reduction of the band gap energy (E_g) of such systems. Moreover, we observe

the creation of Dirac points for some flattening ratios of the nanotubes.

Finally, we carry out a study on the adsorption of hydrogen atoms (hydrogenation) on the surface of double-walled boron nitride nanotubes (DWBNNTs) and hybrid nanotubes of boron nitride and carbon (DW$(BN)_xC_y$NTs). Due to the fact that the nanotubes have two walls, we consider the following cases: (i) coverages of 2H, 4H, 8H, 12H, and 16H on the inner wall, (ii) coverages of 2H, 4H, 8H, 16H, and 32H on the outer wall, and (iii) coverages of 2H, 4H, 8H, 16H, and 32H on both walls. Curiously, we find that for all hydrogen coverages considered, a strong deformation occurs in the hydrogen regions, causing the cross section of the nanotubes take different polygonal shapes: ellipsoidal, rectangular, hexagonal or octahedral. For coverages of 16H and 32H only on the outer wall, we observe that some hydrogens desorbed from the wall forming isolated H_2 molecules without preferential orientation. We verify that, in some cases, the bond angles between the B, N and H or C and H atoms exhibit characteristics of the sp^3 hybridization. Regarding the structural stability, we verify that the adsorption of H atoms in DWBNCNTs is more favorable than in DWBNNTs. Moreover, we conclude that is possible to control the band gap energy of the nanotubes through the hydrogen coverage.

Keywords: NANOTUBES, P-N JUNCTIONS, ELECTRIC FIELD, ELECTRONIC STRUCTURE, DFT, HYDROGENATION, CARBON NANOWIRE, FLATTENING

Sumário

Agradecimentos **ii**

Resumo **v**

Abstract **vii**

Lista de Figuras **xi**

Lista de Tabelas **xix**

INTRODUÇÃO **1**

0.1 O átomo de carbono e suas formas alotrópicas 1
0.2 O Grafeno 5
0.3 Conceitos e Propriedades dos Nanotubos de Carbono 8
0.4 O nitreto de boro e o h-BN 14
0.5 Conceitos e Propriedades dos Nanotubos de Nitreto de Boro 16
0.6 Nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$ 18
0.7 Objetivos da Tese 20

1 Metodologia **23**

1.1 Considerações Gerais 23
1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer 25
1.2.1 Teoria de Hartree 26
1.2.2 Teoria de Hartree-Fock 27
1.3 Teoria do Funcional da Densidade 30
1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn 30
1.3.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham 32
1.3.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade. 35
1.4 Teoria do Pseudopotencial 36
1.4.1 Funções Base 39
1.5 O código computacional SIESTA 40

2 Efeito do Campo Elétrico nas Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Dupla Dopados com Carbono 41

2.1 Motivação . . . 41
2.2 Detalhes dos Cálculos . . . 42
2.3 Resultados e Discussões . . . 45
2.3.1 Propriedades Estruturais . . . 45
2.3.2 Propriedades Energéticas . . . 48
2.3.3 Propriedades Eletrônicas . . . 52

3 Nanofio de Carbono Inserido no Interior de Nanotubos de BN e Carbono Deformados 61

3.1 Motivação . . . 61
3.2 Detalhes dos Cálculos . . . 63
3.3 Resultados e Discussões . . . 65
3.3.1 Propriedades Estruturais . . . 65
3.3.2 Propriedades Eletrônicas . . . 73

4 Adsorção de Átomos de Hidrogênio em Nanotubos de Parede Dupla de BN e $B_xC_yN_z$ 81

4.1 Motivação . . . 81
4.2 Estruturas Investigadas . . . 84
4.3 Resultados e Discussões . . . 89
4.3.1 Estabilidade Estrutural . . . 89
4.3.2 Propriedades Eletrônicas . . . 101

CONSIDERAÇÕES FINAIS 108

A Junção *p-n* 112

Referências Bibliográficas 115

Lista de Figuras

1 Representação dos orbitais sp^3 do carbono na estrutura do diamante. 2

2 Representação dos orbitais sp^2 e p_z do carbono na estrutura do grafite. 2

3 Estruturas moleculares dos fullerenos C_{60} e C_{70}. 3

4 Em (a), temos uma imagem TEM de um nanotubo de carbono sobre um substrato de silício, extraído de [6]. Em (b), temos o modelo teórico de um nanotubo de carbono. 3

5 Em (a), temos uma representação da estrutura de um nanofio de carbono (CNW) e a representação dos orbitais *sp* do carbono. Em (b) e (c), temos a representação do poliino e do cumuleno, extraidas de [9]. 4

6 Em (a), temos a estrutura do grafite que consiste em uma superposição de folhas de grafeno separadas por uma distância de 3,35 Å. Em (b), temos a representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono. 5

7 Em (a), temos a célula unitária da folha de grafeno no espaço real. Em (b), temos a célula unitária do grafeno no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria estão marcados: Γ, M e K 7

8 Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via *tight-binding*. A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução (π*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). A direita, é mostrada uma imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K'). . . 7

9 Em (a), temos imagens TEM de três nanotubos de carbono com múltiplas paredes (MWCNTs) da primeira descoberta feita por Ijima [20]. Em (b), temos o modelo teórico de um MWCNT. 8

10 Em (a), temos imagens TEM de nanotubos de parede simples SWCNT feitas por Ijima *et al*, extraídas de [21]. Em (b), temos um nanotubo de carbono como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica. 9

11 Esquema de uma folha de grafeno bidimensional ilustrando os vetores de rede $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, e o vetor quiral $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Os casos dos tubos zig-zag (n,0) e armchair (n,n) estão indicados pelas linhas tracejadas. O vetor **T** fornece o comprimento da célula unitária do tubo. 11

12 Nanotubos (a) zigzag, (b) armchair e (c), (d) e (e) quirais. 11
13 Em (a), temos uma imagem TEM de *bundles* de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs). Em (b), temos o modelo representativo de tal *bundles*. Extraídas de [33]. 13
14 Ilustração de quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) w-BN e (d) c-BN. 15
15 Em (a), temos a similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal. Em (b) e (c), temos imagens HRTEM de uma folha única de BN. O círculo verde é composto por três átomos de nitrogênio (os pontos mais brilhantes) e três átomos de boro (os pontos mais escuros). Extraído de [52]. 15
16 Esquema de uma folha de h-BN bidimensional ilustrando os vetores de rede $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, e o vetor quiral $\mathbf{C}_h$= n$\mathbf{a}_1$ + m$\mathbf{a}_2$. Os casos dos tubos zig-zag (n,0) e armchair (n,n) estão indicados pelas linhas tracejadas. O vetor **T** fornece o comprimento da célula unitária do tubo. Em (b), temos o modelo dos nanotubos de BN zigzag, armchair e quiral. 17
17 Em (a), temos uma imagem HRTEM de um MWBNNT. Em (b), temos o padrão de difração de elétrons do tubo revelando uma quiralidade em zig-zag. Em (c), temos um zoom da imagem mostrada na figura (a) representando o arranjo hexagonal (ver estrelas vermelhas para maior clareza). Extraído de [66] 17
18 Em (a) e (b), temos uma ilustração de monocamadas e nanotubos com composição BC_2N. Em (c), temos uma imagem FESEM de nanotubos com composição BCN, extraída de [43]. Em (d), temos um mapeamento dos átomos boro, carbono e nitrogênio em nanotubos de BCN obtido por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), extraída de [78]. 19

1.1 Coordenadas de um sistema molecular:i,j=elétrons; A,B=núcleos 25
1.2 Ciclo de auto-consistência da DFT. 35
1.3 Na LDA, o sistema de muitos corpos é considerado como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás, onde em cada pequeno volume a densidade é constante. 35

2.1 Ilustração dos nanotubos de BN de parede dupla investigados. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados pelas esferas de cores amarelas, pretas e vermelhas. Em (a_1) e (b_1) temos os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) puros. Em (a_2) e (b_2) temos os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) com o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$. Em (a_3) e (b_3) temos os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) com o defeito $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$. . 43

2.2 Esquema ilustrativo da direção do campo elétrico aplicado em todos os sistemas estudados. Em todos os casos, o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo dos nanotubos. Em a), b), e c) o campo é aplicado a partir do lado puro para o lado dopado (E_x), a partir do lado dopado para o lado puro (E_{-x}), e perpendicular a uma linha formada pelos dopantes (E_y), respectivamente. O quadro acima ilustra o sistema de coordenadas cartesianas. 44

2.3 Esquema ilustrativo dos planos atômicos das paredes internas e externas dos DWBNNTs. O plano I, e os outros planos em azul são perpendiculares (e as ligações B-N devem sofrer deformações) para E_y paralelo (e as ligações B-N devem sofrer deformações) para E_x e E_{-x}, enquanto que o plano II e os demais em roxo são paralelos à E_y e perpendiculares a E_x e E_{-x}. Os átomos em cinza são intermediários e devem ser afetados por E_x, E_{-x} e E_y. Na parede interna temos o plano atômico N-B-N e na parede externa temos o plano atômico B-N-B. 47

2.4 Estruturas de bandas de energia para os DWBNNTs puros e dopados sem a influência de campos elétricos externos. O nível de Fermi é representado pelas linhas azuis tracejadas. 53

2.5 Em (a) e (b) está mostrada a densidade de carga associada à VB_T e CB_B dos (8.0)@(16.0) e (5.5)@(10.10), respectivamente. Em (c) e (d) está mostrada a densidade de carga associada à VB_T e CB_B do (8.0)@(16.0) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, respectivamente. Em (e) e (f) está mostrada a densidade de carga associada à VB_T e CB_B do (5.5)@(10.10) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, respectivamente. 54

2.6 Densidades de estados spin polarizadas para os (8.0)@(16.0) e (5.5)@(10.10) DWBNNTs com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$. O nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada. 55

2.7 Estrutura de bandas para os DWBNNTs estudados. Em a_1), a_2), a_3), a_4) e c_1), c_2), c_3), c_4) temos o (8,0)@(16,0) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ sob nenhum campo e sujeito aos campos E_x, E_{-x} e E_y, respectivamente. Enquanto que em b_1), b_2), b_3), b_4) e d_1), d_2), d_3), d_4) temos o (5,5)@(10,10) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ sob nenhum campo e sujeito aos campos E_x, E_{-x} e E_y, respectivamente. O nível de Fermi é representado pelas linhas azuis tracejadas. 58

2.8 Densidades locais de estados associados com o fundo da banda de condução (CB_B) e o topo da banda de valência (VB_T) para o (8,0)@(16,0) DWBNNT puro, na situação onde nenhum campo é aplicado a) e d), e nos casos em que campos elétricos com intensidade de 0.3 V/Å aplicados nas direções E_x b) e e) e E_{-x} c) e f). 59

2.9 Densidades de carga associadas ao topo da banda de valência (VB_T), ao fundo da banda de condução (CB_B), ao primeiro estado acima do topo da banda de valência (VB_{T-1}), e o primeiro estado abaixo da banda de condução (CB_{B+1}), para o (8,0)@(16,0) DWBNNT com o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ sob nenhum campo (parte superior), E_x = 0.3 V/Å e E_{-x} = -0.3 V/Å para as partes mais abaixo. 60

3.1 A Figura (a) mostra a inserção de moleculas de C_{60} no interior de um SWCNT, extraída de [106]. As Figuras (b) e (c) mostram imagens TEM de estruturas do tipo "vagem de ervilha" formadas por SWCNTs e moleculas de C_{60}, extraídas de [106] e [107], respectivamente. A Figura (d) mostra uma imagem HRTEM de dois nanotubos de carbono de múltiplas paredes paralelos. Cada MWCNTs contem um longo nanofio de carbono (CNW) inserido no interior do tubo mais interno. Os nanofios de carbono possuem comprimentos de $\simeq$ 20 nm. As extremidades do nanotubo são tampadas por hemisférios de C_{60} e as extremidades do nanofio de carbono estão conectadas em tais hemisférios. A Figura (d) mostra o modelo atômico do nanofio de carbono inserido dentro do tubo mais interno do MWCNT. Extraído de [114]. 62

3.2 Ilustração das estruturas investigadas. Em (a), (b) e (c) temos o CNW@SWCNT para η = 0.0, 0.36 e 0.56, respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos o CNW@SWBNNT para η = 0.0, 0.36 e 0.56, respectivamente. As esferas brancas, cinzas e pretas representam os átomos de carbono, boro e nitrogênio. 64

3.3 Ilustração das estruturas investigadas. Em (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g) temos o CNW@SWCNT para η = 0.0, 0.29, 0.36, 0.43, 0.51, 0.56 e 0.61, respectivamente. Em (h), (i), (j), (i), (m), (n) e (o) temos o CNW@SWBNNT para η = 0.0, 0.29, 0.36, 0.43, 0.51, 0.56 e 0.61, respectivamente. Em (p) temos uma ilustração dos átomos do nanofio que foram enumerados. As esferas brancas, cinzas e pretas representam os átomos de carbono, boro e nitrogênio. 67

3.4 Ilustração das estruturas relaxadas para η = 0.61. Em (a) temos o CNW@SWCNT e em (b) temos o CNW@SWBNNT. 69

3.5 Energia de strain, E_{strain}, plotada em função de 1/d, onde d é a distância entre os dois planos paralelos do nanotubo achatado. As linhas solidas correspondem ao fit linear obtidos para o CNW@SWCNT e o CNW@SWBNNT. 72

3.6 Bandas de energia para: (a) CNW, (b) SWCNT, (c) CNW@SWCNT, (d) SWBNNT e (e) CNW@SWBNNT. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi. 74

3.7 Bandas de energia para o CNW@SWCNT em função da taxa de achatamento η. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi. 75

3.8 Bandas de energia para o CNW@SWBNNT em função da taxa de achatamento η. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi. 76
3.9 PDOS calculada para alguns CNW@SWCNT selecionados. A linha preta solida indica a contribuição devido aos átomos de boro, a linha preta pontilhada indica a contribuição devido aos átomos de nitrogênio e a linha solida marrom indica a contribuição devido aos átomos de carbono. O nivel de Fermi E_f é indicado pela linha solida vertical. 78
3.10 Vista da secção transversal e vista lateral da densidade de estados localizada (LDOS) associada com o fundo da banda de condução (CB_B) e o topo da banda de valência (VB_T) do CNW@SWCNT para: (a) η= 0.0, (b) η= 0.29 e (c) η= 0.56. 79
3.11 Vista da secção transversal e vista lateral da densidade de estados localizada (LDOS) associada com o fundo da banda de condução (CB_B) e o topo da banda de valência (VB_T) do CNW@SWBNNT para: (a) η= 0.0, (b) η= 0.29 e (c) η= 0.56. 80

4.1 A Figura (a) mostra o modelo atômico do grafano, extraída de [130]. A Figura (b) mostra a estrutura de bandas de energia e a densidade de estados projetada (PDOS) do grafano, extraída de [130]. 82
4.2 A Figura (a) mostra o modelo atômico do BN-*Phane* com o padrão do tipo-barco, extraída de [132]. A Figura (b) mostra o modelo atômico do BN-*Phane* com o padrão do tipo-cadeira, extraída de [132]. Os valores típicos do ângulos de ligação B-(N-H) e N-(B-H) são indicados em cada figura. 82
4.3 Ilustração das secções transversais do (8,0)@(16,0) DWBNNT em diferentes níveis de hidrogenação. Na primeira linha temos o (8,0)@(16,0) DWBNNT puro. Na segunda linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 12H e 16H, apenas na parede interna, ou seja, **A(2,0)**, **A(4,0)**, **A(8,0)**, **A(12,0)** e **A(16,0)**, respectivamente. Na terceira linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H, apenas na parede externa, ou seja, **A(0,2)**, **A(0,4)**, **A(0,8)**, **A(0,16)** e **A(0,32)**, respectivamente. Na quarta linha temos coberturas de 2H, 4H e 8H, em ambas as paredes, ou seja, **A(2,2)**, **A(4,4)** e **A(8,8)**, respectivamente. 87

4.4 Ilustração das secções transversais do (8,0)@(16,0) DWBCNNT em diferentes níveis de hidrogenação. Na primeira linha temos o (8,0)@(16,0) DWBCNNT puro. Na segunda linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 12H e 16H, apenas na parede interna, ou seja, **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)**, **B(12,0)** e **B(16,0)**, respectivamente. Na terceira linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H, apenas na parede externa, ou seja, **B(0,2)**, **B(0,4)**, **B(0,8)**, **B(0,16)** e **B(0,32)**, respectivamente. Na quarta linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H ou 32H em ambas as paredes, ou seja, **B(2,2)**, **B(4,4)** e **B(8,8)**, **B(16,16)** e **B(16,32)**, respectivamente. 88

4.5 Energias de adsorção (E_{ads}), em função da cobertura de átomos de hidrogênio para o DWBNNT e o DWBCNNT. Em (a) nós temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Em (b), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Em (c), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**. 91

4.6 Em (a), (b), (c), (d) e (e) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ para **A(2,0)**, **A(4,0)**, **A(8,0)**, **A(12,0)** e **A(16,0)**, respectivamente. Em (f), (g), (h), (i) e (j) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$ para **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)**, **B(12,0)** e **B(16,0)**, respectivamente. 93

4.7 Em (a), (b), (c), (d) e (e) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ para **A(0,2)**, **A(0,4)**, **A(0,8)**, **A(0,12)** e **A(0,16)**, respectivamente. Em (f), (g), (h), (i) e (j) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ para **B(0,2)**, **B(0,4)**, **B(0,8)**, **B(0,12)** e **B(0,16)**, respectivamente. 94

4.8 Em (a), (b) e (c) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ para **A(2,2)**, **A(4,4)**, **A(8,8)**, respectivamente. Em (d), (e), (f), (g) e (h) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$, $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$ para **B(2,2)**, **B(4,4)**, **B(8,8)**, **B(16,16)** e **B(16,32)**, respectivamente. 95

4.9 Energia de deformação em função do numero de átomos de hidrogênio. As letras **A** e **B** especificam o DWBNNT e o DWBNCNT, respectivamente. 96

4.10 Ilustração esquemática explicando o diâmetro das paredes. Em (a), nós temos o DWBNNT puro. Em (b), nós temos o DWBNNT com a cobertura de 16H na parede interna. Os valores de D_o e D foram calculados fazendo a média aritmética entre as distâncias de átomos diametralmente opostos. 97

4.11 Energias de interação (E_{int}), em função da cobertura de átomos de hidrogênio para o DWBNNT e o DWBCNNT. Em (a), nós temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Em (b), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Em (c), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**. 100

4.12 Gap de energia em função da cobertura de átomos de hidrogênio para o DWBNNT e o DWBCNNT. Em (a), nós temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Em (b), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Em (c), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**. 101

4.13 Estrutura de bandas de energia para o DWBNNT puro (especificado pela letra **A**) e em diferentes níveis de hidrogenação. Na segunda linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Na terceira linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Na quarta linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**. As linhas tracejadas correspondem aos níveis de Fermi que estão centralizados no valor zero. 103

4.14 Estrutura de bandas de energia para o DWBCNNT puro (especificado pela letra **B**) e em diferentes níveis de hidrogenação. Na segunda linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Na terceira linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Na quarta linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**. As linhas tracejadas correspondem aos níveis de Fermi que estão centralizados no valor zero. As linhas tracejadas correspondem aos níveis de Fermi que estão centralizados no valor zero. 104

4.15 Densidade de estados localizada (LDOS) associada ao fundo da banda de condução e o topo da banda de valência. Em (a) e (b), temos o DWBNNT e DWBCNNT, respectivamente. Em (c) e (d), temos o DWBNNT e DWBCNNT, respectivamente, com coberturas de 16 átomos de hidrogênio na parede interna. Em (e) e (f), temos o DWBNNT e DWBCNNT, respectivamente, com coberturas de 32 átomos de hidrogênio na parede externa. 106

4.16 Densidade de estados projetada (PDOS) para os DWBNNTs e DWBCNNTs puros e em diferentes níveis de hidrogenação: 8, 16 e 32 átomos de H. 107

A.1 Modelo para as estruturas de bandas de energia; (a) semicondutor do tipo-*p*, (b) semicondutor do tipo-*n* e (c) uma junção *p*-*n*. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi 113
A.2 Acima do quadro nós temos um esquema que ilustra a formação de uma junção *p*-*n*. No quadro abaixo temos o efeito da tensão externa na espessura da região de carga espacial e na altura da barreira de potencial da junção *p*-*n*: (a) situação em equilíbrio; (b) polarização direta; (c) polarização reversa. 113

Lista de Tabelas

1 Propriedades estruturais de nanotubos de carbono (n,m). 12

2.1 Numero de átomos por celula unitaria, diâmetro da parede interna (IWD), diâmetro da parede externa (OWD) e distância entre paredes (ΔW) para dos DWBNNTs puros e dopados com carbono. 46
2.2 Distância entre paredes (ΔW) dos DWBNNTs, puros e dopados com carbono, sob campos elétricos aplicados perpendicularmente ao eixo dos nanotubos. 46
2.3 Energias de formação (E_{form}) e variação da energia ΔE, para os DWBNNTs estudados sobre a ação de campos elétricos perpendiculares iguais á 0.3 V/Å em diferentes direções. 50
2.4 Polarizabilidade α calculada para os DWBNNTs estudados sob a influ?ncia de um campo elétrico externo de 0.3 V/Åem diferentes direções. 51
2.5 Gaps de energia entre os niveis de defeitos isolados C_B e C_N (E_{ig}) calculados para os DWBNNTs dopados, sob a influência de campos elétricos externos aplicados em diferentes direções. 57

3.1 Comprimento das ligações entre os átomos de carbono nos nanofios inseridos no interior de SWCNTs e SWBNNTs deformados, como ilustrado pela Figura 3.3 (p). 68
3.2 Energias de interação (E_{int}) e gaps de energia (E_g) para os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs em função da taxa de achatamento η. 70
3.3 Força de deformação (F_L) para os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs como uma função da taxa de achatamento η. 72

4.1 Informações sobre os nanotubos de parede dupla estudados: Número de átomos $\mathbf{n}_{atoms}$, energia total por átomo $\mathbf{E}_{total}$, diâmetro da parede interna $\mathbf{D}_{IW}$, diâmetro da parede externa $\mathbf{D}_{OW}$ e distância entre as paredes $\Delta\mathbf{D}$. 85
4.2 Valores das deformações das paredes internas e externas, $\xi_{[\mathbf{IW}]}$ e $\xi_{[\mathbf{OW}]}$, respectivamente, e distância entre as paredes Δd. A letra **A** especifica o DWBNNT e a letra **B** especifica o DWBCNNT. 98

INTRODUÇÃO

Neste capítulo introdutório, faremos uma breve revisão sobre alguns pontos importantes, sob os quais apoiam-se as origens da Nanotecnologia ou que são, simplesmente, necessários para a compreensão de alguns conceitos abordados nessa tese. Dentre esses pontos estão o átomo de carbono, o nitreto de boro (BN), o grafeno, os nanotubos de carbono, os nanotubos de BN e os nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$.

0.1 O átomo de carbono e suas formas alotrópicas

O carbono é um elemento químico que existe em grande quantidade nos seres vivos e é extraordinário devido à sua versatilidade em formar compostos totalmente diferentes. Este elemento tão abundante, faz parte da família IVA da tabela periódica, tem número atômico Z = 6, massa atômica 12u e sua distribuição eletrônica no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons que estão no orbital $1s^2$ são chamados de "elétrons do caroço" e os 4 elétrons dos orbitais $2s^2 2p^2$ são os elétrons de valência [1]. Suas formas alotrópicas, dentre elas os fullerenos e os nanotubos de carbono, incluem, surpreendentemente, uma das substâncias mais frágeis e baratas (o grafite) e uma das mais duras e raras (o diamante). Assim, o que explica tamanha inconstância do átomo de carbono são as hibridizações sp , sp^2 e sp^3 que este átomo faz. Uma descrição mais detalhada sobre tais hibridizações do átomo de carbono é dada na referência [2].

A hibridização sp^3 proporciona uma explicação para as ligações nas moléculas tetraédricas [2]. No diamante, cada átomo de carbono está ligado covalentemente à outros quatro, localizados nos vértices de um tetraedro regular. Assim, podemos atribuir a cada átomo de carbono uma hibridização sp^3 (ver Figura 1). O comprimento da ligação C-C é de 1.54 Å. O diamante, por sua vez, é um isolante elétrico e térmico, transparente e duro. Por esta última característica é utilizado para cortar blocos de granito. Sua densidade é igual á 3.51 g/cm^3.

No grafite [3], os átomos de carbono estão arranjados em camadas hexagonais denominadas de grafeno. Nesse caso, cada átomo de carbono encontra-se sp^2 hibridizado, constituindo três ligações tipo σ no plano e, com os orbitais p_z, formam ligações tipo π com os elétrons distribuídos na superfície do grafeno (ver figura 2). O grafite, presente na ponta do lápis, é a forma mais estável do carbono, constitui um sólido macio e cinza, é um bom condutor de calor e eletricidade e possui

densidade igual á 2.25 g/cm^3.

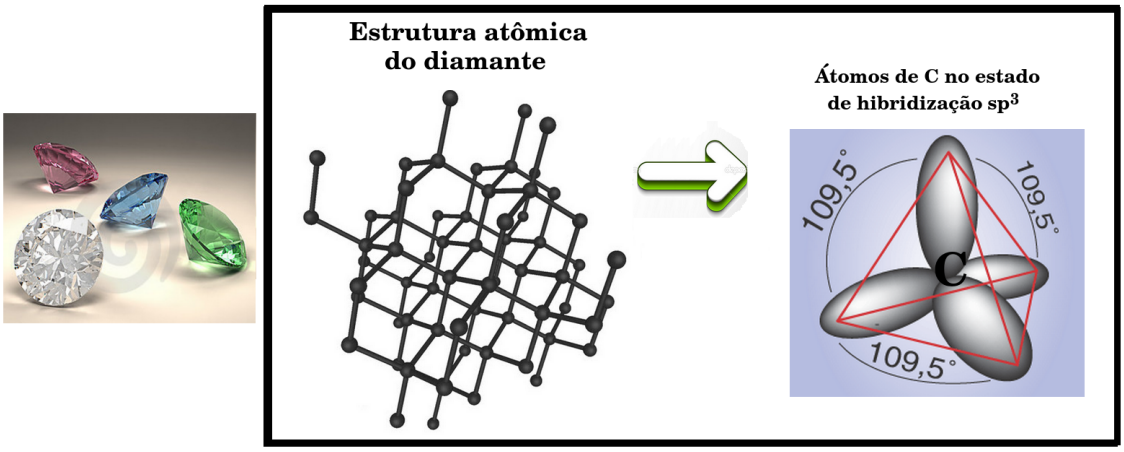


Figura 1 Representação dos orbitais sp^3 do carbono na estrutura do diamante.

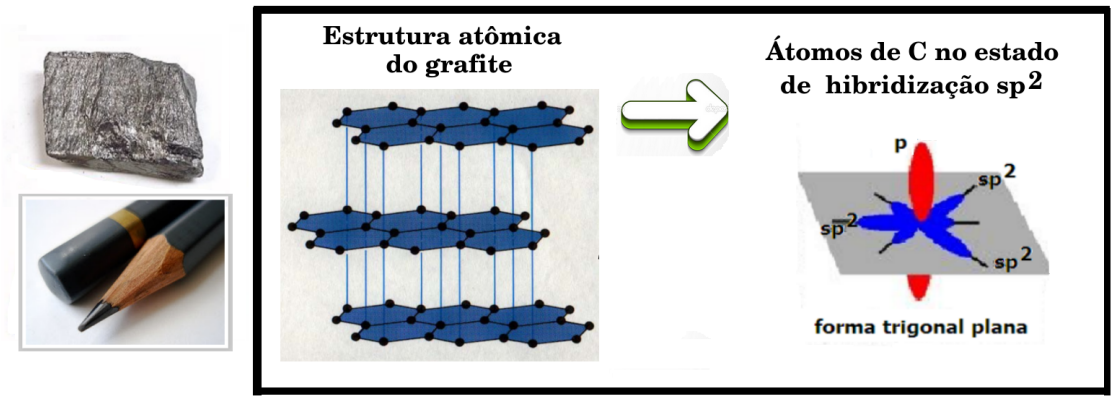


Figura 2 Representação dos orbitais sp^2 e p_z do carbono na estrutura do grafite.

Até a metade da década de 1980, só eram conhecidos dois alótropos do carbono: o diamante e o grafite. Porém, em 1985 Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl anunciaram a descoberta de uma nova forma alotrópica. Essa nova variedade era bem diferente das outras duas. Em vez de cristais com uma infinidade de átomos unidos (como o diamante e o grafite), o novo alótropo é constituído por moléculas com 60 átomos de carbono (C_{60}) [4]. Foi nomeado *buckminsterfulereno*, porém é mais conhecido como fulereno. A molécula de fulereno (ver figura 3), parece com uma bola de futebol microscópica formada por 20 faces pentagonais e 12 hexagonais. Seu diâmetro é de aproximadamente 0,7nm e os carbonos encontra-se sp^2 hibridizados. Depois dessa descoberta, outros fulerenos já foram sintetizados, como por exemplo, o C_{70}. Sua molécula não é tão esférica como a do C_{60}, lembrando mais o aspecto de um ovo.

Nos nanotubos de carbono [5], a hibridização dos átomos de carbono, apesar de ser da mesma natureza do grafite, não é um sp^2 "puro", uma vez que as direções dos orbitais sofrem distorções devido aos efeitos de curvatura da superfície. Como resultado, temos um padrão de hibridização tipo $sp^{2+\zeta}$ ($0 < \zeta < 1$), levando a novas propriedades mecânicas e eletrônicas. Nas próximas seções trataremos especialmente dos nanoubos de carbono.

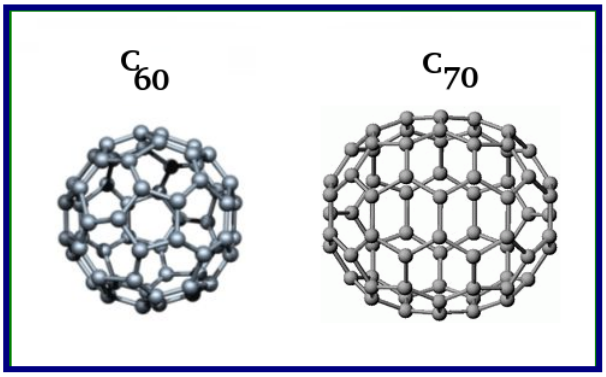


Figura 3 Estruturas moleculares dos fullerenos C_{60} e C_{70}.

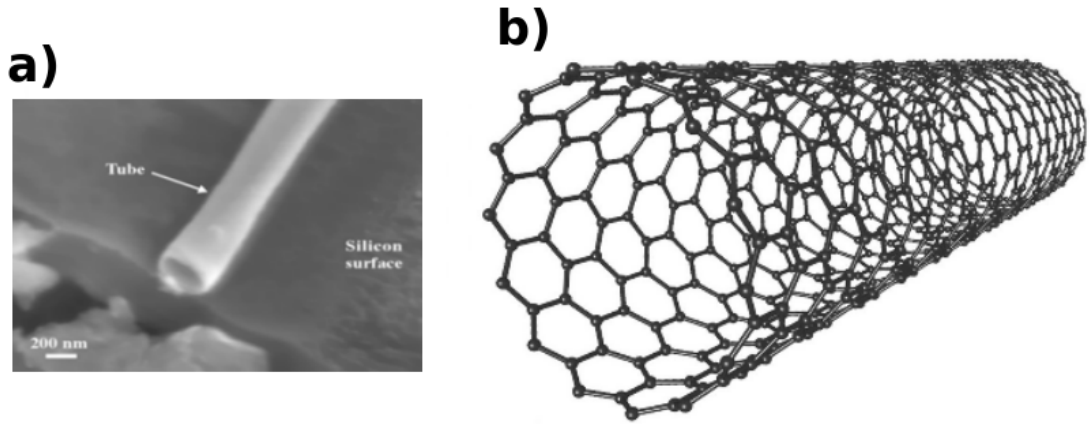


Figura 4 Em (a), temos uma imagem TEM de um nanotubo de carbono sobre um substrato de silício, extraído de [6]. Em (b), temos o modelo teórico de um nanotubo de carbono.

Sobre os alótropos do carbono com hibridização *sp*, nós podemos destacar o carbono acetilênico linear (LAC) ou simplesmente "carbino" (do inglês *Carbyne*, ver figura 5). O carbino tem uma estrutura atômica aproximadamente linear e consiste de uma sequência de átomos de carbono unidos por ligações simples e triplas alternadas ($\cdots$C-C$\equiv$C-C$\equiv$C-C$\cdots$) ou só de ligações duplas ($\cdots$C=C=C=C=C$\cdots$) [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Um tópico importante sobre o carbino é a questão da sua existência. O carbino, como estrutura livre, ainda não foi sintetizado. Entretanto, as propriedades

do carbino são especuladas através de poliinos ou cumulenos (ver figura 5). Poliinos e cumulenos são compostos quimicos que possuem em sua estrutura o carbino do tipo $\cdots$C-C≡C-C≡C-C$\cdots$ e do tipo $\cdots$C=C=C=C=C$\cdots$, respectivamente, com as extremidades saturadas por átomos ou moléculas . O esqueleto dos poliinos e cumulenos corresponde ao carbino. Existe varias técnicas para obtenção de poliinos e cumulenos. Por exemplo, podemos citar: técnicas de deposição de grafite, síntese eletroquímica, desidrogenase de polímeros e outros [13, 14, 15, 16]. Além disso, cadeias atômicas de carbono, estáveis e rígidas, foram sintetizadas por Chuanhong *et al* através da irradiação prolongada de um feixe de elétrons sobre o grafeno, por meio de um microscópio eletrônico de transmissão [17].

As propriedades mecânicas e eletrônicas do carbino são promissoras para aplicações na nanotecnologia. Por exemplo, podemos citar o seu uso como agente de reforço em nanocompostos [12]. Mingjie *et al*, mostraram com cálculos *ab initio* que o carbino tem o dobro da rigidez à tração do grafeno e dos nanotubos de carbono [10]. Os pesquisadores também mostraram que o carbino não tem apenas força: basta girá-lo ou tensioná-lo para que ele apresente propriedades eletrônicas cativantes. Esticando-o em apenas 10% de seu tamanho original, faz com que o carbino apresente um pequeno gap, algo que o grafeno não tem, e que é essencial para aplicações na eletrônica.

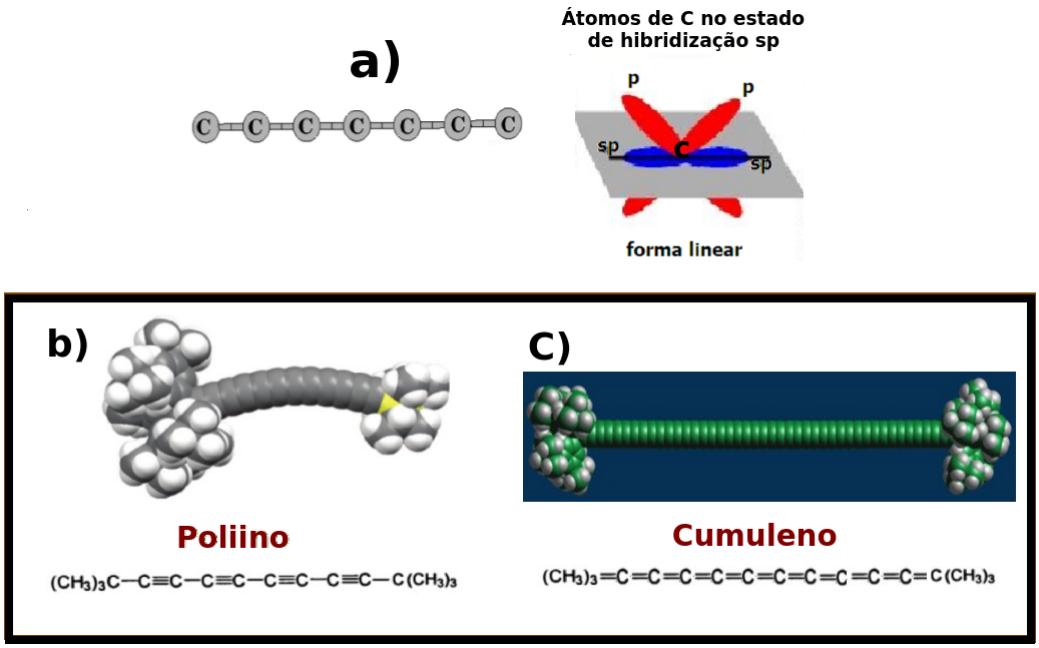


Figura 5 Em (a), temos uma representação da estrutura de um nanofio de carbono (CNW) e a representação dos orbitais *sp* do carbono. Em (b) e (c), temos a representação do poliino e do cumuleno, extraidas de [9].

0.2 O Grafeno

Andre Geim e Konstantin Novoselov [18], receberam o prêmio Nobel de Física em 2010 por experimentos inovadores com grafeno. O procedimento utilizado pelos pesquisadores para obtenção do grafeno foi a esfoliação mecânica do grafite, o que foi possível devido a interação de van der Walls, relativamente fraca, entre as camadas. O grafeno é um dos poucos materiais que são estáveis em duas dimensões e é um dos tópicos mais quentes da física atual devido às suas características insólitas, como a reduzida espessura, de apenas um átomo de carbono, e a condução de eletricidade. Uma ampla variedade de aplicações práticas é possível com a exploração das propriedades do grafeno, como por exemplo, a criação de novos materiais e a produção de *chips* inovadores. Os cientistas estimam que os *chips* de grafeno serão muito mais eficientes do que os de silício, viabilizando o desenvolvimento de computadores cada vez mais eficazes.

O grafeno corresponde a uma camada isolada do grafite conforme a Figura 6 (a). Cada átomo de carbono faz duas ligações simples e uma ligação dupla com seus três vizinhos, constituindo assim, três ligações tipo σ, no plano, e uma ligação tipo π , perpendicular ao plano. Os planos adjacentes encontram-se deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano. A distância mínima entre dois átomos na folha de grafeno é de 1,42 Å, enquanto a distância entre dois planos adjacentes no grafite é de 3,35 Å e esses planos interagem através das forças de van der Waals, que são muito fracas, o que explica o fato dessas camadas deslizarem umas sobre as outras quando uma força externa é aplicada.

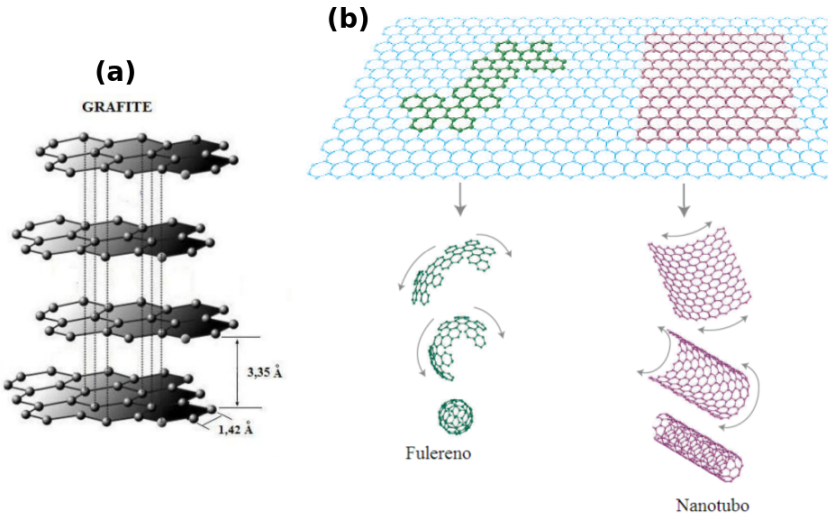


Figura 6 Em (a), temos a estrutura do grafite que consiste em uma superposição de folhas de grafeno separadas por uma distância de 3,35 Å. Em (b), temos a representação da estrutura do grafeno e outras nanoestruturas de carbono.

A estrutura do grafeno pode ser descrita como uma rede triangular com dois átomos por célula unitária (um átomo de carbono no sítio A e outro no sítio B, conforme a representação na Figura 7 (a). Os vetores primitivos do espaço real, $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, são escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\mathbf{a}_1 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}), \tag{0.1}$$

$$\mathbf{a}_2 = a(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}). \tag{0.2}$$

Onde a $\approx$ 1.42 Å é a distância entre átomos de carbono vizinhos e $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ = 2.46 Å é o parâmetro de rede da folha do grafeno. Sua respectiva zona de Brillouin é definida, então, pelos vetores da rede recíproca $\mathbf{b}_1$ e $\mathbf{b}_2$, os quais são dados por:

$$\mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\frac{\sqrt{3}}{3}, -1), \tag{0.3}$$

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\frac{\sqrt{3}}{3}, 1). \tag{0.4}$$

Onde $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = 4\pi/3a$ é o parâmetro de rede da folha de grafeno no espaço recíproco. A primeira zona de Brillouin (BZ), está representada na Figura 7 (b), e possui diversos pontos especiais importantes, relacionados a certas simetrias intrínsecas do sistema. Os pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno são chamados de "pontos de Dirac".

Para termos uma ideia geral sobre a estrutura de bandas do grafeno, vamos discutir os resultados obtidos a partir do método *tight-binding*, pois este apresenta uma boa aproximação para a predição das demais propriedades.

A relação de dispersão do grafeno, obtida a partir do método *tight-binding*, é dada por

$$E(k)^{\pm} = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos(k_x\frac{a\sqrt{3}}{2})\cos(k_y\frac{a}{2}) + 4\cos^2(k_y\frac{a}{2})} \tag{0.5}$$

Na qual γ e a são constantes e K_x e K_y são os pontos da rede recíproca. A Figura 8 mostra um plot 3D da equação 0.5. A parte positiva do eixo z representa a banda de condução (π^*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). Note que a energia de Fermi está posicionada no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução.

Podemos fazer uma expansão da Equação 0.5, para energias próximas ao nível de Fermi e vetores de onda próximos aos pontos K e K', o que nos leva á:

$$E(k)^{\pm} = \pm\hbar v_f|\overrightarrow{k}| = \pm\hbar v_f k \tag{0.6}$$

em que $v_f = 3\gamma a/2 \approx 106m/s$, é a velocidade de Fermi. A equação 0.6 para os elétrons no grafeno se assemelha á relação de dispersão linear, obtida resolvendo a equação de Dirac para o Hamiltoniano que descreve partículas relativísticas de spin 1/2 sem massa (os chamados Fermions de Dirac sem massa). É essa semelhança que justifica a afirmativa de que os elétrons no grafeno tem um comportamento relativístico. Uma descrição mais detalhada sobre tais pontos em aberto é dada na referência [19].

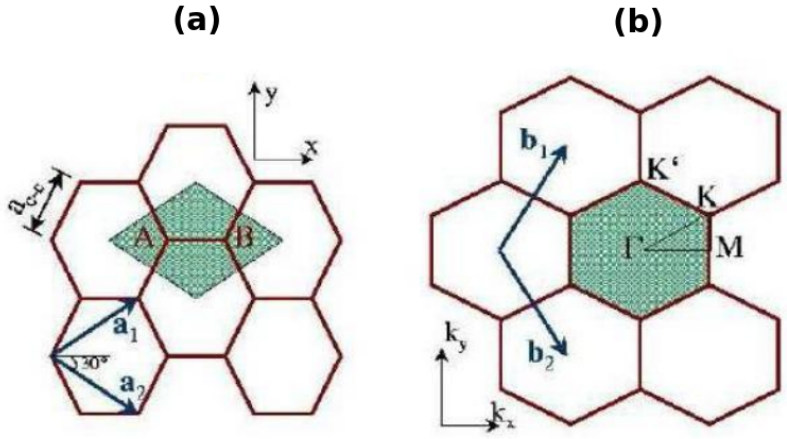


Figura 7 Em (a), temos a célula unitária da folha de grafeno no espaço real. Em (b), temos a célula unitária do grafeno no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin os pontos de alta simetria estão marcados: Γ, M e K

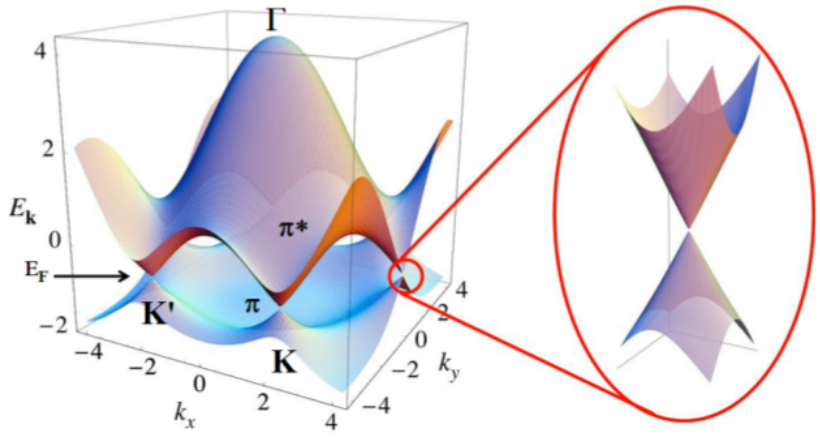


Figura 8 Visão 3D das curvas de dispersão para o grafeno (esquerda) via *tight-binding*. A parte positiva do eixo z (superior do gráfico) representa a banda de condução (π*), enquanto que a negativa representa a banda de valência (π). A direita, é mostrada uma imagem ampliada das bandas de energia para os pontos de Dirac (K e K').

0.3 Conceitos e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

Os primeiros resultados publicados em meios científicos referentes à observação de nanotubos de carbono foram obtidos pelo pesquisador japonês Sumio Iijima em 1991 [20]. O procedimento experimental, utilizado por Iijima para sintetizar os nanotubos de carbono, foi do tipo de descarga por arco que consiste basicamente de aplicar uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite, em uma câmara de aço, geralmente contendo um gás inerte. Ele observou no seu experimento, utilizando microscopia eletrônica de transmissão (TEM), tubos cilíndricos de diâmetros nanométricos, apresentando um arranjo coaxial (ver figura 9). O espaço entre esses tubos está na faixa de 3,4 - 3,5 Å, sendo ligeiramente maior que a distância entre as camadas de grafeno na estrutura do grafite. Tais tubos foram chamados de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs, do inglês Multi-Walled Carbon NanoTubes).

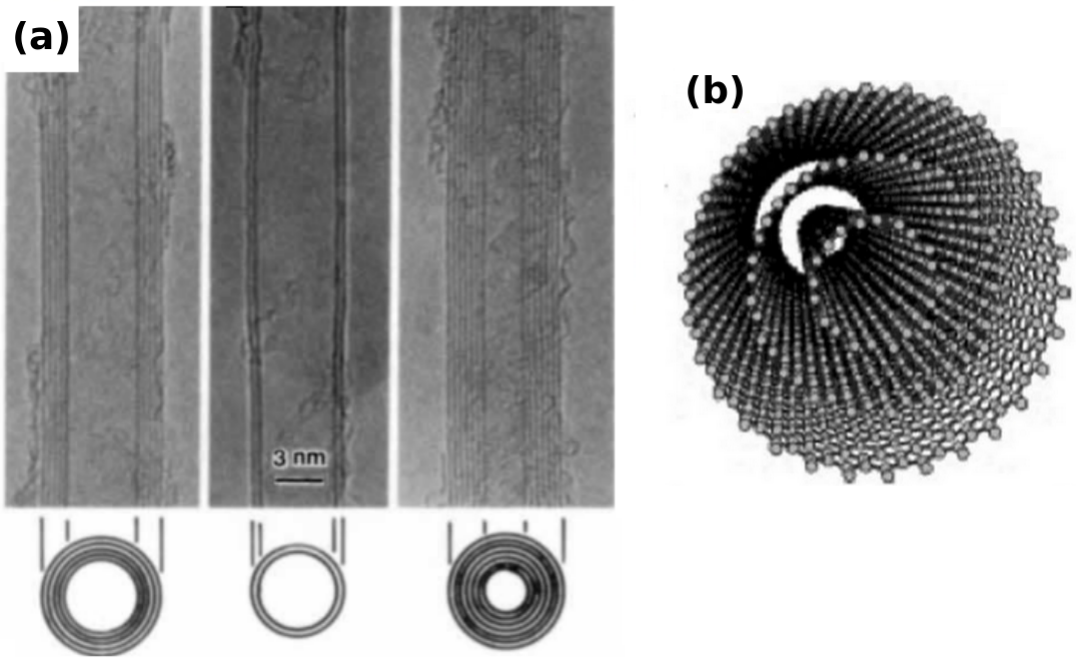


Figura 9 Em (a), temos imagens TEM de três nanotubos de carbono com múltiplas paredes (MWCNTs) da primeira descoberta feita por Ijima [20]. Em (b), temos o modelo teórico de um MWCNT.

Em 1993, foram produzidos concomitantemente, por Iijima e Bethune *et al* [21], os nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs, do inglês Single-Walled Carbon NanoTubes), com diâmetros a partir de um nanômetro e comprimentos de alguns micrômetros. Nanotubos de carbono de parede única são considerados como folhas de grafeno enrolada em torno de um eixo de simetria, de modo a formar um cilindro oco (ver figura 10 (c)). Sendo assim, os nanotubos, quanto ao número de paredes, podem ser classificados em duas formas: SWCNTs e MWCNTs. Além do

descarga por arco, outros dois processos muito utilizados para obtenção de nanotubos são o ablação por laser e deposição química de vapor (CVD, do inglês Chemical Vapor Deposition [22]).

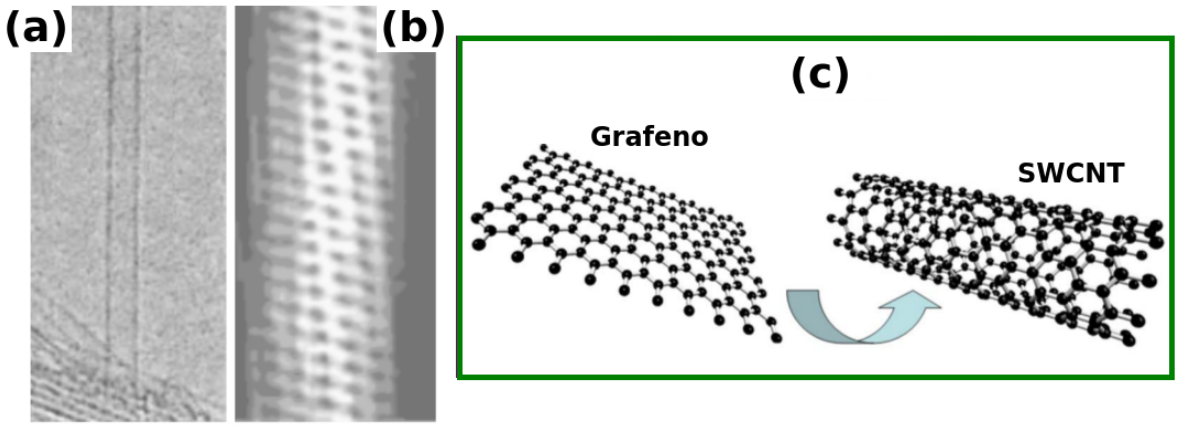


Figura 10 Em (a), temos imagens TEM de nanotubos de parede simples SWCNT feitas por Ijima *et al*, extraídas de [21]. Em (b), temos um nanotubo de carbono como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica.

São três os principais métodos para a obtenção de nanotubos de carbono, o método de descarga por arco [20, 23], o de ablação a laser [24] e o método de deposição química a vapor (CVD do inglês *Chemical Vapor Deposition*) [22, 25]. Os dois primeiros são métodos de altas temperaturas e são baseados na condensação de átomos de carbono gerados pela evaporação (sublimação) de carbono a partir de um precursor sólido, geralmente, grafite de alta pureza. A temperatura de evaporação envolvida em tais processos aproxima-se da temperatura de fusão do grafite, de 3.000 á 4.000 °C. O último se baseia na decomposição de gases (ou vapores) precursores contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, sobre um metal catalisador. A decomposição, geralmente é realizada em temperaturas abaixo de 1.000 °C [26].

As notáveis características físico-químicas dos nanotubos de carbono logo foram reveladas e pouco tempo depois um grande número de grupos de pesquisa em várias partes do mundo começaram a desenvolver estudos experimentais, teóricos e de simulação computacional com o intuito de conhecer melhor suas propriedades e propor aplicações para tais compostos. Atualmente, as pesquisas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolvem-se rapidamente no campo da farmacologia [27, 28, 29]

Os nanotubos são especiais por três razões simples. Primeiro, eles podem ser preenchidos com diferentes materiais. Segundo, por suas propriedades mecânicas especiais: apresentam elevados módulos de Young [30], são extraordinariamente flexíveis e não quebram facilmente sob deformação mecânica. Ademais, MWCNTs têm sido considerados como estruturas cem vezes mais fortes

do que o aço. Finalmente, eles têm propriedades elétricas únicas, influenciadas por pequenas variações em suas estruturas. Por apresentar propriedades tão peculiares, esses materiais têm sido usados na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores, sensores de gases e, quando combinados a outros materiais, como fibras, servem como elementos de reforço, formando compósitos com excelentes propriedades mecânicas.

Em 1992 os físicos Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada e Atsushi Oshiyama previram que há incontáveis maneiras de se enrolar uma folha de grafeno para construir um nanotubo de carbono de parede simples SWCNT [5]. A Figura 11, mostra a estrutura do grafeno usada para descrever a formação dos nanotubos. A estrutura do SWCNT é definida por um vetor quiral C_h dado por:

$$\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2} \equiv (n,m) \tag{0.7}$$

onde $\overrightarrow{a_1}$ e $\overrightarrow{a_2}$ são os vetores primitivos da rede do grafeno, e se relacionam com o parâmetro de rede (comprimento dos lados da célula unitária do grafeno) a por $|\overrightarrow{a_1}| = |\overrightarrow{a_2}| = a = \sqrt{3}a_{C\text{-}C} = 2{,}46$ Å, onde $a_{C\text{-}C} = 1{,}42$ Å é o comprimento da ligação *C*-*C*.

O tubo (n,m) é construído a partir da união do ponto (n,m) ao ponto (0,0). Do ponto de vista de simetria, podemos formar três tipos de nanotubos: armchair, zig-zag e quirais. A Figura 12 mostra a estrutura de tais nanotubos. Os nanotubos armchair são caracterizados por um vetor quiral do tipo (n,n) enquanto o zig-zag $(n,0)$, os nanotubos quirais possuem $n \neq m$.

O ângulo entre o vetor C_h e o vetor de base $\overrightarrow{a}_1$ é definido como ângulo quiral θ e varia entre 0° e 30º. Os nanotubos zigzag possuem $m = 0$ e portanto θ=0°, para os nanotubos armchair θ=30°. Os nanotubos quirais possuem valores de θ intermediários, $0° < \theta < 30°$.

Os índices *n* e *m* definem não só a geometria dos nanotubos, mas muito de suas propriedades. Por exemplo, o comprimento da circunferência do tubo (L) e ângulo quiral θ pode ser facilmente determinado a partir dos índices (n,m),

$$L = |\overrightarrow{C_h}| = a\frac{\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi} \quad \text{e} \quad \theta = \cos^{-1}\left[\frac{n+m/2}{\sqrt{n^2+nm+m^2}}\right], \tag{0.8}$$

e diâmetro, como uma consequência da definição de circunferência, é dado por

$$D_{tubo} = \frac{L}{\pi}. \tag{0.9}$$

Para especificar as propriedades de simetria dos nanotubos, é necessário definir o vetor translação $\overrightarrow{T}$. Este vetor descreve a direção do eixo do nanotubo e corresponde ao comprimento do mesmo,

$$\overrightarrow{T} = t_1\overrightarrow{a_1} + t_2\overrightarrow{a_2}. \tag{0.10}$$

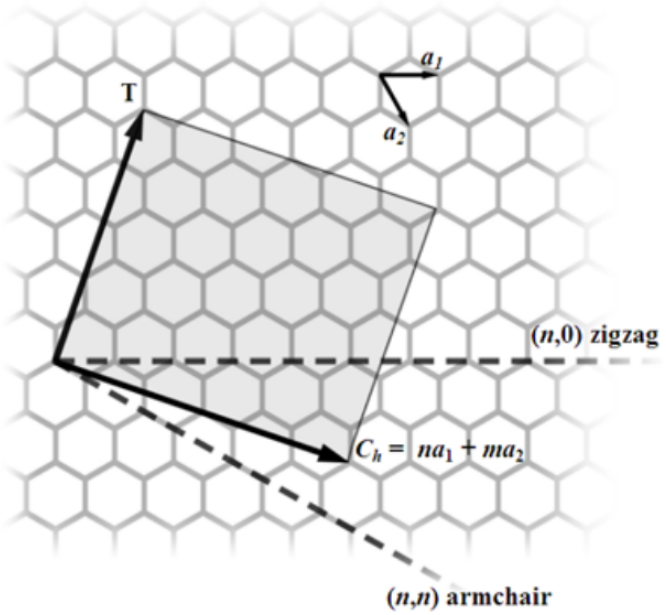


Figura 11 Esquema de uma folha de grafeno bidimensional ilustrando os vetores de rede $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, e o vetor quiral $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$. Os casos dos tubos zig-zag (n,0) e armchair (n,n) estão indicados pelas linhas tracejadas. O vetor **T** fornece o comprimento da célula unitária do tubo.

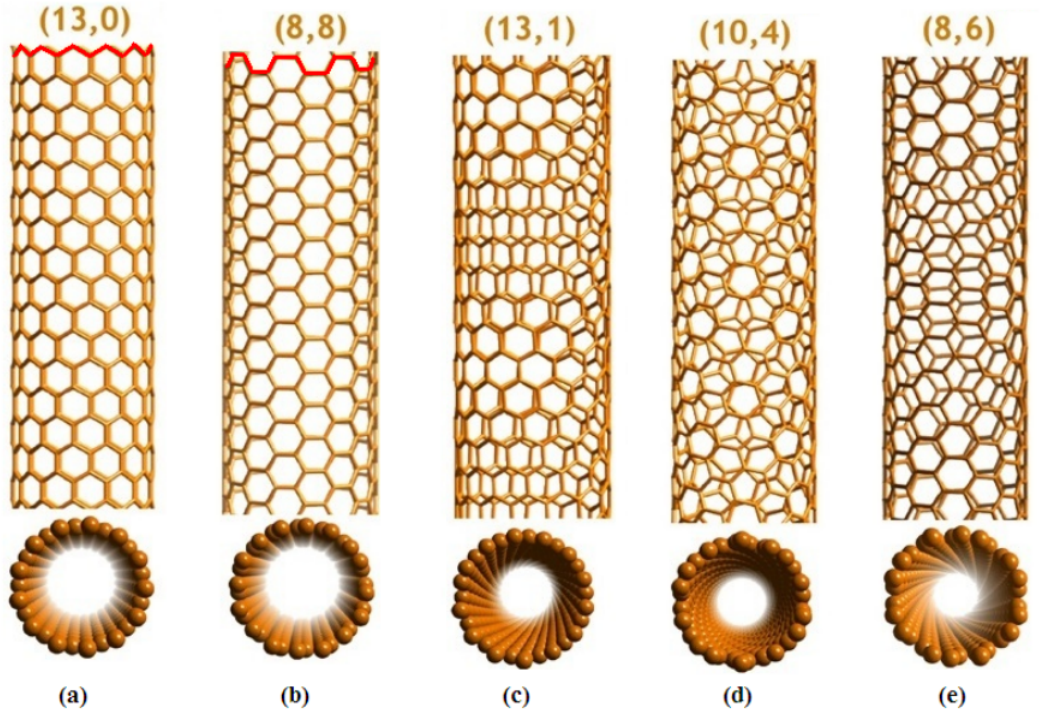


Figura 12 Nanotubos (a) zigzag, (b) armchair e (c), (d) e (e) quirais.

Os vetores $\overrightarrow{T}$ e C_h definem a célula unitária no espaço real de um nanotubo, de forma que a célula unitária do nanotubo gerado pela folha de grafeno mostrada na Figura 11 é a área hachurada. Usando a condição $C_h.\overrightarrow{T} = 0$, obtêm-se

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_r} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_r} \tag{0.11}$$

onde d_r é o máximo divisor comum entre $2m + n$ e $2n + m$. O vetor translacional é particularmente útil porque permite determinar a partir do vetor quiral (n,m) o comprimento e o número de hexágonos da célula unitária, da seguinte forma:

$$l = |\overrightarrow{T}| = \frac{\sqrt{3}L}{d_r} \quad \text{e} \quad N = 2\frac{|\overrightarrow{T} \times \overrightarrow{C_h}|}{|\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2}|}. \tag{0.12}$$

Na Tabela 1, apresentamos um resumo das relações entre os índices (n,m) e as correspondentes grandezas estruturais dos nanotubos de carbono.

Tabela 1 Propriedades estruturais de nanotubos de carbono (n,m).

Simbolo	Significado	Fórmula
a	*Parâmetro de rede*	a = $\sqrt{3}a_{C\text{-}C}$ = 2,49Å
$\overrightarrow{a_1}$, $\overrightarrow{a_2}$	*Vetores primitivos da rede do grafeno*	$(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2})$a, $(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2})$a
C_h	*Vetor quiral*	$\overrightarrow{C_h} = na_1 + ma_2 \equiv (n,m)$
$\overrightarrow{T}$	*Vetor de translação*	$\overrightarrow{T} = t_1\overrightarrow{a_1} + t_2\overrightarrow{a_2}$
D_{tubo}	*Diâmetro do nanotubo*	$D_{tubo} = L/\pi$
d_r	*máximo divisor comum entre* $2m + n$ e $2n + m$	mdc(2m + n,2n + m)
l	*Comprimento da célula unitária*	$l = \|\overrightarrow{T}\| = \sqrt{3}L/d_r$
N	*Número de hexaganos na célula unitária*	$N = 2.(\|\overrightarrow{T} \times \overrightarrow{C_h}\|)/(\|\overrightarrow{a_1} \times \overrightarrow{a_2}\|)$

As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são sensivelmente dependentes do diâmetro e da quiralidade. Para os SWCNTs, aqueles zigzag são metálicos ou semicondutores com um gap entre 0 e 1 eV, dependendo do diâmetro, enquanto que os armchairs são sempre metálicos, independente do diâmetro [31, 32].

Um tipo especial de MWCNTs são os nanotubos de parede dupla (DWCNTs, do inglês *Double-Walled Carbon NanoTubes*). Os DWCNTs (figura 9) consistem de dois SWCNTs concêntricos e é um modelo simples para se estudar os efeitos de interação entre paredes [33].

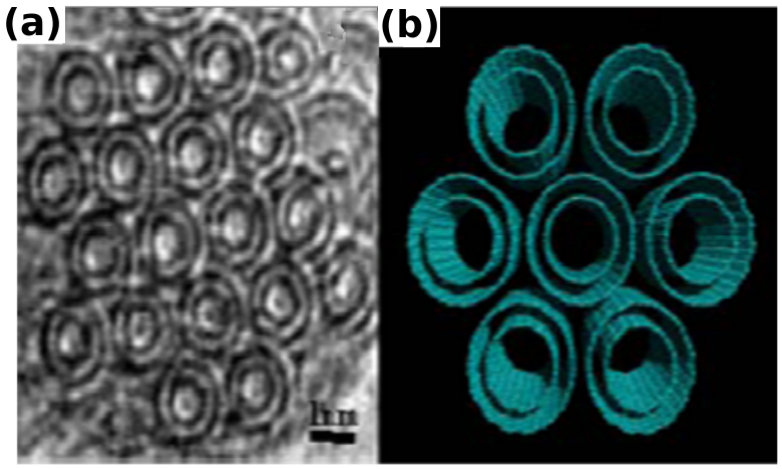


Figura 13 Em (a), temos uma imagem TEM de *bundles* de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNTs). Em (b), temos o modelo representativo de tal *bundles*. Extraídas de [33].

Charlie e Michenaud [34] investigaram, com cálculos teóricos, dentro da teoria do funcional da densidade, na aproximação da densidade local (DFT-LDA) a influência da distância entre paredes nas propriedades energéticas de DWCNTs, onde eles consideraram varias combinações de SWCNTs, tanto armchair quanto zig-zag, para construir os DWCNTs. Os cálculos revelaram que os DWCNTs energeticamente favoráveis zig-zag e armchair preferem as combinações (n,0)@(n+10,0) e (n,n)@(n+10,n+10), respectivamente, o que resulta em uma distância entre paredes da ordem de 3,4 - 3,6 Å. Tais resultados foram comprovados experimentalmente por S. D. Liang [35] e por Okada *et al* [36].

Em comparação aos SWCNTs, DWCNTs têm maior resistência mecânica e podem ser utilizados em compósitos (reforço em matriz de polímeros) e também na fabricação de nanocabos super-resistentes [37, 38]. Além disso, DWCNTs de elevada pureza foram produzidos recentemente pelo método de deposição química à vapor [33].

É importante ressaltar que após a descoberta dos nanotubos de carbono, tem havido um crescente interesse no estudo e na síntese de nanotubos compostos por outros elementos químicos. Como exemplos, podemos citar os nanotubos de TiO_2 [39], de GaN [40], de AlN [41] de BN [42] e os híbridos de nitreto de boro e carbono $B_xC_yN_z$ [43, 44].

0.4 O nitreto de boro e o h-BN

O nitreto de boro é um composto químico binário, formado por átomos de boro e nitrogênio, que apresenta fórmula molecular BN [45]. O BN não é encontrado na natureza e, portanto, precisa ser sintetizado.

O interesse especial atribuído aos compostos de BN está relacionado com o fato de que eles possuem algumas de suas estruturas cristalinas (ver figura 14) bem semelhantes as formas alotropicas do carbono: o nitreto de boro romboédrico (r-BN) [46], wurtzita (w-BN) [47], cúbico (c-BN) ou diamante cúbico BN [48], um material extremamente duro, embora com uma dureza inferior a do diamante e o nitreto de boro grafítico hexagonal (h-BN) [49], também chamado de “grafite branco". O h-BN têm uma estrutura em camadas semelhante a do grafite, porém com propriedades inteiramente diferentes. Ademais, foi o h-BN que despertou o interesse da comunidade científica em estudar e sintetizar outros compostos de BN, dentre eles os fulerenos [50, 51] e os nanotubos [53, 54, 55].

O nitreto de boro apresenta características atraentes para uma grande variedade de aplicações, inclusive na área biomédica. O nitreto de boro, ao ser sintetizado, tem a forma de um pó branco, que pode ser usado por exemplo para fabricar cerâmicas extremamente duras. Além disso, nanoestruturas de nitreto de boro são adequadas para o desenvolvimento de novos materiais isolantes, ferramentas de corte, substratos para dispositivos eletrônicos, lubrificantes na indústria automotiva e aplicações biomédicas [42].

Seguindo essa linha, o h-BN é um pó fino, macio e branco disposto em camadas altamente deslizantes, parecido com a grafite por causa de sua estrutura cristalina (ver figura 15). A estrutura hexagonal do h-BN possui exelentes propriedades físicas e químicas, como, por exemplo, baixa densidade, alto ponto de fusão, alta condutividade térmica, e resistência à oxidação. É bom frisar que no h-BN, as camadas estão separadas por 3.33 Å, nas quais cada átomo de boro é conectado à três átomos de nitrogênio e vice-versa, com o comprimento da ligação B-N $\approx$ igual á 1.5 Å. Entre as camadas, cada átomo de boro interage com um átomo de nitrogênio, por meio das forças de van der Waals.

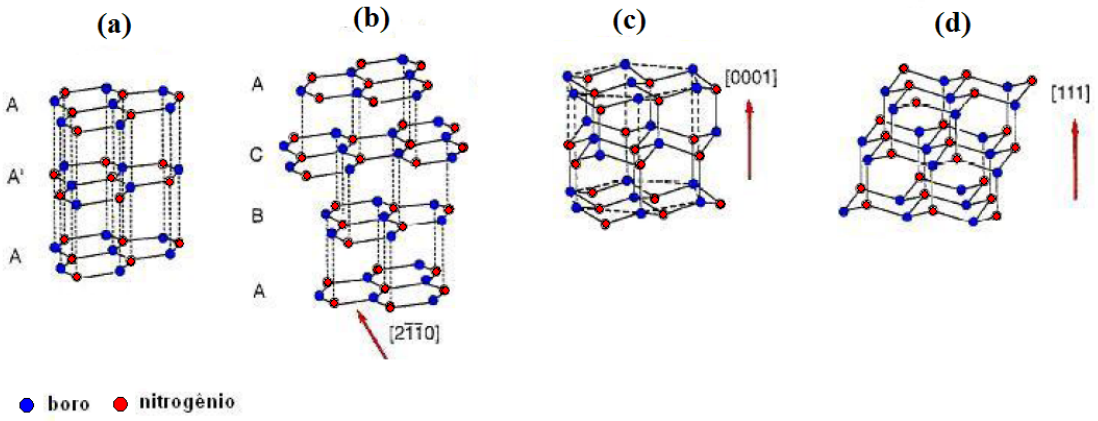


Figura 14 Ilustração de quatro estruturas cristalinas do nitreto de boro: (a) h-BN, (b) r-BN, (c) w-BN e (d) c-BN.

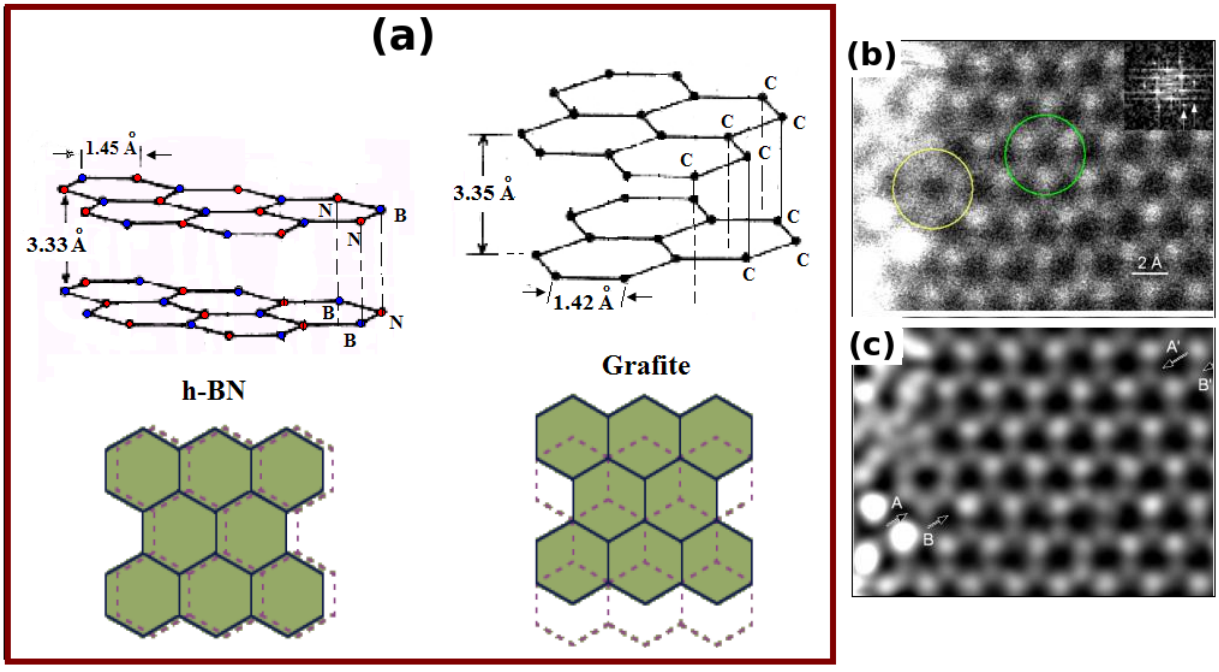


Figura 15 Em (a), temos a similaridade estrutural entre o grafite e o BN hexagonal. Em (b) e (c), temos imagens HRTEM de uma folha única de BN. O círculo verde é composto por três átomos de nitrogênio (os pontos mais brilhantes) e três átomos de boro (os pontos mais escuros). Extraído de [52].

0.5 Conceitos e Propriedades dos Nanotubos de Nitreto de Boro

Nanotubos de nitreto de boro de múltiplas paredes ("multi-wall boron nitride nanotubes - MWBNNTs") e de parede simples ("single-wall boron nitride nanotubes - SWBNNTs") foram inicialmente sintetizados por Chopra et al [56] e Loiseau et al [57], respectivamente. Desde então, como reviram Golberg *et al* [53, 55, 58, 59], muitas técnicas de síntese têm sido desenvolvidas para produzir BNNTs. Similarmente aos CNTs, os BNNTs podem ser descritos como folhas de BN enroladas no formato de cilindros (ver Figura 16). A quiralidade e o diâmetro dos nanotubos de BN são univocamente especificados pelo vetor quiral $\overrightarrow{C}_h = n\overrightarrow{d}_1 + m\overrightarrow{d}_2$, onde $\overrightarrow{d}_1$ e $\overrightarrow{d}_2$ são os vetores primitivos da rede de BN. O diâmetro do tubo é definido por d = $|\overrightarrow{C}_h|/\pi = (a_{B-N}/\pi)\sqrt{3(n^2+nm+m^2)}$, onde a_{B-N} = 1,45Å é a distância da ligação boro-nitrogênio na folha de BN hexagonal. Os BNNTs (*n, m*) também são construídos a partir da união do ponto (*n*, *m*) ao ponto (0, 0) sendo : $(n,0)$ zig-zag, (n,n) armchair e (n,m) com $n \neq m$ o quiral. Além disso, imagens obtidas por Gollberg *et al* [53, 55, 58], utilizando um microscópio de alta resolução de elétrons (HRTM), revelam que o espaçamento entre as paredes em MWBNNTs zig-zag, estão na faixa de 3.3-3.4 Å (ver Figura 17).

Estudos experimentais [60, 42], confirmam que os BNNTs apresentam estabilidade térmica e química elevada, sendo superiores às apresentadas pelos nanotubos de carbono. Assim, o uso de BNNTs torna-se preferencial para produzir dispositivos que serão submetidos a altas temperaturas e a ambientes quimicamente ativos. Os BNNTs por exibirem altos módulos de Young [61], o que faz destes um material ultraduro, tornam-se importantes para o uso na fabricação e revestimento de ferramentas, como proteção em escudos e roupas à prova de balas e no revestimento de peças industriais sujeitas a forte abrasão.

Por outro lado, diferente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de nitreto de boro, são isolantes independentemente do diâmetro, da quiralidade e do numero de paredes, apresentando uma uniformidade em suas propriedades eletrônicas [62]. Os SWBNNTs (n,0) com $n > 12$ (que corresponde a um diâmetro maior que 9,5 Å) exibem um *gap* de ($\approx$ 5,80 eV) e os efeitos de hibridização não provocam qualquer influência na determinação do *gap*. Por outro lado, SWBNNTs com diâmetros inferiores à 9,5 Å, o *gap* diminui rapidamente quando a curvatura do tubo aumenta. Por exemplo a abertura do *gap* cai para 3,1 eV quando o diâmetro é de 5,35Å. A não constância do *gap*, se deve aos efeitos de hibridização que surgem devido a alta curvatura dos nanotubos de diâmetro muito pequeno.

Como indicado por cálculos teóricos, a magnetização espontânea de BNNTs pode ser induzida por dopagem com átomos de carbono [63]. Além disso, as propriedades magnéticas podem ser sintonizadas por quimissorção. Por exemplo, a adsorção de átomos de flúor em BNNTs pode

induzir um forte magnetismo e o momento magnético aumenta com o aumento da cobertura de flúor [64]. Experimentalmente, a magnetização de BNNTs surge devido a presença de partículas catalisadoras de Fe [65].

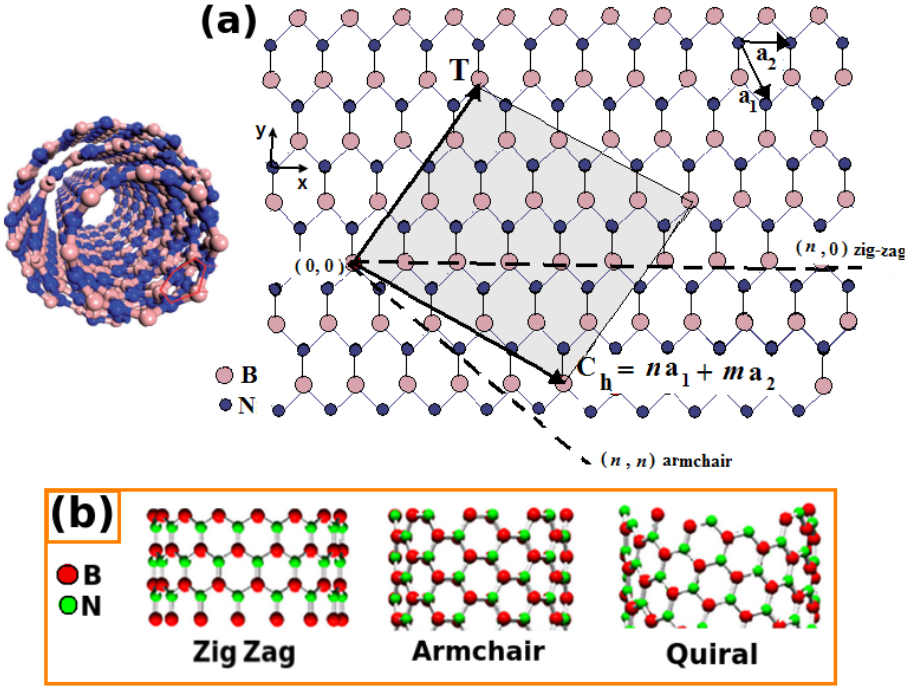


Figura 16 Esquema de uma folha de h-BN bidimensional ilustrando os vetores de rede $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$, e o vetor quiral $\mathbf{C}_h$= n$\mathbf{a}_1$ + m$\mathbf{a}_2$. Os casos dos tubos zig-zag (n,0) e armchair (n,n) estão indicados pelas linhas tracejadas. O vetor **T** fornece o comprimento da célula unitária do tubo. Em (b), temos o modelo dos nanotubos de BN zigzag, armchair e quiral.

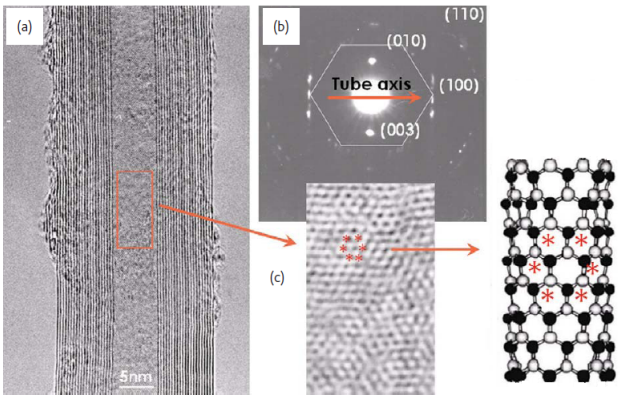


Figura 17 Em (a), temos uma imagem HRTEM de um MWBNNT. Em (b), temos o padrão de difração de elétrons do tubo revelando uma quiralidade em zig-zag. Em (c), temos um zoom da imagem mostrada na figura (a) representando o arranjo hexagonal (ver estrelas vermelhas para maior clareza). Extraído de [66]

Okada *et al* [67] realizaram cálculos ab initio, usando DFT, para investigar as propriedades energéticas e eletrônicas de DWBNNTs zig-zag e os seus resultados indicaram que os DWBNNTs energeticamente favoráveis apresentam um arranjo coaxial de SWBNNTs com vetor quiral do tipo (n,0)@(n + 8,0). Paralelamente, Jhi *et al* mostraram com cálculos ab initio que DWBNNTs armchair, energeticamente favoráveis, preferem um vetor quiral do tipo (n,n)@(n+5,n+5) [68]. Posteriormente, estes resultados foram confirmados experimentalmente por Fuentes *et al* [69] e Golberg *et al* [70]. Outra propriedade interessante dos DWBNNTs é o arranjo de empilhamento atômico. Nos DWBNNTs zig-zag, investigados por Okada *et al*, a maioria dos átomos de B(ou N) no nanotubo interno defrontam-se com um átomo de N(ou B) no nanotubo externo e tal empilhamento é semelhante ao empilhamento no h-BN [67]. Entretanto, Jhi *et al* mostraram que nos DWBNNTs armchair, a maioria dos átomos de B(ou N) no nanotubo interno defrontam-se com um átomo de B(ou N) no nanotubo externo [68].

0.6 Nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$

Os nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$ surgiram devido a similaridade estrutural existente entre o grafite e o BN hexagonal [71]. Enquanto os nanotubos de carbono apresentam um caráter semicondutor ou metálico, os nanotubos de BN são sempre semicondutores de largo gap de energia independente do diâmetro e da quiralidade. Sendo assim, os nanotubos $B_xC_yN_z$ apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre os nanotubos de carbono e os de nitreto de boro. Dessa maneira abre-se um leque de possibilidades de aplicações tecnológicas onde os nanotubos de carbono e BN são inadequados.

Os nanotubos $B_xC_yN_z$ foram sintetizados pela primeira vez em 1994 [72], em seguida mais nanotubos deste tipo foram produzidos através de diferentes métodos, como por exemplo: descarga por arco [73, 74, 75], ablação à laser [76], pirólise [77] entre outros.. Um dos nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$ com maior estabilidade termica é o nanotubo com composição BC_2N [43] (ver Figura 18). Um método muito eficiente para produção de nanotubos de BC_2N consiste de uma reação de CNTs com uma mistura de uréia e ácido bórico (B_2O_3) em temperaturas superiores á 2000 °C, a qual fornece um excelente meio para a incorporação de átomos de boro e de nitrogênio nos CNTs [78].

Seguindo essa linha, nanotubos híbridos $B_xC_yN_z$ de múltiplas paredes (MW$B_xC_yN_z$NTs), sintetizados pela primeira vez por Suenaga *et al* [79], consistem em arranjos coaxiais de SWCNTs e SWBNNTs espaçados de ≈ 0.34 nm. Um tipo interessante de nanotubo híbrido de carbono e de nitreto de boro é o de parede dupla (DW$B_xC_yN_z$NT: um CNT dentro de um BNNT e vice-versa).

Sueng *et al*, mostraram com cálculos de primeiros princípios que os DW$B_xC_yN_z$NTs [80], com diferentes diâmetros e quiralidades, apresentam propriedades estruturais e eletrônicas intermediarias entre os nanotubos de carbono e de nitreto de boro. Além disso, Hui *et al* mostraram com cálculos baseados em DFT [81], que nanotubos de parede dupla com o tubo interno sendo um CNT e o tubo externo um BNNT poderiam ser promissores nanocabos homogêneos naturais semelhante à cabos convencionais utilizados para o transporte de eletricidade.

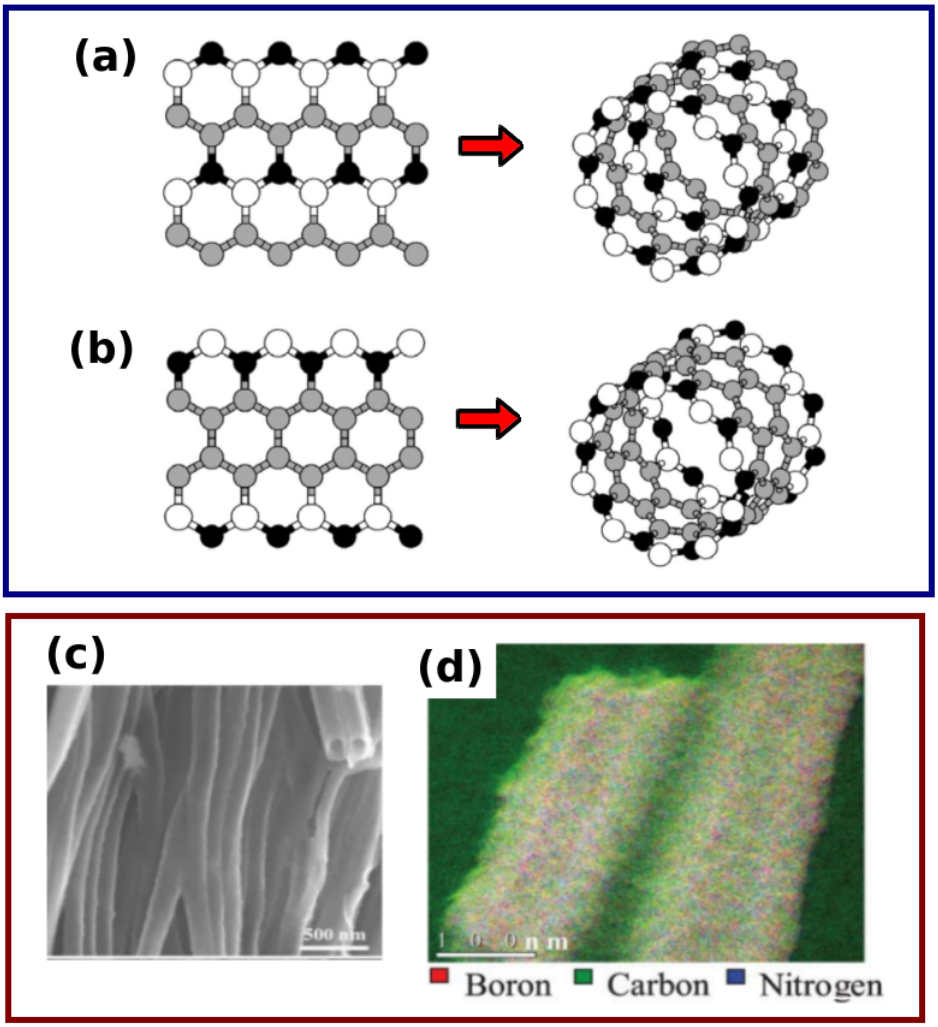


Figura 18 Em (a) e (b), temos uma ilustração de monocamadas e nanotubos com composição BC_2N. Em (c), temos uma imagem FESEM de nanotubos com composição BCN, extraída de [43]. Em (d), temos um mapeamento dos átomos boro, carbono e nitrogênio em nanotubos de BCN obtido por espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), extraída de [78].

0.7 Objetivos da Tese

A descoberta dos nanotubos de carbono pelo pesquisador japonês Sumio Iijima em 1991 representou um marco na ciência dos nanomateriais [20]. A partir daí, técnicas experimentais de síntese e caracterização sofisticaram-se cada vez mais e trouxeram tais compostos nanoestruturados para o centro das atenções [82]. Junto aos avanços em pesquisa básica, nasceu o interesse em torno da aplicação dessas estruturas na construção de dispositivos eletrônicos nanométricos e em campos tão diversificados como á óptica e a spintrônica.

Paralelamente aos progressos experimentais, cresceu a demanda por métodos teóricos que permitissem uma análise realista das propriedades dos nanotubos. Nesse contexto, a Teoria do Funcional da Densidade destacou-se com uma das principais metodologias capazes de fornecer uma boa descrição por primeiros princípios de sistemas com células unitárias contendo um número de átomos da ordem de centenas. Essa metodologia tem se mostrado eficiente na determinação de propriedades estruturais, eletrônicas, e na proposta de mecanismos para modulação dessas propriedades com vistas a aplicação em nanotecnologia. Além disso, esta teoria pondera a precisão com custo computacional, de maneira satisfatória, tornando factível o estudo dos nanotubos.

Depois da descoberta dos nanotubos de carbono, houve uma significativa inclinação da pesquisa em estudar e sintetizar estruturas tubulares, em escala nanométrica, compostas por outros elementos químicos além do carbono. Como exemplos, podemos citar os nanotubos de TiO_2 [39], de GaN [40], de AlN [41], de BN [42] e os híbridos $B_xC_yN_z$ [43, 44]. Muitos experimentos e pesquisas teóricas passaram a ser focalizadas na potencialidade de aplicações de tais nanoestruturas. Isso pode ser percebido pelo crescimento exponencial do número de publicações de artigos científicos nessa área, onde o entendimento das propriedades estruturais, eletrônicas, mecânicas, magnéticas, ópticas e químicas desses compostos é o motor principal deste campo. Nesse contexto, nanotubos de carbono, de BN e de híbridos $B_xC_yN_z$ serão parte do foco desta tese.

A modificação das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos, podem ser causadas por mecanismos externos, como por exemplo: introdução de defeitos por irradiação de um feixe de elétrons ou por processos de dopagem, aplicação de campos elétricos, aplicação de um achatamento e funcionalização através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento.

Estudos TEAM e experimentos sobre nanotubos têm mostrado que um fenômeno comum em amostras de tais estruturas são defeitos, tais como antisítios, vacâncias, impurezas e rotações de ligações. Tais defeitos podem aparecer naturalmente quando os nanotubos são sintetizados por um dos métodos tradicionais, tais como ablação por laser, descarga por arco, deposição química a vapor ou quando eles são expostos a processos de irradiação de elétrons. Um processo de irradiação de elétrons pode ser pensado como um feixe de alguns KeV de elétrons, acelerados na direção dos

nanotubos num processo de colisão inelástica, onde alguns eV são transferidos para um átomo. O produto final desse processo, dependendo das condições experimentais, pode ser uma deformação das paredes/superfície desse nanotubo gerada pela introdução de defeitos estruturais. Os defeitos podem ser usados para modificar as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Além disso, é importante ressaltar que uma alternativa para introdução de impurezas em nanotubos, muito utilizada hoje em dia, consiste em uma reação dessas estruturas com uma mistura de gases em altas temperaturas o que fornece um excelente meio para a incorporação de hétero átomos (os dopantes) [78].

Por outro lado, o processo de funcionalização (ou adsorção) consiste na ligação de elementos externos aos átomos superficiais do nanotubo, incorporando-se grupos funcionais que poderão alterar ou não a estrutura do mesmo [83]. Muito esforço tem sido direcionado na tentativa de modular de forma controlada as propriedades físico-químicas de nanotubos através de tal mecanismo. Uma adsorção pode ser covalente ou não covalente. A primeira, também conhecida como adsorção química, tem a característica de alterar as propriedades eletrônicas, e às vezes estruturais, tanto da molécula dopante quanto do nanotubo. A adsorção não covalente, ou adsorção física, apresenta energias de adsorção, ou ligação, relativamente baixas, sendo o processo governado pelas interações de vdW. Esse tipo de adsorção tem a vantagem de alterar as propriedades eletrônicas do material sem modificar demais sua estrutura atômica.

Tendo em vista todas essas questões explanadas, estudamos teoricamente, via DFT como implementado no código SIESTA, alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono, de BN e de híbridos $B_xC_yN_z$ produzidas por um ou dois dos seguintes mecanismos: dopagem com átomos de carbono, aplicação de campos elétricos, aplicação de um achatamento, encapsulamento de um nanofio de carbono ou adsorção de átomos de hidrogênio. Além disso, nos próximos capítulos, faremos uma discussão de diversos estudos, teóricos e experimentais, sobre o efeito de tais mecanismos nas propriedades estruturais e eletrônicas de vários tipos de nanoestruturas, tais como, grafeno, h-BN, nanotubos de carbono e nanotubos de BN, os quais foram simplesmente necessários para a motivação dos trabalhos realizados nessa tese.

Esta tese está dividida da seguinte maneira: no capítulo 1 discutiremos a metodologia para o estudo por primeiros princípios de sistemas de muitos corpos e as aproximações fundamentais dessa teoria. No capítulo 2, apresentaremos um estudo das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de BN de parede dupla (DWBNNTs), zig-zag e armchair, dopados com átomos de carbono e sob a ação de campos elétricos com diferentes direções. Mostraremos que tais sistemas comportam-se como junções *p-n*. O capítulo 3, será dedicado ao estudo detalhado das das propriedades estruturais e eletrônicas de um nanotubo de carbono e um de BN, ambos zig-zag de parede simples, com um nanofio de carbono inserido no interior deles. Nós produzimos o achatamento dos nanotubos e verificamos o comportamento da estrutura atômica do nanofio a medida que o

achatamento do nanotubo aumenta. No capítulo 4, apresentaremos um estudo do efeito da adsorção de átomos de hidrogênio sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de um nanotubo de BN e um híbridos $B_xC_yN_z$, ambos de parede dupla: DWBNNT e DW$(BN)_xC_y$NT, respectivamente. Por fim, apresentaremos nossas conclusões e considerações finais.

CAPÍTULO 1

Metodologia

Com a modelagem computacional, podemos simular a realidade física de átomos e moléculas e usar os resultados para comparar e/ou complementar as informações obtidas com dados experimentais ou, até mesmo, prever fenômenos não observados ainda. Nesse sentido, empregamos aqui o método *ab initio* ou método de primeiros princípios, onde o desenvolvimento desse método apoia-se na Aproximação de Born-Oppenheimer, na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) e na Aproximação do Pseudo-Potencial. Descreveremos, então, tais aproximações.

1.1 Considerações Gerais

As propriedades dos átomos, moléculas ou sólidos são completamente determinadas pela mecânica quântica quando encontramos a solução da equação de Schroedinger para o movimento dos elétrons e núcleos, o que constitui um problema de muitos corpos quântico. A equação de Schroedinger independente do tempo para um sistema composto de n elétrons e N núcleos é:

$$\hat{H}\Psi(\overrightarrow{r},\overrightarrow{R},t) = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}. \tag{1.1}$$

onde $\hat{\mathrm{H}}$ é o operador hamiltoniano, $\Psi(\overrightarrow{r},\overrightarrow{R},t)$ é a função de todas as coordenadas eletrônicas e nucleares, denotados por $\overrightarrow{r}$ e $\overrightarrow{R}$, respectivamente. Se $\hat{\mathrm{H}}$ é independente do tempo, podemos utilizar a separação de variáveis para obter a equação de Schroedinger independente do tempo. A aparente simplicidade dessa equação desaparece a partir do momento em que procura-se aplicá-la a um sistema que envolve muitos corpos por exemplo, um átomo ou uma molécula. Assim, a busca da solução da equação acima exige um conjunto de aproximações.

Começamos a discussão escrevendo o hamiltoniano $\hat{\mathrm{H}}$, para um sistema molecular (veja a Figura 1.1) constituído por N núcleos e n elétrons, como:

$$H = T_N + T_e + V_{NN} + V_{eN} + V_{ee}. \tag{1.2}$$

de tal forma que:

$$T_N = -\frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N}\frac{\bigtriangledown_A^2}{M_A} \tag{1.3}$$

$$T_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\bigtriangledown_i^2 \tag{1.4}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{2}\sum_{A=1}^{N}\sum_{B=1}^{N}\frac{Z_A Z_B}{\vec{R_{AB}}} \tag{1.5}$$

$$V_{eN} = -\sum_{A=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_A}{\vec{R_{iA}}} \tag{1.6}$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{i<j}^{n}\frac{1}{\vec{r_{ij}}} \tag{1.7}$$

onde T_N é o operador de energia cinética dos núcleos, T_e é o operador energia cinética dos elétrons, V_{eN}, V_{ee} e V_{NN} são os operadores de energia potencial de atração núcleo-elétron, repulsão elétron-elétron e repulsão núcleo-núcleo, respectivamente. Z_A é a carga nuclear do núcleo A, $\vec{R_{iA}}$ é a distância entre o elétron i e núcleo A, $\vec{R_{AB}}$ a distância entre o núcleo A e o núcleo B e $\vec{r_{ij}}$ é a distancia entre os elétrons i e j.

Portanto, para uma parte significativa dos problemas, normalmente estudados em mecânica quântica, uma primeira simplificação consiste em assumir que o hamiltoniano pode ser separado em uma parte eletrônica (correspondente às informações dos elétrons) e outra nuclear (correspondente às informações dos núcleos). Esta simplificação é conhecida como Aproximação de Born-Oppenheimer, a qual iremos descrever na próxima sessão.

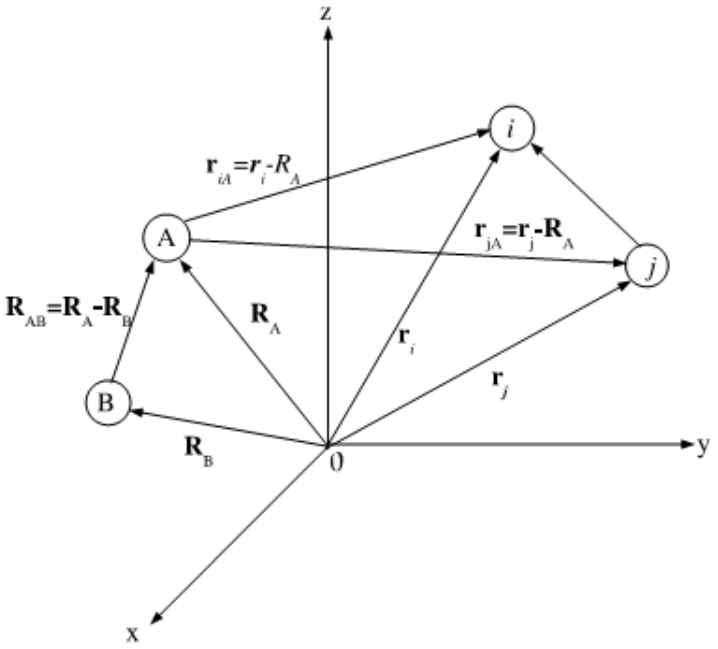


Figura 1.1 Coordenadas de um sistema molecular:i,j=elétrons; A,B=núcleos

1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer [84] é uma suposição fundamental que é usada na simplificação da resolução da equação de Schroedinger para um sistema que envolve muitos corpos. Baseada no princípio de que os elétrons movem-se mais rápidamente do que os núcleos, tal aproximação é responsável pela separação do movimento dos elétrons do movimento dos núcleos, de maneira que estes podem ser considerados fixos. Este princípio surge do fato de que a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons ($m_{núcleo} \approx 10^4 m_{elétron}$). Desta forma, para sólidos, moléculas, átomos ou um material qualquer, uma boa aproximação é considerar os elétrons se movimentando em um campo de núcleos fixos.

Com essa aproximação, o primeiro termo da direita da Eq. 1.2, a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezada, e o último termo, a energia de repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante. Qualquer constante adicionada a um operador não tem nenhum efeito nas suas autofunções. Os termos restantes na Eq. 1.2, quando somados, formam o que chamamos de hamiltoniano eletrônico, descrevendo o movimeto dos n elétrons em um campo de N cargas pontuais fixas, dada por:

$$H_{elec} = T_e + V_{Ne} + V_{ee}. \tag{1.8}$$

Como V_{eN} e V_{ee} dependem das posições nucleares, a solução para a equação de Schroedinger envolvendo o hamiltoniano eletrônico,

Sabemos que qualquer constante adicionda a um operador não provoca qualquer efeito nas suas autofunções, alterando apenas os seus autovalores pela soma de tal constante, e então podemos escrever:

$$H_{elec}\psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R_A}) = E_{ele}\psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R_A}). \tag{1.9}$$

Vemos que para cada arranjo dos núcleos, temos diferentes $\psi_{ele}(\vec{r}_i, \vec{R_A})$, e a energia total do sistema fica:

$$E = E_{ele} + V_{NN}, \tag{1.10}$$

que é justamente a soma da energia eletrônica com a constante adicionada no operador Hamiltoniano. Ignorar o movimento dos núcleos diante do movimento dos elétrons, tornou o sistema mais simples em relação ao original, porém ainda difícil de ser tratado permanecendo sem solução exata, sendo necessário fazer outras aproximações.

1.2.1 Teoria de Hartree

Utilizamos tal método, proposto por D. R. Hartree em 1928 [85], na tentativa de solucionar o problema da interação intereletrônica considerando os elétrons como partículas independentes que movem-se em um potencial central efetivo que inclui a atração nuclear e o efeito médio da repulsão dos outros elétrons. Com isso, a função de onda ψ para o sistema de n elétrons transforma-se em um conjunto de n funções de onda ϕ_i de um elétron.

Então, supondo que o hamiltoniano total do sistema de n elétrons seja escrito de forma desacolpada, ou seja, como o somátorio de vários hamiltonianos h_i que descrevem, cada um, a energia de um único elétron:

$$H = \sum_{i=1}^{n} h_i, \tag{1.11}$$

onde estamos nos concentrando somente no problema eletrônico, omitindo os índices subscritos *ele*. Uma solução simples para a função de onda total $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, ..., \vec{r}_n)$ dos elétrons é o produto

simples de funções de onda de átomos hidrogenóides, tal como a Equação de Schroendiger para partículas não interagentes,

$$\psi(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{r}_3,...,\vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)...\phi_n(\vec{r}_n). \tag{1.12}$$

A função de onda escrita nessa forma é chamada de produto de Hartree, e cada função de onda ϕ_i de um elétron dependente apenas das coordenadas espaciais, conhecida como orbital molecular (OM) ou orbital espacial, deve satisfazer a condição de normalização

$$\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1, \tag{1.13}$$

e obedecer a equação de Hartree dada abaixo:

$$h_i\phi_i(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2}\bigtriangledown_i{}^2 - \sum_{A=1}^{N} \frac{Z_A}{|\vec{r_{iA}}|} + U(\vec{r}_i) \right) \phi_i(\vec{r}_i) = E_i\phi_i(\vec{r}_i), \tag{1.14}$$

que é uma equação de autovalores da energia para o elétron "i" localizado em $\vec{r}_i$ deslocando-se num potencial que consiste de um potencial Coulombiano atrativo devido aos núcleos de cargas Z_A e uma contribuição repulsiva devida à densidade de carga de todos os outros elétrons, onde Hartree substituiu a interação dos elétrons i com os demais por um potencial central médio dado por,

$$U(\vec{r}_i) = \sum_{j\neq i} \int \frac{d\vec{r}_j |\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{1.15}$$

chamado de potencial de Hartree, que indica que cada elétron interaje com a distribuição eletrônica $|\phi_j|^2$ de cada um dos demais elétrons. Observemos que a energia eletrônica total seria a soma de todas as energias E_i, correspondendo ao autovalor do Hamiltoniano da equação 1.14.

Para construirmos essa teoria, fizemos a suposição de que os elétrons fossem partículas distinguíveis, uma vez que atribuímos um estado específico a cada um deles e construímos a função de onda para tal sistema como um produto desses estados. Mas sabemos que os elétrons são partículas indistinguíveis que obedecem ao princípio de Exclusão de Pauli, e além disso a Teoria de Hartree também falha ao considerar somente as coordenadas espaciais dos elétrons, desprezando as coordenadas de spin. Nesse sentido, essa teoria foi aperfeiçoada for V. Fock que, no intuito de melhorar alguns aspectos falhos da Teoria de Hartree, modificou tal método permitindo a inclusão da antissimetria através do determinante de Slater. Com a introdução do Princípio Variacional e da antissimetria, o método de Hartree passou a ser conhecido como Aproximação de Hartree-Fock.

1.2.2 Teoria de Hartree-Fock

Em 1930, V. Fock mostrou como o método do campo auto-consistente poderia ser modificado de modo que todos os elétrons pudessem ser permutados entre todos os orbitais e, assim,

satisfazer o princípio de esclusão de Pauli. Tal princípio, baseado em observações, foi proposto em 1925 por W. Pauli [84], e segundo ele, nenhum elétron num átomo pode ter os mesmos valores para os quatro números quânticos n (Número Quântico Principal), l (Número Quântico Momento Angular Orbital) , m (Número Quântico Orbital Magnético) e m_s (Número Quântico Magnético de Spin do Elétron). Em outras palavras, se dois elétrons estiverem ocupando o mesmo orbital, eles devem ter os mesmos valores de n, l e m, mas os seus números quânticos de spin deverão ser diferentes. Esses dois elétrons que ocupam o mesmo orbital, porém com valores de m_s de sinais contrários, são chamados elétrons emparelhados.

Percebemos então que um elétron é descrito não somente pelas suas coordenadas espaciais, mas também pelas suas coordenadas de spin que podem assumir duas situações: *spin up* ou *spin down*. Dessa forma, a função de onda completa que descreve o sistema deve ser função das coordenadas espaciais $(\vec{r})$ e de spin (ξ):

$$\phi = \phi(\vec{r}, \xi). \tag{1.16}$$

Essas funções de onda que descrevem ambas coordenadas do elétron são denominadas de *spin*-orbitais. Chamaremos de $\vec{x}$ as coordenadas espaciais e de spin, ficando com $\phi(\vec{x})$ para indicar a função spin-orbital.

Uma importante lei da natureza é o fato da simetria ou anti-simetria com respeito à troca de duas partículas ser uma característica das partículas e não algo que possa ser arranjado pelo observador. Dessa lei sabemos que partículas idênticas de spin semi-inteiro são descritas por funções de onda anti-simétricas, e assim, para um sistema de n férmions idênticos, a função de onda deve ser anti-simétrica com respeito à troca das coordenadas em $\phi(\vec{x})$ de quaisquer dois elétons,

$$\phi(\vec{x_1}, ..., \vec{x_i}, \vec{x_j}, ...\vec{x_n}) = -\phi(\vec{x_1}, ..., \vec{x_j}, \vec{x_i}, ...\vec{x_n}). \tag{1.17}$$

O produto de Hartree não satisfaz o princípio de Pauli, mas podemos obter funções de onda anti-simetrizadas através de uma combinação linear de soluções do tipo que, para n partículas, a resposta é um determinante, chamado de Determinante de Slater:

$$\phi(\vec{x_1}, \vec{x_2}, \vec{x_3}, ..., \vec{x_n}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x_1}) & \phi_1(\vec{x_2}) & ... & \phi_1(\vec{x_n}) \\ \phi_2(\vec{x_1}) & \phi_2(\vec{x_2}) & ... & \phi_2(\vec{x_n}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_n(\vec{x_1}) & \phi_n(\vec{x_2}) & ... & \phi_n(\vec{x_n}) \end{vmatrix}$$

O termo $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ é apenas um fator de normalização. Observemos que a troca de duas partículas significa a troca de duas colunas no determinante e isto ocasiona uma troca de sinal, e obtemos funções de onda anti-simétricas. O determinante de Slater nos dá uma versão limitada do Princípio de Exclusão de Pauli, visto que se dois spin-orbitais forem idênticos, a função de onda desaparece não

podendo representar elétrons. Podemos observar ainda que se dois elétrons, por exemplo, são descritos por uma mesma função orbital, então eles devem ser escritos por funções de spin diferentes. A utilização de determinantes de Slater no método de Hartree foi a correção sugerida por V. Fock.

Para obtenção das equações de Hartree-Fock, usa-se o Princípio Variacional. Usamos o determinante de Slater como função tentativa substituindo-o na equação , além de usarmos a condição de ortonormalidade dos spin-orbitais $\langle\phi_i(\vec{x})|\phi_j(\vec{x})\rangle = \delta_{ij}$. Deste modo obtemos as equações de Hartree-Fock:

$$\left(-\frac{1}{2}\bigtriangledown_i{}^2 - \sum_{A=1}^{N}\frac{Z_A}{|\vec{r_{iA}}|}\right)\phi_i(\vec{x}) + U(\vec{r_i})\phi_i(\vec{x}) - \left(\sum_j \int \frac{\phi_j^*(\vec{x_j})\phi_i(\vec{x_j})}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}\vec{dr}_j\right)\phi_i(\vec{x}) = E_i\phi_i(\vec{x}) \tag{1.18}$$

O primeiro termo entre parênteses representa a energia cinética e a interação com os núcleos do i-ésimo elétron. Como já vimos, o potencial que aparece no segundo termo representa a energia potencial média devido aos outros n-1 elétrons e o termo que aparece por último entre parênteses representa um termo de que leva em conta os efeitos de intertroca entre o spin-orbital i com os demais n-1 orbitais e emerge da antissimetria da função de onda dos elétrons. A soma dos potenciais dos segundo e terceiro termos é denominada potencial efetivo de Hartree-Fock. Podemos escrever as equações de Hartree-Fock na forma abaixo:

$$H_i^{efe}\phi_i(\vec{x}) = E_i\phi_i(\vec{x}) \tag{1.19}$$

com,

$$H_i^{efe} = -\frac{1}{2}\bigtriangledown_i{}^2 - \sum_{A=1}^{N}\frac{Z_A}{|\vec{r_{iA}}|} + \sum_{j\neq i}\int\frac{\vec{dr}_j|\phi_j|^2}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|} - \sum_j\int\frac{\phi_j^*(\vec{x_j})\phi_i(\vec{x_j})}{|\vec{r_i}-\vec{r_j}|}\vec{dr}_j \tag{1.20}$$

Vimos que o Método de Hartree-Fock está baseado na determinação da função de onda que depende de 3n variáveis (três variáveis espaciais para cada elétron) e ainda a variável de spin. Isso demanda um esforço computacional muito grande e além disso, uma parte da correlação eletrônica é desconsiderada dentro desse método. Nesse sentido, outros métodos mais eficientes passaram a ser desenvolvidos, dentre eles, a Teoria do Funcional da Densidade.

1.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é um método auto-consistente para cálculos do estado fundamental de sistemas de muitos corpos e surgiu como uma alternativa aos métodos tradicionais (baseados nas equações de Hartree-Fock-Roothaan), tendo grande vantagem sobre esses devido ao ganho em velocidade computacional e espaço em memória . Com isso, a DFT tornou-se um método bem sucedido e bastante utilizado atualmente [85, 86].

O principal objetivo da DFT é substituir a função de onda, usada para descrever os elétrons em métodos como Hartree-Fock, pela densidade eletrônica que descreve a distribuição de carga em uma molécula. A vantagem é que a densidade eletrônica é uma função de somente três variáveis, enquanto a função de onda depende de 3n variáveis . Podemos então afirmar que a densidade eletrônica é a entidade básica da DFT, onde todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental do sistema podem ser consideradas como funcional único de tal densidade. A teoria foi consolidada com os trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [86] e de Kohn e Sham em 1965 [87] e nela a energia total do sistema é escrita como um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, ou seja, $E[\rho(\vec{r})]$. Nesses trabalhos, os autores provaram dois teoremas que são essenciais para a DFT e também mostraram as Equações de Kohn-Sham.

1.3.1 Os Teoremas de Hohenberg-Kohn

O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn afirma que: A densidade de carga $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental (a menos de uma constante) de um sistema de elétrons interagentes em um dado potencial externo $v(\vec{r})$, determina esse potencial univocamente, ou seja,

$$v(\vec{r}) = v[\rho](\vec{r}) \tag{1.21}$$

A prova desse teorema é feita baseada numa redução ao absurdo. Seja $\rho(\vec{r})$ a densidade do estado fundamental (não degenerado) de um certo sistema de n elétrons sujeitos a um potencial externo $v_1(\vec{r})$, caracterizado pela função de onda Φ_1 e pelo hamiltoniano $\hat{H}_1$ com uma energia E_1. Nesse caso $H = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$, onde $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{U}$ é a energia da interação elétron-elétron e $\hat{V}$ é a energia potencial. Assim,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle, \tag{1.22}$$

onde

$$\langle \Phi_1 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \langle \Phi_1 | \hat{v_{ext1}} | \Phi_1 \rangle \tag{1.23}$$

e

$$\hat{v_{ext1}} = \sum_{i=1}^{n} v_1(\vec{r}_i). \tag{1.24}$$

Lembremos que podemos escrever a densidade eletrônica como:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \Phi | \sum_{i=1}^{n} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \Phi \rangle \tag{1.25}$$

e então

$$\langle \Phi_1 | \hat{v_{ext1}} | \Phi_1 \rangle = \sum_{i=1}^{n} \int d\vec{r}_1 ... \int d\vec{r}_n \Phi_1(\vec{r}_1 ... \vec{r}_n) v_1(\vec{r}_i) \Phi_1^*(\vec{r}_1 ... \vec{r}_n) \tag{1.26}$$

$$\langle \Phi_1 | \hat{v_{ext1}} | \Phi_1 \rangle = \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{1.27}$$

Logo,

$$E_1 = \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{1.28}$$

Agora vamos supor que existe um segundo potencial externo $v_2(\vec{r})$ diferente de $v_1(\vec{r}) + cte$ que dá origem ao Hamiltoniano $\hat{H}_2$ e a função de onda Φ_2 que leve à mesma densidade $\rho(\vec{r})$, ou seja

$$E_2 = \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle + \int \rho(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{1.29}$$

Considerando estados não degenerados, pelo Princípio Variacional temos

$$\begin{aligned} E_1 < \langle \Phi_2 | \hat{H}_1 | \Phi_2 \rangle &= \int \rho(\vec{r}) v_1(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_2 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_2 \rangle \\ &= E_2 + \int (v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \tag{1.30}$$

e, de maneira análoga

$$\begin{aligned} E_2 < \langle \Phi_1 | \hat{H}_2 | \Phi_1 \rangle &= \int \rho(\vec{r}) v_2(\vec{r}) d\vec{r} + \langle \Phi_1 | \hat{T} + \hat{U} | \Phi_1 \rangle \\ &= E_1 + \int (v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \end{aligned} \tag{1.31}$$

Somando-se as equações 1.30 e 1.31 chegamos em

$$E_1 + E_2 < E_2 + E_1. \tag{1.32}$$

Vemos então que não deve existir um segundo potencial diferente de $v_1(\vec{r}) + cte$ que resulte na mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Se duas funções de onda dão origem a uma mesma densidade eletrônica, elas são obrigatoriamente iguais ($\Phi_1 = \Phi_2$) e, dada tal densidade eletrônica, o Hamiltoniano fica unicamente determinado e com isso, todas as propriedades do sistema. Ou seja, a densidade $\rho(\vec{r})$

deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Podemos deduzir que um observável físico designado pelo operador $\hat{O}$ é determinado por $O = \langle\Phi|\hat{O}|\Phi\rangle = O[\rho(\vec{r})]$, é portanto, um funcional único da densidade eletrônica.

A energia eletrônica total pode ser separada em termos de suas componentes na forma abaixo:

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{1.33}$$

onde $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ é denominado funcional de Hohenberg-Kohn e é um funcional universal, ou seja, é o mesmo para qualquer sistema coulombiano de n elétrons. Aqui $T[\rho]$ é a energia cinética e $V_{ee}[\rho]$ é a energia potencial de interação dos elétrons.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que: A energia $E_0[\rho]$ do estado fundamental é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata. Em linhas gerais esse teorema assegura que o valor mínimo de $E[\rho]$ é obtido se e somente se a densidade tentativa é a verdadeira densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental, ou seja, $E[\rho] \geq E_0[\rho]$. Para o estado fundamental do sistema, a energia é dada por

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \langle\Phi_0|\hat{v_{ext}}|\Phi_0\rangle. \tag{1.34}$$

Como $\rho_0(\vec{r})$ determina Φ_0 e $\rho(\vec{r})$ determina Φ, e tais densidades eletrônicas correspondem a determinados potenciais externos, podemos aplicar o teorema variacional da seguinte forma:

$$E[\Phi_0] < E[\Phi] \tag{1.35}$$

$$\langle\Phi_0|\hat{T} + \hat{V_{ee}}|\Phi_0\rangle + \langle\Phi_0|\hat{v_{ext}}|\Phi_0\rangle < \langle\Phi|\hat{T} + \hat{V_{ee}}|\Phi\rangle + \langle\Phi|\hat{v_{ext}}|\Phi\rangle \tag{1.36}$$

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle\Phi_0|\hat{v_{ext}}|\Phi_0\rangle < F_{HK}[\rho] + \langle\Phi|\hat{v_{ext}}|\Phi\rangle \tag{1.37}$$

$$E[\rho_0] < E[\rho] \tag{1.38}$$

Dessa maneira, a energia total é um funcional único da densidade eletrônica. Resta então sabermos escrever os operadores como função da densidade e para tal, estudaremos agora as equações de Kohn-Sham.

1.3.2 As equações auto-consistentes de Kohn-Sham

A idéia básica de como os teoremas de Hohenberg e Kohn são aplicados é que cada elétron se move em algum potencial efetivo médio Veff o qual é gerado pelos outros elétrons e os núcleos. Este potencial deve ser encontrado autoconsistentemente já que a função de onda para cada elétron é incluída no potencial efetivo de todos os elétrons, como vimos na aproximação de Hartree-Fock.

É preciso ter em mente que, os elétrons reais são substituídos por elétrons efetivos, com a mesma densidade total, movendo-se como partículas independentes num potencial efetivo. A equação de Schroedinger que determina as autofunções dos elétrons efetivos é de forma geral, dada por

$$[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{1.39}$$

onde $\psi_i(\vec{r})$ dá a densidade de carga exata

$$p(\vec{r}) = \sum_i n_i|\psi_i(\vec{r})|^2, \tag{1.40}$$

com o número de ocupação (n_i = 0 ou n_i = 1) do orbital do i-ésimo estado.

Na teoria do funcional, escrevemos a energia cinética em duas partes,

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho], \tag{1.41}$$

onde $T_s[\rho]$ é a soma das energias cinética de todos os elétrons efetivos não interagentes em um potencial efetivo, e $T_c[\rho]$ é a parte de correlação. A energia potencial é dividida em três partes: a primeira o potencial de Hartree ou potencial coulombiano, a segunda seria um termo de troca e a última um termo de correlação eletrônica.

$$U[\rho] = U_H[\rho] + U_x[\rho] + U_c[\rho]. \tag{1.42}$$

Assim a energia total pode ser escrita como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho], \tag{1.43}$$

onde

$$E_{xc}[\rho] = T_C[\rho] + U_c[\rho] + U_x[\rho] \tag{1.44}$$

e

$$V[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d^3r. \tag{1.45}$$

Toda a informação sobre correções de troca e correlação eletrônica é colocada em um único termo (E_{xc}) conhecido como energia de troca e correlação. A energia total pode então ser escrita mais explicitamente como

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r}|}d\vec{r}d\vec{r'} + \int \rho(r)v(r)d^3r + E_{xc}[\rho] \tag{1.46}$$

onde

$$T = -\frac{\hbar}{2m}\sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \int \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \tag{1.47}$$

Dada a expressão 1.46 para a energia, precisamos minimizá-la em relação a $\rho(r)$. Como T_s é escrita em termos das funções orbitais, não é possível minimizar T_s diretamente em relação a $\rho(r)$. Foi o esquema sugerido por Kohn e Sham que resolveu esse impasse resolvendo a minimização indiretamente. Escrevendo a minimização de 1.43 temos,

$$0 = \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta U_H[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + v(\vec{r}) + v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \tag{1.48}$$

Considerando agora um sistema de partículas não interagentes se movendo num potencial $v_{eff}(r)$ a condição de minimização dá

$$0 = \frac{\delta E_{eff}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + \frac{\delta V_{eff}[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + v_{eff}(\vec{r}), \tag{1.49}$$

pois na ausência de interação os termos de troca e correlação e as interações coulombianas somem. Para este caso, obtem-se a densidade $\rho_s(\vec{r})$. Se compararmos 1.48 com 1.49 podemos verificar que $\rho_s(\vec{r}) \equiv \rho(\vec{r})$ se v_{eff} = v($\vec{r}$) + $v_H(\vec{r})$ + $v_{xc}(\vec{r})$. Consequentemente a densidade de um sistema de muitos corpos interagindo em um potencial v(r) pode ser calculada utilizando a equação 1.39 e 1.40 , com v_{eff} = $\rho(\vec{r})$ + $v_H(\vec{r})$ + $vxc(\vec{r})$. Esse conjunto de equações formam as equações de Konh-Sham. Como v_{eff} depende de ρ que por sua vez depende de v_{eff} , esse conjunto de equações deve ser resolvida por cálculos autoconsistentes. Dada a convergêngia de ρ obtemos a densidade do estado fundamental ρ_0, que minimiza a energia total. Podemos reescrever a energia total do estado fundamental seguindo o esquema de Kohn-Sham. Primeiramente, utilizando v_{eff} podemos escrever

$$V[\rho] = \int d^3r[v_{eff}(\vec{r}) - v_H(\vec{r}) - v_{xc}(\vec{r})] \tag{1.50}$$

$$= v_{eff}[\rho] - \int d^3r[v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})]. \tag{1.51}$$

Agora identificando a energia do sistema não interagente como $T_s + V_{eff} = \Sigma_i\varepsilon_i$, temos

$$E = \sum_i \varepsilon_i - \frac{e^2}{2}\int \frac{\rho_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' - \int d^3r v_{xc}(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) + E_{xc}[\rho_0]. \tag{1.52}$$

Ficamos agora com o problema da energia de troca e correlação, já que o funcional $V_{xc}[\rho]$ não possui uma forma exata conhecida, caso contrario, teríamos a solução exata do problema de muitos corpos. E necessário então fazermos aproximações para esse termo, onde a mais conhecida e a aproximação da densidade local, também chamada de LDA (*Local Density Approximation*), que será discutida na próxima seção.

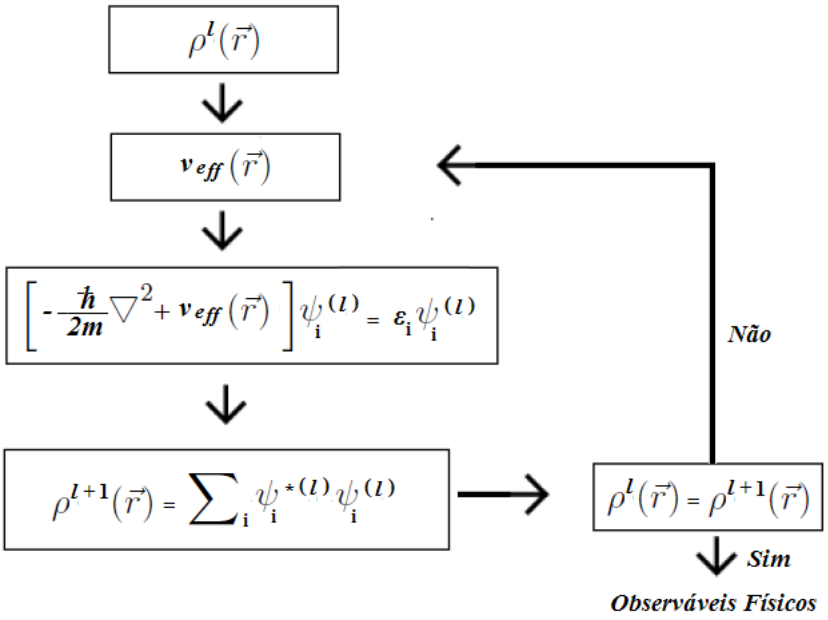


Figura 1.2 Ciclo de auto-consistência da DFT.

1.3.3 Aproximações na Teoria do Funcional da Densidade.

A aproximação mais simples e mais usada para o funcional de troca-correlação $V_{xc}[\rho]$ é a aproximação da densidade local (LDA) [88]. Nela, a energia de exchange-correlação por elétron em um ponto $\vec{r}$ de um sistema eletrônico é igual a energia de exchange-correlação por elétron em um gás homogêneo que tem a mesma densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$. Isso é feito dividindo o sistema eletrônico em pequenos volumes que chamamos de celúlas e dentro dessas, a densidade é considerada como aquela de um gás homogêneo, ou seja, constante, como mostra a figura.

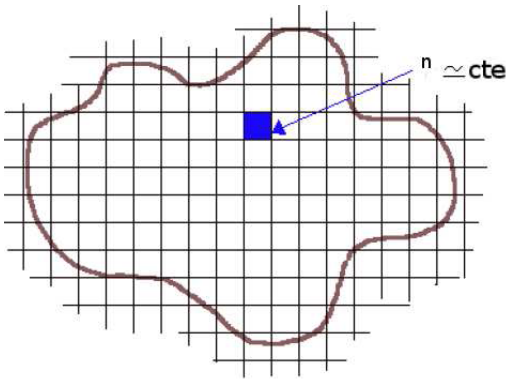


Figura 1.3 Na LDA, o sistema de muitos corpos é considerado como composto, localmente, de sistemas homogêneos de gás, onde em cada pequeno volume a densidade é constante.

Podemos perceber que estamos considerando que o funcional $V_{xc}[\rho]$ é puramente local, ignorando os aspectos globais. Nesse sentido, ao somarmos sobre todas as celúlas teremos uma aproximação para o termo em questão do sistema como um todo. Assim, escrevemos

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) v_{xc}[\rho(\vec{r})] d(\vec{r}), \tag{1.53}$$

onde $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo e densidade constante.

Quando a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é fortemente não uniforme, a energia de exchange-correlação calculada usando a densidade de gás de elétrons uniforme não é uma boa aproximação. Uma forma de melhorar a LDA é usando a aproximação do gradiente generalizado, que faz com que a contribuição do termo de troca de cada célula no sistema não homogêneo não dependa apenas da densidade local, mas também da densidade das celúlas vizinhas. Desse modo, pode-se refinar o método LDA expressando o funcional $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ em termos também de gradientes de densidade de carga (GGA) que tem a seguinte fórmula funcional

$$Vxc^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \bigtriangledown\rho(\vec{r})) d(\vec{r}). \tag{1.54}$$

Mas a solução da DFT não é simples e é muito difícil de ser resolvida algebricamente, demandando um custo computacional grande para sistemas grandes. Sendo assim, tornam-se necessárias novas aproximações nesse método, e a mais conhecida está baseada na Teoria do Pseudopotencial.

1.4 Teoria do Pseudopotencial

Em um átomo, os elétrons de caroço estão fortemente ligados ao núcleo e por isso, não fazem parte das ligações químicas e praticamente não são afetados quando em diferentes ambientes químicos. Por outro lado, os elétrons de valência, fracamente ligados ao núcleo atômico e sujeitos a um potencial bem menos atrativo, têm formas suaves para os seus orbitais, são responsáveis pelas interações químicas e têm forte influência nas propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas de um sólido. As rápidas oscilações das funções de onda na região próxima aos núcleos, devido ao potencial muito forte e a condição de ortogonalidade entre os estados, significam um custo computacional alto, além de um conjunto de base grande. Sendo assim, nessa teoria utilizaremos pseudofunções de onda correspondentes somente aos elétrons de valência e substituiremos a ação do potencial externo atrativo, devido aos núcleos mais o potencial repulsivo dos elétrons do caroço iônico, por um pseudopotencial efetivo atuando sobre as pseudofunções de valência, com a condição de que esse pseudopotencial reproduza os estados de valência do átomo real [89]. Vemos que a

técnica do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo de estruturas eletrônicas, uma vez que levamos em conta somente a densidade de valência e as pseudofunções de ondas não exibem as antigas oscilações rápidas, demandando assim um número menor de ondas planas necessárias para a sua representação.

Uma caracteristica importante que estes pseudopotenciais devem ter é a chamada transferabilidade, de maneira que o pseudopotencial calculado para um determinado átomo possa ser usado quando este átomo estiver em diferentes ambientes químicos e para tal, o pseudo potencial de norma conservada devem atender ás seguintes propriedades:
I) Os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais, para a configuração atômica de referência escolhida, isto é

$$E_l^{ps} = E_l^{real} \tag{1.55}$$

II) As pseudofunções de onda devem ser iguais ás funções de onda reais a partir de um certo raio de corte rc definido, isto é

$$\psi_l^{ps}(\vec{r}) = \psi_l^{real}(\vec{r}) \tag{1.56}$$

onde $r > r_c$. Além disso, as derivadas de ψ_l^{ps} e ψ_l^{real} devem ser iguais no ponto r = r_c. Isso assegura que a pseudofunção de onda encontre a função de onda real de modo continuo e diferenciável em r_c.
III) A carga abaixo de r_c deve ser igual para ambas as funções de onda (real e pseudo)

$$\int_0^{r_c} r^2 |\psi_l^{ps}(\vec{r})|^2 d_r = \int_0^{r_c} |\psi_l^{real}(\vec{r})|^2 d_r. \tag{1.57}$$

O significado dessa expressão é que a carga contida na esfera de raio r_c é igual utilizando qualquer uma das duas funções de onda (conservação da norma). Essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio de corte, seja o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

Partiremos agora para a construção dos pseudopotenciais de norma conservada, seguindo o procedimento de Zunger e Cohen. Em primeiro lugar, considerando que a blindagem eletrônica possui simetria esférica, os cálculos serão realizados auto-consistentemente através da solução da equação radial de Kohn-Sham

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r_2} + V(\rho, r))rR_{nl}(r) = E_{nl}rR_{nl}(r), \tag{1.58}$$

onde n é o número quântico principal e l é o momento angular; V(ρ,r) é o potencial de um elétron dado pela soma de $\frac{-Z}{r}$ com o potencial de Hartree mais o potencial de troca-correlação; $R_{nl}(r)$

é a função de onda atômica radial e ρ é a densidade eletrônica para as funções de onda $R_{nl}(r)$ ocupadas. A partir disso, a técnica poposta por Kerker para obter os pseudo-potenciais, é substituir a parte oscilatória da função de onda atômica radial $R_{nl}(r)$ na região do caroço por uma função F(r) analítica na região do caroço, sujeita as condições determinadas anteriormente. A formulação geral consiste em achar a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica á função efetiva para r maior que uma determinada distância do núcleo, que chamamos de r_c. A função F(r) possui a forma abaixo

$$F_r = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)]. \tag{1.59}$$

Onde $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunçãoo de onda radial na região do caroço (r < r_c), e para f(r) pode ser utilizada a função exponencial $\exp^r$, sendo p(r) um polinômio do tipo p(r) = c_0 + $\Sigma_{i=2}^{4}$ $c_i r^i$. Os parâmetros c_i devem obedecer os critérios estabelecidos nas condições I, II e III, e a pseudofunção de onda não deve possuir nodos. Percebemos então que existe uma grande flexibilidade para a construção dos pseudopotenciais, onde tal processo é otimizado á medida que conseguimos minimizar o número de funções de base.

O pseudopotencial de Troullier-Martins é um refinamento do método de Kerker, e também obedece ao princípio de conservação da norma. Esse pseudopotencial mostra-se mais suave que o pseudopotencial de Kerker, apresentando uma rápida convergência na energia total do sistema e é por isso amplamente utilizado na literatura. Os autores sugeriram uma aproximação para o polinômio do tipo

$$p(r) = c_0 + \sum_{2n}^{6} c_{2n} r^{2n}, \tag{1.60}$$

onde eles consideraram todos os termos de potências impares como sendo zero. As condições usadas para a determinação dos coeficientes são a continuidade da pseudofunção de onda e das quatro primeiras derivadas em r_c, e o pseudopotencial blindado deve ter curvatura zero na origem.

Como o "novo" hamiltoniano atuando sobre a pseudofunção de onda deve produzir o mesmo autovalor, a equação de Kohn-Sham torna-se

$$(-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + V^{ps}(\rho, r))rR_l^{ps}(r) = E_l rR_l^{ps}(r). \tag{1.61}$$

O pseudopotencial $V^{ps}(r)$ na região do caroço é obtido a partir da inversão da equação acima, logo temos

$$V^{ps}(r) = E_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r}R_l^{ps}\frac{d^2}{dr^2}(rR_l^{ps}) \tag{1.62}$$

Como o pseudopotencial deve ser utilizado em diferentes ambientes químicos, devemos remover a blindagem dos elétrons de valência, já que essa depende do ambiente químico. Assim, se removemos os efeitos dos elétrons de valência, obteremos um potencial iônico que independe do ambiente, garantido uma boa tranferibilidade para o pseudopotencial. Isso é feito subtraindo o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação dos elétrons de valência do potencial blindado, restando o potencial iônico abaixo

$$V^{ps}_{ion,l}(r) = V^{ps}_{l}(r) - V^{ps}_{H}[\rho_v] - V^{ps}_{xc}[\rho_v]. \tag{1.63}$$

Feito isso, faleremos um pouco sobre funções base utilizadas na expansão dos orbitais.

1.4.1 Funções Base

As funções base mais usadas tem sido as ondas planas, orbitais atômicos numéricos e os orbitais do tipo gaussiano. As ondas planas têm sido muito utilizadas para sistemas cristalinos, pois reproduzem as condições periódicas de contorno, usadas para cálculos de estruturas desse tipo. Apresentam algumas desvantagens pois necessita-se de um grande número de ondas planas para descreverem a maioria dos átomos da Natureza, implicando num grande custo computacional. Já as funções base do tipo gaussianas, são muito eficientes e aplicavéis a praticamente todos os elementos da tabela periódica, com a vantagem de serem flexíveis. As funções de base do tipo orbitais atômicos numéricos são mais flexíveis que as do tipo gaussiana. A localização das funções base é assegurada pela imposição de uma condição de contorno, pela adição de um potencial de confinamento ou ainda pela multiplicação de orbitais de átomos livres por uma função de corte.

A resolução da equação de Kohn-Sham para sistemas moleculares ou cristalinos demanda a utilização de funções base para a descrição dos orbitais Φ_i. O código computacional SIESTA ("*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*"), usado para a realização dos cálculos desse trabalho de tese, utiliza orbitais atômicos numéricos localizados (NAOs) como funções base, que são uma boa escolha para uma descrição coerente das distâncias e energias de ligação, com um baixo custo computacional. Tais funções base localizadas são determinadas através da aplicação das condições de contorno ou da multiplicação dos orbitais do átomo livre por uma dada função de corte, ou seja, são estritamente confinados (tem valor zero a partir de um certo raio de corte).

A utilização dos NAOs permitem o trabalho com bases simples (*single* - ζ(DZ)) ou bases mais completas (*double* - ζ(DZ), *multiple* - ζ(MZ)). Pode-se adicionar uma flexibilização angular, chamada de função polarização (P). A base SZ, também chamada base mínima, é uma base pouco

rigorosa, uma vez que possui apenas uma função radial, por momento angular, somente para os estados ocupados da valência do átomo, requerendo um pequeno número de funções para descrever os elétrons de um átomo. Essa base permite realizar cálculos rápidos em sistemas com um grande número de átomos e permite que se obtenha boas descrições da banda de valência e das tendências qualitativas das ligações químicas. Por ser uma base muito rígida, é necessário a adição de uma segunda função, por momento angular, para uma melhor flexibilidade nas partes angular e radial. Essa nova base é chamada DZ. Esse segundo orbital numérico adicionado deve reproduzir a função de onda a partir de um determinado raio e deve também ser suave na origem. A nova função estará estritamente localizada em um raio externo menor que o raio de corte original, reduzindo o custo computacional. Isso também é utilizado para bases MZ's escolhendo-se outros valores para o raio externo.

1.5 O código computacional SIESTA

Para implementar o formalismo e realizar os cálculos de estrutura eletrônica, contidos neste trabalho, utilizamos o código computacional SIESTA [91], que realiza cálculos auto-consistentes, por primeiros princípios. Todo seu formalismo é fundamentado na teoria do funcional da densidade e o termo de exchange-correlação é tratado com a aproximação da densidade local (LDA) ou com a aproximação do gradiente generalizado (GGA). O SIESTA faz ainda uso de pseudopotenciais de norma conservada e de um conjunto de bases, obtidas da combinação linear de orbitais atômicos. Em nosso estudo, usamos o pseudopotencial de norma conservada Troullier Martins, na forma fatorizada Kleinman-Bylander [92], e um conjunto base double-ξ composto de orbitais atômicos numéricos de alcance finito. Orbitais de polarização foram incluídos para átomos de boro, carbono, nitrogênio e hidrogênio, e a aproximação do gradiente generalizado é usada para o potencial de exchange-correlação. Todas as estruturas foram totalmente relaxadas, com forças residuais menores do que 0.1 eV/Å. A auto-consistência desejada era obtida quando a máxima diferença entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz densidade fosse cerca de 10^{-4}.

CAPÍTULO 2

Efeito do Campo Elétrico nas Propriedades Eletrônicas de Nanotubos de Nitreto de Boro de Parede Dupla Dopados com Carbono

2.1 Motivação

Nas últimas décadas, tecnologias baseadas em semicondutores foram responsáveis por enormes progressos tecnológicos no mundo. Em eletrônica, um circuito integrado (também conhecido como *CI* ou *chip*) é um circuito eletrônico miniaturizado, composto principalmente por dispositivos semicondutores tais como diodos e transistores. Alguns exemplos de circuitos integrados são memórias de computadores, processadores, modems e conversores analógicos digitais. Desde que foi introduzido no mercado, os *chips* estão fazendo parte de praticamente todo tipo de aparelho, seja ele eletrônico ou mecânico. De calculadoras a automóveis, telefones a robôs, máquinas de lavar a sinais de trânsito, esses pequenos dispositivos programam e controlam o funcionamento dessas máquinas revolucionando o mundo da eletrônica [93].

Dentre os principais dispositivos semicondutores utilizados para construção de circuitos integrados estão os diodos e transistores [94]. A maneira como estes dispositivos são arranjados geometricamente sobre o circuito integrado e o planejamento das direções em que a corrente elétrica pode passar são fatores que permitem realizar diferentes tarefas. A invenção do transistor e do diodo permitiu um avanço tecnológico sem precedentes na eletrônica. O diodo é o mais simples dispositivo eletrônico semicondutor existente e de ampla aplicação na área da eletrônica. A palavra diodo está relacionada aos "dois eletrodos" presentes no dispositivo. Sua construção consiste basicamente na formação de uma junção *p-n* [1]. Uma junção *p-n* é formada quando um semicondutor tipo-*p* e outro tipo-*n* são postos em contato. Existem no mercado vários tipos de diodos, tais como o Zener e o LED. A principal função de um diodo semicondutor é controlar o fluxo de corrente, permitindo que esta circule apenas em um único sentido [94].

Os avanços da eletrônica se devem principalmente a criação de dispositivos eletrônicos cada vez menores. A miniaturização significa mais poder e capacidade de processamento. Por essa razão, a eletrônica encontra-se integrada a era da nanotecnologia, produzindo *chips* inovadores

[1] Uma descrição mais detalhada sobre junções *p-n* é dada no apêndice A.

cujos componentes elementares são dispositivos da ordem de nanômetros. Seguindo essa linha, foi demonstrado que nanoestruturas tais como nanofios, grafenos e nanotubos de carbono, que são sistemas modelo da nanotecnologia, são bons candidatos para composição de modernos dispositivos eletrônicos. A ideia é alterar as propriedades eletrônicas de tais estruturas, através de dopagem substitucional, fazendo com que tenhamos meios de utilizá-las na composição dos dispositivos eletrônicos. Por exemplo, os nanotubos de carbono já foram utilizados na construção de transistores (FET's) [95, 96] e diodos de junção *p-n* [97].

Recentemente, foi reportado que os transistores e diodos feitos com nanotubos de carbono, quando são submetidos a condições severas, tais como altas temperaturas e ambientes quimicamente perigosos apresentam fortes instabilidades o que impede a construção de circuitos confiáveis a partir deles [98]. Nesse sentido, como os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) têm se mostrado termicamente e quimicamente mais estáveis [62, 66], eles tornaram-se estruturas interessantes para serem utilizadas na construção de dispositivos eletrônicos que podem ser submetidos as condições severas.

Seguindo essa linha, Gonçalves *et al.* [99, 100], estudaram, através de cálculos *ab initio*, as propriedades eletrônicas de SWBNNTs dopados com C e mostraram que quando o C substitui um átomo de B ou N, o nanotubo transforma-se em um semicondutor do tipo-*n* ou um semicondutor do tipo-*p*, respectivamente. Sendo assim, podemos pensar que junções *p-n* podem ser criadas em DWBNNTs através de dopagem substitucional com átomos de carbono. A introdução de um átomo de carbono na parede interna e outro na parede externa, em diferentes locais, deve criar um (semicondutor do tipo-*p*)@(semicondutor do tipo-*n*) e vice-versa, e o DWBNNT resultante comportar-se como uma junção *p-n*.

Neste trabalho procuramos responder a esta questão através da análise das propriedades eletrônicas de DWBNNTs dopados com átomos de carbono, com e sem a presença de um campo eléctrico externo, uma vez que foi demonstrado que um campo elétrico perpendicular aplicado em nanotubos de BN pode sintonizar as propriedades eletrônicas dos mesmos [101, 102].

2.2 Detalhes dos Cálculos

Na introdução dessa tese, foi discutido que os DWBNNTs zig-zag e armchair energeticamente favoráveis apresentam um arranjo coaxial de SWBNNTs com vetor quiral do tipo (n,0)@(n+8,0) e (n,n)@(n+5,n+5), respectivamente [67, 68]. Além disso, as imagens obtidas por Golberg et al. [59, 60], utilizando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), revelaram que as distâncias entre as paredes em MWBNNTs, zig-zag e armchiar, estão na faixa de 3.3 -

3.4 Å. Sendo assim, os sistemas escolhidos para ser estudados neste trabalho foram um zig-zag (8,0)@(16,0) e um armchair (5,5)@(10,10) DWBNNTs, os quais podem ser vistos nas Figuras 2.1 (a_1) e (b_1), respectivamente. A distância entre paredes para os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) estão em torno de 3.21 e 3.45 Å, respectivamente. Além disso, as seguintes situações foram analisadas:
(i) Um átomo de boro na parede interna (IW) foi substituído por um átomo de carbono (C_B) e um átomo de nitrogênio na parede externa (OW) também foi substituído por um átomo de carbono (C_N), resultando em um (semicondutor do tipo-n)@(semicondutor do tipo-p), o qual chamamos de $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ (ver Figuras 2.1 (a_2) e (b_2)).
(ii) Um átomo de nitrogênio na parede interna (IW) foi substituído por um átomo de carbono (C_N) e um átomo de boro na parede externa (OW) por um átomo de carbono (C_B), resultando em um (semicondutor do tipo-p)@(semicondutor do tipo-n), o qual chamamos de $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ (ver Figuras 2.1 (a_3) e (b_3)).

Os DWBNNTs com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ ou $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ foram pensados como junções p-n. Ademais, utilizamos um cut-off de 21,3 Å, com a zona de Brillouin especificada por 1x1x27 pontos k.

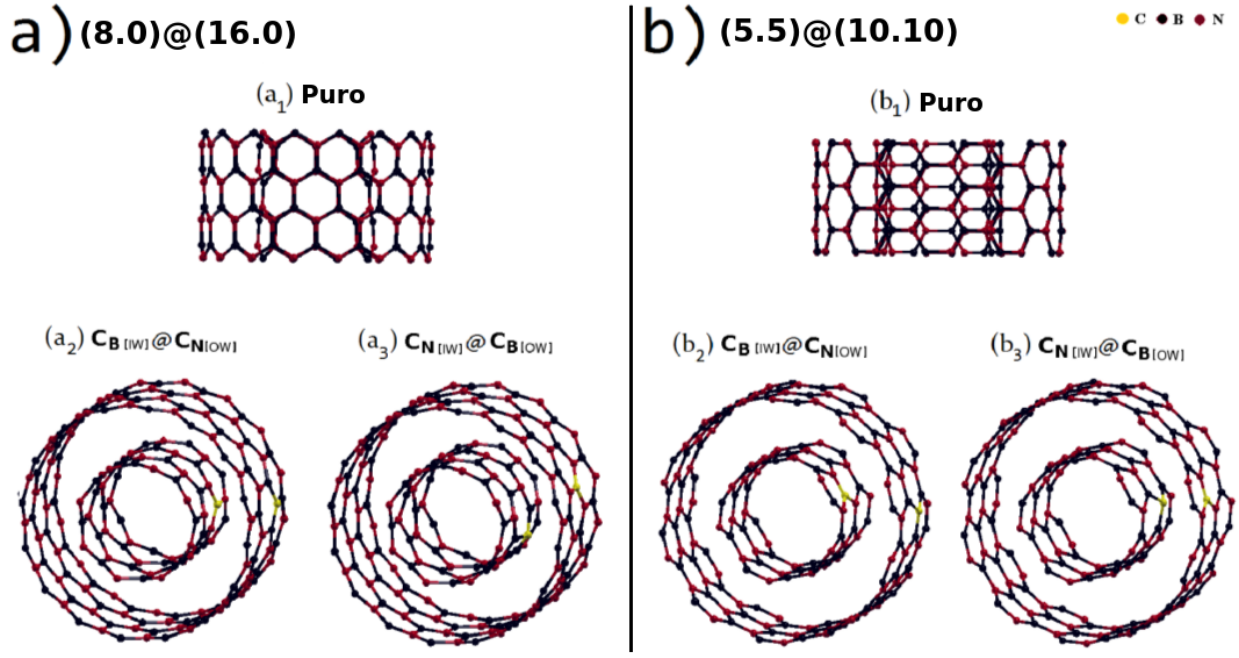


Figura 2.1 Ilustração dos nanotubos de BN de parede dupla investigados. Os átomos de carbono, boro e nitrogênio são representados pelas esferas de cores amarelas, pretas e vermelhas. Em (a_1) e (b_1) temos os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) puros. Em (a_2) e (b_2) temos os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) com o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$. Em (a_3) e (b_3) temos os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) com o defeito $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$.

Simulamos sobre as estruturas mostradas na Figura 2.1 campos elétricos externos com magnitude de 0.30 V/Å. As direções consideradas para a aplicação de tais campos elétricos externos, são mostradas na Figura 2.2. Como pode ser observado, foram considerados três diferentes situações: o campo elétrico é aplicado perpendicularmente ao eixo dos tubos (i) a partir do lado puro para o lado dopado (E_x, Figura 2.2 a)); (ii) a partir do lado dopado para o lado puro (E_{-x}, Figura 2.2 b)); e (iii) perpendicular a uma linha formada pelos dopantes (E_y, Figura 2.2 c)). A intensidade máxima de 0.3 V/Å é o suficiente para alterar significativamente as propriedades eletrônicas dos tubos, sem haver emissão de elétrons.

Uma vez apresentadas as estruturas investigadas, partiremos para a apresentação dos nossos resultados. Faremos uma análise das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos nanotubos de BN de parede dupla, puros e dopados com átomos de carbono, sem e sob a ação de campos elétricos externos com diferentes direções.

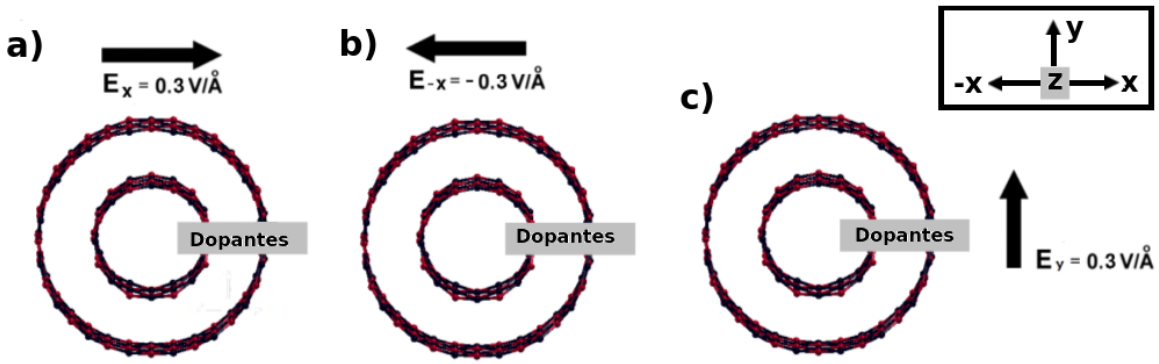


Figura 2.2 Esquema ilustrativo da direção do campo elétrico aplicado em todos os sistemas estudados. Em todos os casos, o campo é aplicado perpendicularmente ao eixo dos nanotubos. Em a), b), e c) o campo é aplicado a partir do lado puro para o lado dopado (E_x), a partir do lado dopado para o lado puro (E_{-x}), e perpendicular a uma linha formada pelos dopantes (E_y), respectivamente. O quadro acima ilustra o sistema de coordenadas cartesianas.

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Propriedades Estruturais

A Tabela 2.1, mostra algumas características dos DWBNNTs, puros e dopados, sem a ação de campos elétricos externos, tais como: número de átomos por célula unitária, valor médio do diâmetro da parede interna (IWD) e o valor médio do diâmetro da parede externa (OWD). Inicialmente, é possível ver que houve uma pequena variação nos valores de IWD e OWD quando comparamos os sistemas puros com os dopados. Para todos os (5,5)@(10,10) DWBNNTs, observou-se uma diminuição de IWD e OWD, enquanto que para os (8,0)@(16,0) DWBNNTs observou-se um aumento (exceto para a configuração $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$). As distâncias entre paredes (ΔW) dos (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) puros são de 3.21 e 3.44 Å, respectivamente, sendo que o maior valor é observado para o DWBNNT armchair. Uma possível razão para os DWBNNTs armchair apresentarem os maiores valores de ΔW é o empilhamento atômico entre paredes. Nos DWBNNTs zig-zag, a maioria dos átomos de B e N da parede externa defronta-se com um átomo de N e B da parede interna e isso, muito provavelmente, deve fazer com que as paredes se aproximem. Por outro lado, nos tubos armchair, a maioria dos átomos de B ou N da parede externa defronta-se com átomos de B ou N da parede interna, resultando em um afastamento das paredes. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Okada *et al.* e Seung *et al.* [67, 68]. Além disso, também notamos que as distâncias entre paredes dos DWBNNTs zig-zag e armchair dopados com carbono, quando comparadas com as distâncias entre paredes dos sistemas puros não sofreram alterações significativas.

Seguindo com nossa análise, calculamos a distância entre paredes (ΔW) dos DWBNNTs sob campos elétricos externos, com magnitude igual a 0,3 V/Å, aplicado perpendicularmente ao eixo dos nanotubos em diferentes direções. Os resultados desse cálculo são mostrados na Tabela 2.2. Pode-se concluir que, nenhuma mudança significativa em (ΔW) é observada quando o campo externo é aplicado, indicando que o efeito do campo elétrico nas propriedades estruturais de DWBNNTs puros ou defeituosos é desprezível.

Tabela 2.1 Numero de átomos por celula unitaria, diâmetro da parede interna (IWD), diâmetro da parede externa (OWD) e distância entre paredes (ΔW) para dos DWBNNTs puros e dopados com carbono.

	(8,0)@(16,0)		
	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
n_{atoms}	192	192	192
IWD (Å)	6.50	6.48	6.51
OWD (Å)	12.93	12.97	12.94
ΔW	3.21	3.24	3.22
	(5,5)@(10,10)		
	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
n_{atoms}	180	180	180
IWD (Å)	7.04	7.01	7.03
OWD (Å)	13.94	13.89	13.84
ΔW	3.44	3.42	3.40

Tabela 2.2 Distância entre paredes (ΔW) dos DWBNNTs, puros e dopados com carbono, sob campos elétricos aplicados perpendicularmente ao eixo dos nanotubos.

	(8,0)@(16,0)		
	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
——	3,21	3,24	3,22
E_x	3,22	3,24	3,22
E_{-x}	3,22	3,24	3,22
E_y	3,22	3,24	3,22
	(5,5)@(10,10)		
	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
——	3.44	3.42	3.40
E_x	3,45	3,47	3,41
E_{-x}	3,44	3,47	3,40
E_y	3,45	3,47	3,40

Finalmente, calculamos para os DWBNNTs investigados a deformação das ligações B-N. Para a situação sem campo elétrico, verificamos que a parede interna apresenta o maior valor da deformação das ligações B-N para ambos os DWBNNTs zig-zag e armchair. Nas paredes internas e externas do DWBNNT zig-zag a deformação foi igual á 0,174 e 0,162 Å, respectivamente, enquanto que nas paredes internas e externas do DWBNNT armchair a deformação foi de 0,068 e de

0,031 Å, respectivamente. Com a aplicação do campo elétrico, os seguintes resultados foram observados: (i) tivemos uma resposta mais pronunciada (maior deformação das ligações B-N) quando o campo elétrico foi aplicado perpendicularmente à um dado plano atômico (ver Figura 2.3); (ii) quando temos uma configuração B-N-B para o plano, temos uma redução das ligações B-N, uma vez que os átomos de B (carregados positivamente, quando comparado com os átomos de N) é forçado contra o campo enquanto que os átomos de N (carregados negativamente) são atraídos para o campo; (iii) quando temos uma configuração N-B-N, o oposto acontece e temos um aumento das ligações B-N. Como exemplo, podemos citar o que ocorre para os átomos no plano I na Figura 2.3, quando E_y é aplicado: na parede interna temos um aumento das ligações B-N de 0,01 Å, enquanto que na parede externa temos uma redução de quase 0,02 Å (para o DWBNNT zig-zag). Nenhuma deformação é observada para os átomos neste plano quando E_x e E_{-x} são aplicados. Por outro lado, para os átomos do plano II, existe uma resposta acentuada para a aplicação de E_x e E_{-x} e nenhuma deformação ocorre quando E_y é aplicado. Um comportamento semelhante foi observado para os DWBNNTs armchiar.

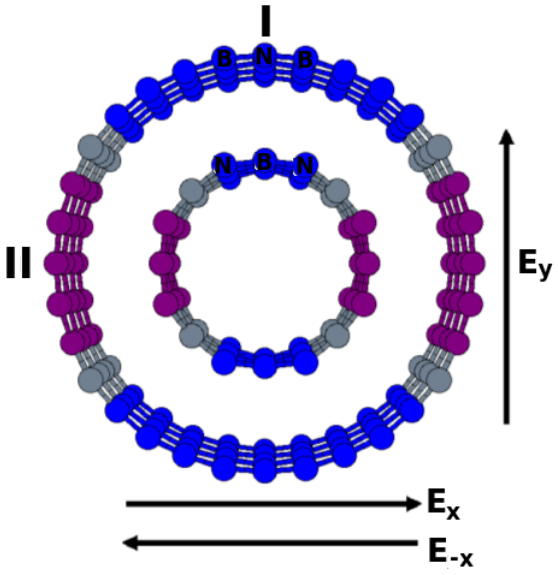


Figura 2.3 Esquema ilustrativo dos planos atômicos das paredes internas e externas dos DWBNNTs. O plano I, e os outros planos em azul são perpendiculares (e as ligações B-N devem sofrer deformações) para E_y paralelo (e as ligações B-N devem sofrer deformações) para E_x e E_{-x}, enquanto que o plano II e os demais em roxo são paralelos à E_y e perpendiculares a E_x e E_{-x}. Os átomos em cinza são intermediários e devem ser afetados por E_x, E_{-x} e E_y. Na parede interna temos o plano atômico N-B-N e na parede externa temos o plano atômico B-N-B.

2.3.2 Propriedades Energéticas

Seguiremos com a análise da estabilidade energética dos DWBNNTs utilizando cálculos da energia de formação. Tentaremos representar as diferentes condições experimentais em que os nanotubos seriam sintetizados, e utilizaremos diferentes potenciais químicos dos átomos presentes na estrutura, como feito por Azevedo *et al* [103]. Os processos de síntese dos nanotubos, dependendo do reservatório atômico empregado, podem ocorrer em um ambiente rico em boro ou rico em nitrogênio. Em qualquer um desses ambientes, a condição de equilíbrio termodinâmico,

$$\mu_B + \mu_N = \mu_{BN}, \tag{2.1}$$

deve ser respeitada. Nessa equação, μ_{BN} = -350,18 eV é o potencial químico do par de BN. Em um ambiente rico em boro, o potencial químico do boro é $\mu_{BN}^{\alpha-\beta}$ = -77.22 eV, obtido da fase α-β metálica. Assim, o potencial químico do nitrogênio é obtido de

$$\mu_N = \mu_{BN} - \mu_B^{\alpha-\beta}. \tag{2.2}$$

Em um ambiente rico em nitrogênio, o potencial químico do nitrogênio é μ_{N_2} = -270,15 eV, obtido dado da fase N_2 do nitrogênio sólido, e o potencial químico do boro é obtido de

$$\mu_B = \mu_{BN} - \mu_{N_2}. \tag{2.3}$$

O potencial químico para o átomo de carbono é obtido do cálculo de um nanotubo de carbono infinito, atribuindo um valor nulo a sua energia de formação, resultando em μ_C = -154.86 eV. O potencial químico do par CC é dado por $\mu_C + \mu_C = \mu_{CC}$= -309.72 eV. Usando esses potenciais químicos podemos escrever a energia de formação dos DWBNNTs dopados com carbono como:

$$E_{form} = E_T - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C, \tag{2.4}$$

onde E_T é a energia total calculada e n_B, n_N e n_C são os números de átomos de boro, nitrogênio e carbono, respectivamente. Para ambientes ricos em boro, a energia de formação por átomo é dada por:

$$E_{form} = [E_T - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C]/n_N. \tag{2.5}$$

E em ambientes ricos em nitrogênio,

$$E_{form} = [E_T - n_B\mu_B - n_N\mu_N - n_C\mu_C]/n_B. \tag{2.6}$$

Para as estruturas com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ ou $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, o número de átomos de B é igual ao número de átomos de N, ou seja, $n_B = n_N = n$ e $n_C = 2$. Então, a energia de formação

no ambiente rico em boro será a mesma no ambiente rico em nitrogênio, isto é, a energia calculada com a equação (2.5) terá o mesmo valor da energia calculada com a equação (2.6). Dessa forma, vamos substituir n_B e n_N na equação (2.5) por n, ou seja,

$$E_{form} = [E_T - n\mu_B - n\mu_N - n_C\mu_C]/n \tag{2.7}$$

$$E_{form} = [E_T - n(\mu_B + \mu_N) - n_C\mu_C]/n \tag{2.8}$$

$$E_{form} = [E_T - n\mu_{BN} - n_C\mu_C]/n. \tag{2.9}$$

Para os nanotubos puros, substituiremos na equação (2.7) $n_B = n_N = n$ e n_C=0, tal que

$$E_{form} = [E_T - n\mu_{BN}]/n. \tag{2.10}$$

A Tabela 2.3 mostra os resultados dos cálculos, realizados como descrito acima, das energias de formação por átomo de todos os DWBNNTs investigados. Inicialmente, podemos perceber que os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) puros, com energias de formação por átomo iguais á 0.12 e 0.14 eV, respectivamente possuem estabilidades muito próximas, com um pouco de vantagem para o DWBNNT armchair. Outra percepção nítida é que os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ apresentam energias de formação próximas dos DWBNNTs puros. Por outro lado, como pode ser visto na tabela 2.3, nossos cálculos revelam que o campo elétrico, em qualquer direção, interfere muito pouco na estabilidade estrutural dos DWBNNTs. Gostaríamos de enfatizar que as variações na energia de formação, apresentadas por algumas estruturas, são devido as diferenças no calculo da energia total E_T na presença do campo elétrico externo.

Calculamos também a variação da energia utilizando a equação,

$$\Delta E = E_T(\varepsilon) - E_T(\varepsilon = 0), \tag{2.11}$$

onde $E_T(\varepsilon)$ é a energia total da estrutura com campo elétrico e $E_T(\varepsilon = 0)$ sem campo elétrico. Na tabela 2.3, apresentamos os valores de ΔE calculados para cada estrutura. Aqui, é importante notarmos uma característica particularmente atraente dos sistemas investigados: quando $\Delta E \geq$ |0,5| eV, temos uma diminuição na energia de formação de todos os nanotubos sob a influência do campo elétrico (se comparadas com a situação sem campo).

Tabela 2.3 Energias de formação (E_{form}) e variação da energia ΔE, para os DWBNNTs estudados sobre a ação de campos elétricos perpendiculares iguais á 0.3 V/Å em diferentes direções.

	E_{form} (eV/n)		
(8,0)@(16,0)	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
no field	0.14	0.19	0.18
E_x	0.13	0.19	0.17
E_{-x}	0.13	0.18	0.18
E_y	0.13	0.18	0.17

	ΔE (eV)		
(8,0)@(16,0)	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
E_x	-0.81	-0.27	-1.19
E_{-x}	-0.81	-1.21	-0.14
E_y	-0.81	-0.66	-0.97

	E_{form} (eV/n)		
(5,5)@(10,10)	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
no field	0.12	0.17	0.17
E_x	0.11	0.17	0.15
E_{-x}	0.11	0.16	0.17
E_y	0.11	0.16	0.16

	ΔE (eV)		
(5,5)@(10,10)	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
E_x	-0.69	-0.18	-1.11
E_{-x}	-0.69	-1.14	-0.13
E_y	-0.69	-0.81	-0.56

Finalmente, utilizamos os valores de ΔE para calcular a polarizabilidade (α), associada com a aplicação do campo elétrico em diferentes direções, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta E = -\frac{\alpha \overrightarrow{E}^2}{2} \tag{2.12}$$

Os valores de α calculados para todas as estruturas investigadas são mostradas na Tabela 2.4. Como sabido, a polarizabilidade α é a capacidade que um átomo ou molécula tem de mudar sua distribuição eletrônica em resposta a um campo elétrico externo (E). É interessante notar que, para os DWBNNTs puros, a direção do campo não muda os valores da polarizabilidade, sendo que este é um resultado esperado uma vez que os tubos são simétricos. Para os casos dos nanotubos dopados, tanto para os DWBNNTs zig-zag quanto para os DWBNNTs armchair, temos o seguinte: os valores de α mais elevados são alcançados quando o campo é aplicado de C_N para C_B. Este comportamento pode ser entendido quando pensamos em relação as cargas elétricas associadas com os dopantes: os defeitos C_N e C_B tem um elétron a menos e a mais do que os átomos originais N e B, respectivamente. Assim, C_N e C_B funcionam como uma impureza positiva e negativa, respectivamente. Neste sentido, temos dipolos elétricos com duas diferentes orientações fixas, paralelo e antiparalelo ao campo elétrico aplicado. Quando o dipolo é antiparalelo a direção do campo (direção C_N para C_B, ou seja, E_x para o caso $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ e E_{-x} para o caso $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$), o que aumenta a energia do sistema, aumenta ΔE, e, consequentemente, aumenta a polarizabilidade α. Por outro lado, quando o dipolo é paralelo ao campo eléctrico aplicado (direção C_B para C_N, E_{-x} para o caso $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ e E_x para o caso $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$), o aumento na energia do sistema é pequeno, ΔE também é pequeno, e consequentemente α.

Tabela 2.4 Polarizabilidade α calculada para os DWBNNTs estudados sob a influ?ncia de um campo elétrico externo de 0.3 V/Åem diferentes direções.

	$\alpha\,(eV^2/V^2)$					
	(8,0)@(16,0)			(5,5)@(10,0)		
	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$	Pristine	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
E_x	17.9	6.1	26.5	15.3	4.1	24.6
E_{-x}	17.9	26.8	3.2	15.3	25.4	2.9
E_y	17.9	14.7	21.5	15.3	17.9	12.5

2.3.3 Propriedades Eletrônicas

Nessa seção, nosso propósito é compreender o comportamento da estrutura eletrônica dos DWBNNTs, puros e com defeitos, quando submetidos a campos elétricos externos com diferentes direções. Para tal, iremos analisar as estruturas de bandas de energia e as densidades de estados localizadas (LDOS, do inglês *local density of states*) de algumas estruturas selecionadas, dentre todas as investigadas, tomando os nanotubos de BN puros como referência.

Na Figura 2.4, apresentamos a estrutura de bandas dos (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) puros e com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ ou $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, que serão tomadas como referência para a investigação das alterações causadas pela ação dos campos elétricos externos. Inicialmente, medimos os valores dos gaps de energia (E_g) que correspondem a distância entre o topo da banda de valência (VB_T) e o fundo da banda de condução (CB_B). É importante ressaltar que também medimos a distância entre os níveis isolados que surgiram na região do gap de energia, as quais serão discutidas mais tarde. Em primeiro lugar, pode ser visto que os valores de E_g dos (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) são de 3.3 eV e 4.1 eV, respectivamente. Também pode ser observado que para o (8,0)@(16,0) a substituição de átomos de B e N por átomos de C para formar o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$, gera uma redução de E_g de 3.3 para 2.6 eV como o topo da banda de valência (VB_T) deslocado para cima. Por outro lado, a substituição de átomos de B e N por átomos de C para formar o defeito $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ não altera o valor de E_g. Para o (5,5)@(10,10) com o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ temos um novo E_g de 2,7 eV, enquanto que o (5,5)@(10,10) com o defeito $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ temos também um novo E_g de 3.2 eV. Finalmente, os resultados da densidade de estados localizada (LDOS) mostradas na Figura 2.5, indicam que os estados do fundo da banda de condução (CB_B) estão associados aos átomos de B localizadas na parede interna, enquanto que os estados localizados no topo da banda de valência (VB_T) estão associados com os átomos de nitrogênio localizados na parede externa (ver Figura 2.5). Este comportamento é essencialmente atribuído à natureza iônica da ligação B-N [105] e os nossos resultados, para os sistemas puros, estão de acordo com resultados anteriores, obtidos por Okada [67] e Seung [68].

Também pode ser notado, a partir da Figura 2.4, que dois níveis de energia isolados surgem na região do gap de energia dos DWBNNTs dopados: um desocupado acima do nível de Fermi (E_F), associado com o defeito C_N, e outro ocupado abaixo de E_F, associado com o defeito C_B. As densidades de estados localizadas dos DWBNNTs dopados com carbono, mostradas na Figura 2.5, revelam que estes níveis estão associados aos orbitais p_z dos átomos de carbono, que possuem uma característica de receptor ou doador quando eles tem os defeitos C_N ou C_B, respectivamente. Neste sentido, o defeito C_B resulta em um semicondutor tipo-n, enquanto que o defeito C_N resulta em um semicondutor tipo-p para as paredes onde eles se encontram, e o DWBNNT pode ser pensado como uma junção p-n. A aplicação de um campo elétrico externo controlado e/ou a variação do

número de dopantes seriam capazes de sintonizar as propriedades eletrônicas desses sistemas, os quais poderiam ser utilizados na fabricação de diodos semicondutores.

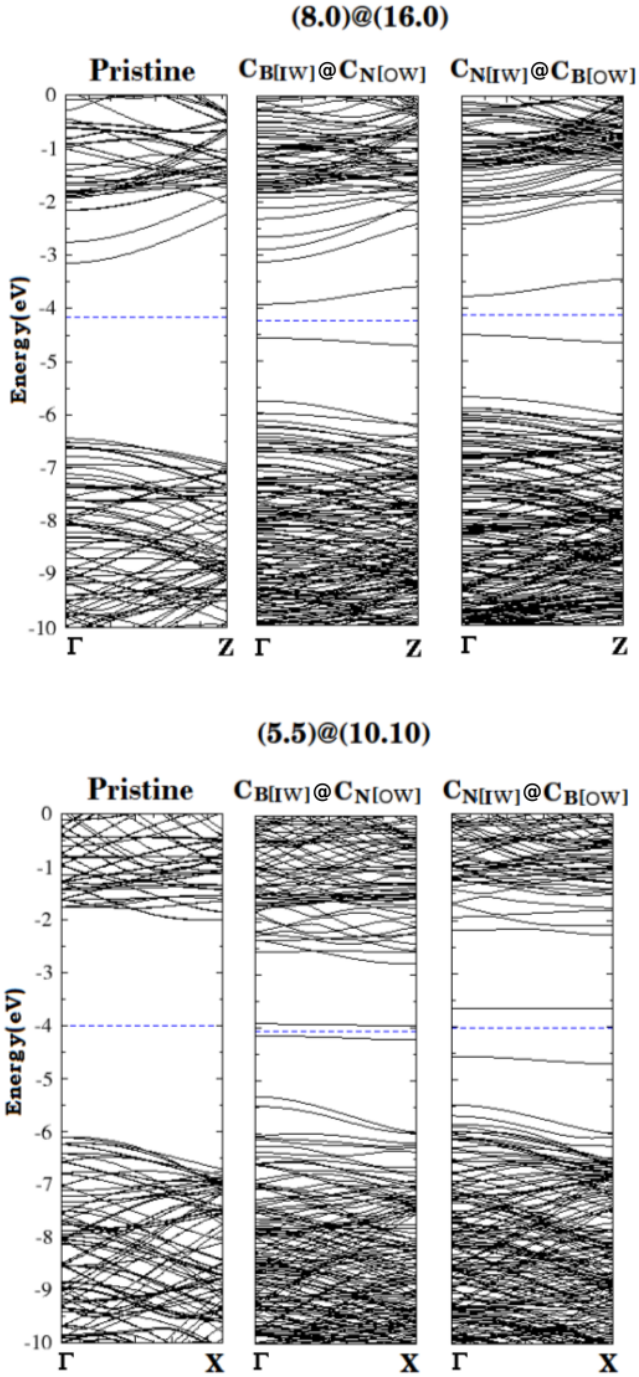


Figura 2.4 Estruturas de bandas de energia para os DWBNNTs puros e dopados sem a influência de campos elétricos externos. O nível de Fermi é representado pelas linhas azuis tracejadas.

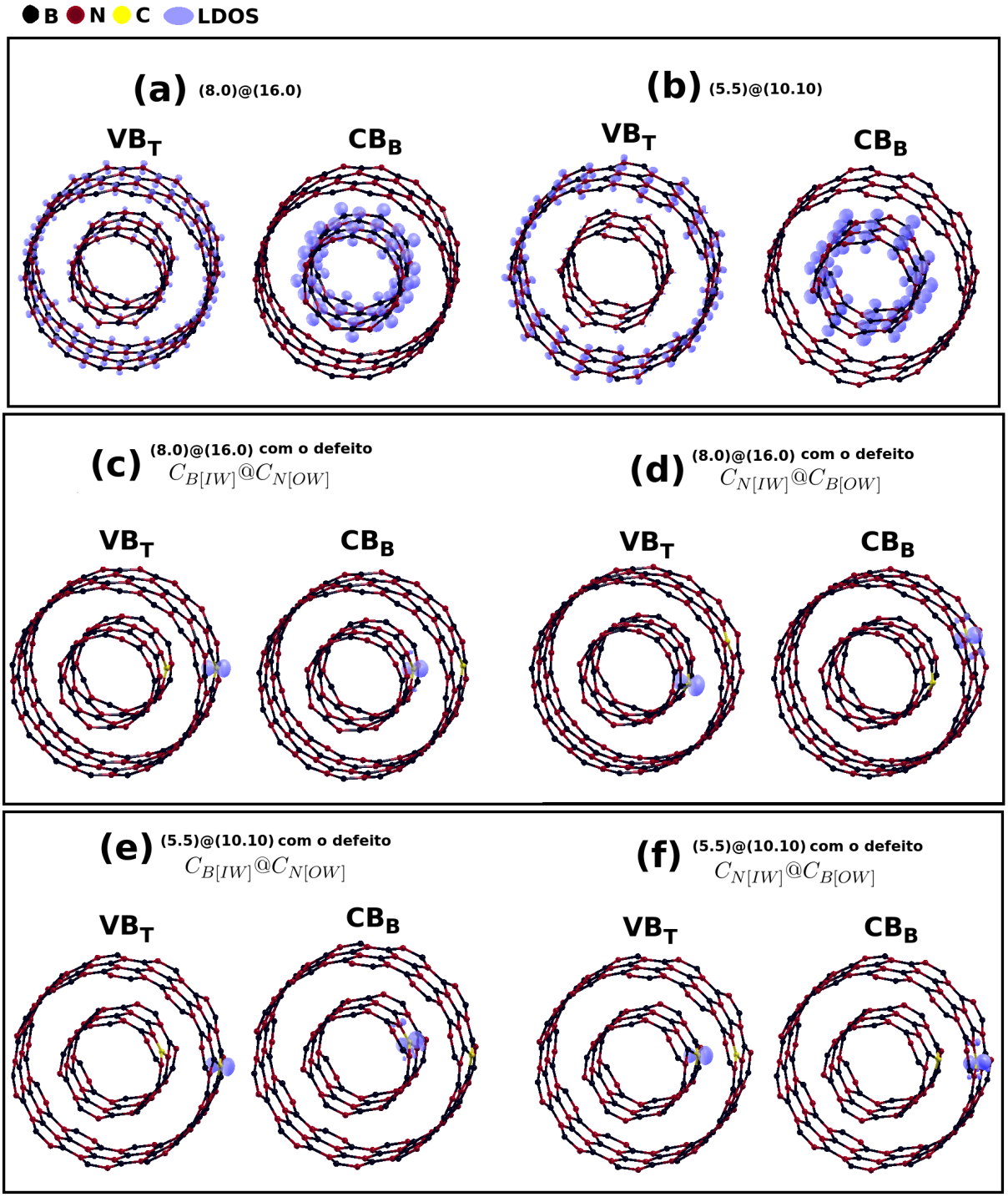


Figura 2.5 Em (a) e (b) está mostrada a densidade de carga associada à VB_T e CB_B dos (8.0)@(16.0) e (5.5)@(10.10), respectivamente. Em (c) e (d) está mostrada a densidade de carga associada à VB_T e CB_B do (8.0)@(16.0) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, respectivamente. Em (e) e (f) está mostrada a densidade de carga associada à VB_T e CB_B do (5.5)@(10.10) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, respectivamente.

Agora discutiremos a polarização de spin. Vale salientar que os tubos puros, originalmente, são sistemas não-magnéticos. A polarização de spin pode ser claramente vista na DOS spin-polarizada (figura 2.6). Os DWBNNTs com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ tem um spin total nulo indicando que não há elétrons desemparelhados nesses sistemas. Ao incorporarmos os defeitos C_B ou C_N na parede interna, um elétron desemparelhado é introduzido no sistema, e exatamente o mesmo ocorre quando incorporamos C_B ou C_N na parede externa. Parece então que, por meio da interação entre as paredes, esses elétrons desemparelhados se acoplam formando um par e a formação desse par resulta em uma polarização de spin nula.

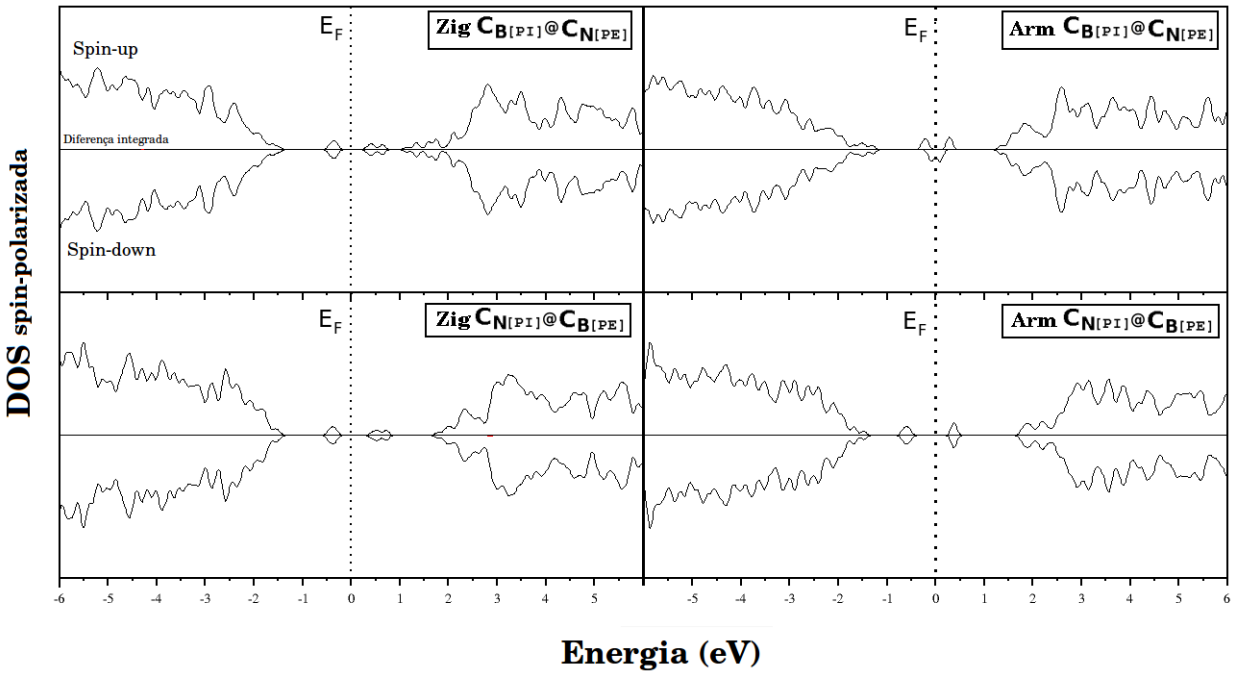


Figura 2.6 Densidades de estados spin polarizadas para os (8.0)@(16.0) e (5.5)@(10.10) DWBNNTs com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$. O nível de Fermi é indicado pela linha pontilhada.

Seguindo essa linha, vamos discutir as propriedades eletrônicas dos DWBNNTs, puros e dopados, sob a ação de campos elétricos externos com diferentes direções (Figura 2.7). Para os DWBNNTs puros, reduções do gap de energia (E_g) de ≈ 0.8 eV e ≈ 1.0 eV são observados para os sistemas zig-zag e armchair, respectivamente, independentemente da direção do campo aplicado, os novos valores são E_g = 2.40, 2.46 e 2.42 eV para E_x, E_{-x} e E_y, respectivamente, para o DWBNNT zig-zag; e E_g = 3.11, 3.13, e 3.09 eV para E_x, E_{-x} e E_y, respectivamente, para o DWBNNT armchair. Enquanto isso, os DWBNNTs dopados com C tem um comportamento mais complexo, de acordo com a direção do campo elétrico externo aplicado. Para o $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ zig-zag (ver Figuras 2.7 a_1) até a_4)), observa-se que: (i) quando E_x é aplicado os estados da banda

de condução que estão associados com o tubo interno são deslocados para baixo (a_2)); (ii) quando E_{-x} é aplicado os estados da banda de valência que estão associados com o tubo externo são deslocados para cima e os estados da banda de condução para baixo (a_3)); (iii) quando E_y é aplicado os estados das bandas de valência e condução são ligeiramente deslocados para cima e para baixo (a_4)). Comparando o tamanho desses gaps temos: $a_1) > a_4) > a_2) > a_3)$ (3.2, 3.1, 2.6 e 2.2 eV, respectivamente). Para o $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ zig-zag (ver Figuras 2.7 c_1) até c_4)), observa-se que: (i) quando E_x é aplicado os estados da banda de condução são deslocadas para baixo e os da banda de valência para cima (c_2)); (ii) quando E_{-x} é aplicado os estados da banda de valência são deslocados para cima e os da banda de condução para baixo (c_3)); (iii) quando E_y é aplicado os estados da bandas de condução e valência são ligeiramente deslocados para cima e para baixo, respectivamente (c_4)). Para estes casos, os gaps de energia são ordenados como: $c_1) > c_4) = c_3) > c_2)$ (2.6, 2.1, 2.1 e 1.9 eV, respectivamente). Fazendo uma análise comparativa dos dois tamanhos do gap podemos notar que a menor diferença de energia, ou seja, a maior variação do gap, está associada com uma dada direção do campo aplicado: a direção paralela ao vetor que vai do defeito C_B para o defeito C_N. Uma análise semelhante pode ser realizada para os $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ armchair, onde encontramos a seguinte ordem para os tamanhos do gap: $b_1) = b_2) > b_4) > b_3)$ (3.2, 3.2, 2.8 e 2.2 eV, respectivamente) e $d_3) > d_1) > d_4) > d_2)$ (2.7, 2.5, 2.3 e 2.1 eV, respectivamente). Além disso, para os nanotubos armchair, a direção do campo aplicado que minimiza o valor do gap de energia é a direção anti-paralela ao vetor que vai do defeito C_B para o defeito C_N. Podemos associar as alterações nas bandas de energia ao Efeito Stark induzido pelos campos elétricos aplicados, o qual quebra a degenerescência dos níveis de energia nas bandas de condução e de valência. É importante ressaltar que o diâmetro das paredes dos DWBNNTs desempenham um papel importante no fechamento do gap dessas estruturas, mais especificamente, o (5,5)@(10,10), com o maior diâmetro, apresenta uma maior variação do gap de energia. Nossos resultados estão de acordo com resultados anteriores [101, 102].

Além disso, na Figura 2.7 podemos observar o comportamento dos níveis de energia isolados, associados aos defeitos C_B e C_N. Em particular, calculamos a distância entre esses níveis o qual chamamos de gap de energia entre os níveis de defeito (E_{ig}). Os valores de E_{ig} são mostrados na tabela 2.5. Inicialmente, observa-se que as variações de E_{ig} são dependentes da direção do campo aplicado. Os níveis de defeito são sempre deslocados com à aplicação de um campo elétrico externo. Assim, observamos o seguinte: E_x e E_y aumenta a energia dos níveis de defeito enquanto que E_{-x} diminui a energia dos níveis. Considerando o defeito $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$, para os (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10) DWBNNTs, E_x provoca uma abertura do gap de 0.69 para 1.28 eV e 0.89 para 1.37 eV, respectivamente. Podemos entender esses aumentos de E_{ig} como os casos de polarização reversa da junção *p-n*. Por outro lado, considerando o mesmo defeito e os mesmos sistemas acima

mencionados, E_{-x} provoca um fechamento de E_{ig} de 0.69 para 0.33 eV e de 0.89 para 0.54 eV, respectivamente. Sendo assim, podemos entender essas reduções de E_{ig} como os casos de polarização direta da junção *p-n*. Finalmente, E_y gera uma variação de E_{ig} intermediária, quando comparada com as outras duas direções do campo aplicado. Considerando o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$, para o (5.5)@(10,10) DWBNNT, os campos E_x e E_{-x} promovem o fechamento e a abertura de E_{ig} de 0.22 para 0.15 e 0.39 eV, respectivamente, gerando uma polarização direta e reversa da junção *p-n*, respectivamente. Considerando o mesmo tipo de defeito para o (8,0)@(16,0) DWBNNT, é visto que uma abertura do gap de 0.63 para 0.74 e 0.81 eV ocorreram para E_x e E_{-x}, respectivamente. Estes resultados reforçam a ideia de que os DWBNNTs dopados com carbono estudados se comportam como junções *p-n*.

Tabela 2.5 Gaps de energia entre os niveis de defeitos isolados C_B e C_N (E_{ig}) calculados para os DWBNNTs dopados, sob a influência de campos elétricos externos aplicados em diferentes direções.

	E_{ig} (eV)	
(8,0)@(16,0)	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
no field	0.63	0.69
E_x	0.74	1.28
E_{-x}	0.81	0.33
E_y	0.63	1.08
	E_{ig} (eV)	
(5,5)@(10,10)	$C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$	$C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$
no field	0.22	0.89
E_x	0.15	1.37
E_{-x}	0.39	0.54
E_y	0.28	0.89

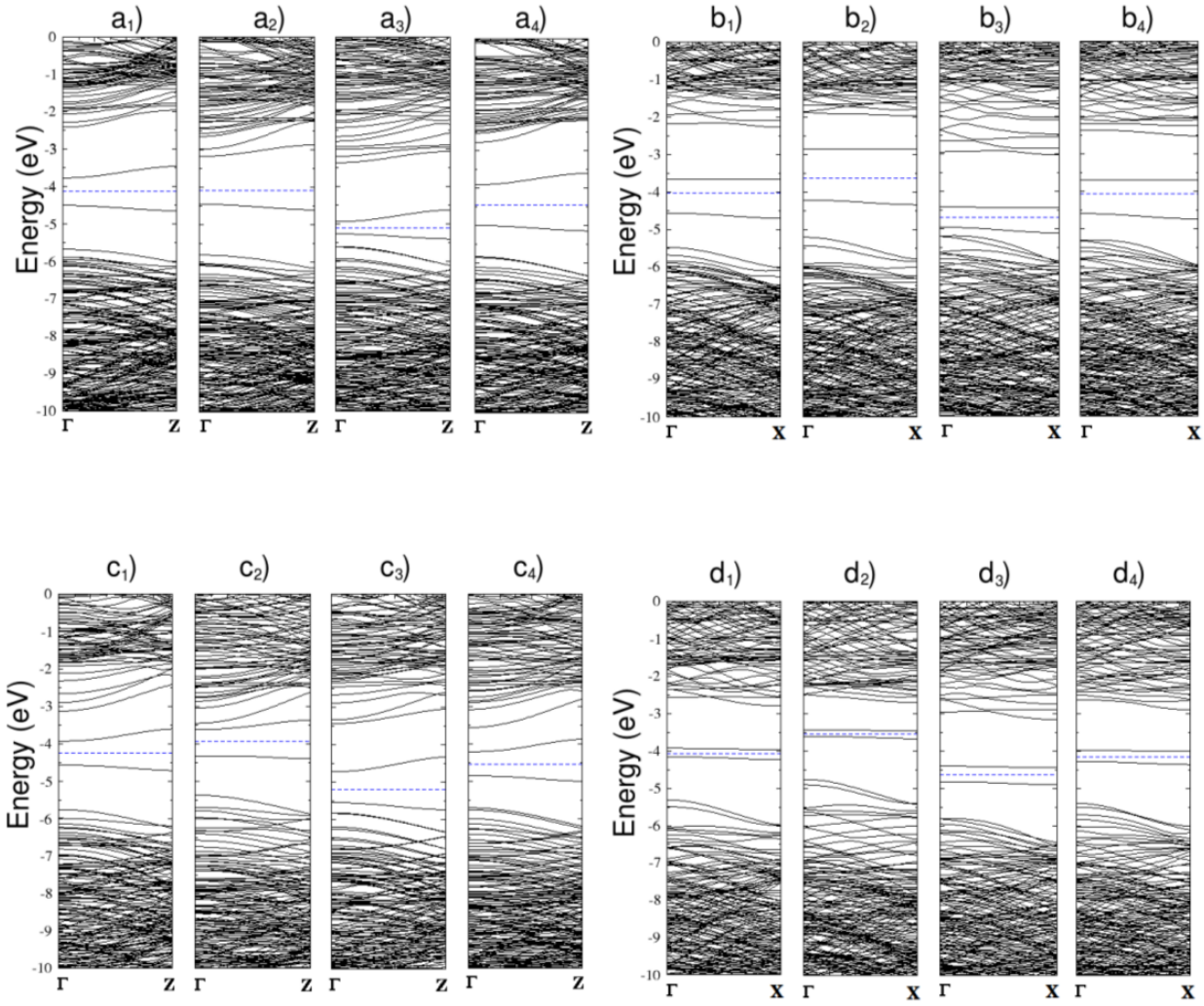


Figura 2.7 Estrutura de bandas para os DWBNNTs estudados. Em a_1), a_2), a_3), a_4) e c_1), c_2), c_3), c_4) temos o (8,0)@(16,0) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ sob nenhum campo e sujeito aos campos E_x, E_{-x} e E_y, respectivamente. Enquanto que em b_1), b_2), b_3), b_4) e d_1), d_2), d_3), d_4) temos o (5,5)@(10,10) com os defeitos $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ e $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$ sob nenhum campo e sujeito aos campos E_x, E_{-x} e E_y, respectivamente. O nível de Fermi é representado pelas linhas azuis tracejadas.

A fim de compreender as alterações observadas nas bandas de energia dos DWBNNTs puros e dopados, devido a aplicação dos campos elétricos com diferentes direções, analisamos as densidades de carga associadas com o topo da banda de valência (VB_T) e o fundo da banda de condução (CB_B) para o (8,0)@(16,0) DWBNNT sem nenhum campo elétrico (figuras 2.8 a) e d), respectivamente) e sob o campo de 0.3 V/Å aplicados nas direções x e -x (Figuras 2.8 b) e e), c) e f), respectivamente). Observando essas figuras podemos perceber que o campo elétrico externo provoca um deslocamento da densidade de carga associada ao topo de da banda de valência (VB_T),

no sentido da direção de aplicação do campo. Por outro lado, o oposto acontece para a densidade de carga associada com o fundo da banda de condução (CB_B), que se move na direção contraria à direção do campo elétrico aplicado. Neste sentido, temos a parte mais baixa da banda de condução CB_B e o topo da banda de valência VB_T em posições diametralmente opostas no DWBNNT. Na Figura 2.9, mostramos as densidades de carga associadas ao topo da banda de valência VB_T e o primeiro estado abaixo dela VB_{T-1}, mostramos também o fundo da banda de condução CB_B e o primeiro estado acima dela CB_{B+1}, para o (8,0)@(16,0) DWBNNT com o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ em diferentes direções do campo aplicado. É possível ver que existe um deslocamento de VB_{T-1} na direção do campo aplicado, enquanto que a densidade de carga associada a CB_{B+1} é deslocada na direção contrária ao campo aplicado. Nenhuma alteração significativa foi observada para CB_B e VB_T.

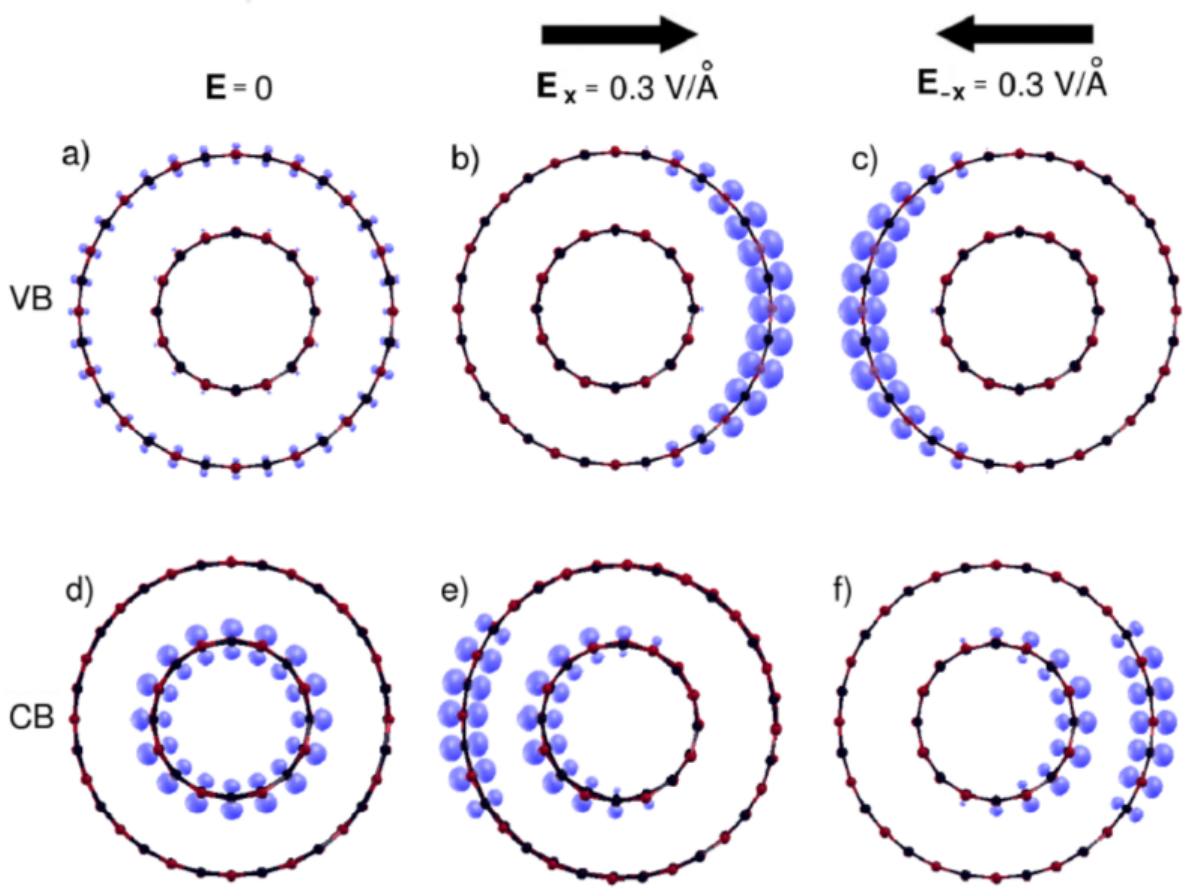


Figura 2.8 Densidades locais de estados associados com o fundo da banda de condução (CB_B) e o topo da banda de valência (VB_T) para o (8,0)@(16,0) DWBNNT puro, na situação onde nenhum campo é aplicado a) e d), e nos casos em que campos elétricos com intensidade de 0.3 V/Å aplicados nas direções E_x b) e e) e E_{-x} c) e f).

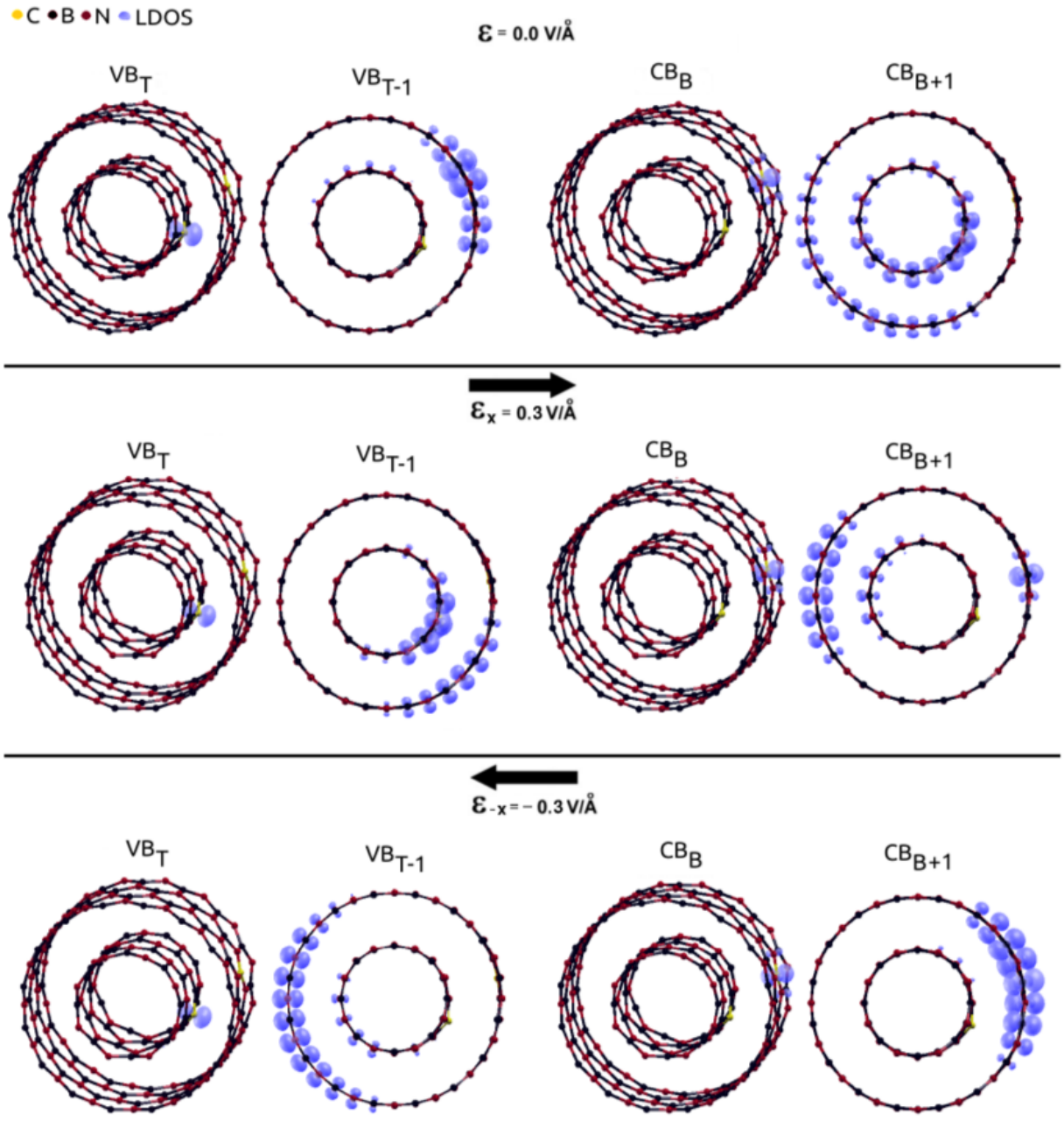


Figura 2.9 Densidades de carga associadas ao topo da banda de valência (VB_T), ao fundo da banda de condução (CB_B), ao primeiro estado acima do topo da banda de valência (VB_{T-1}), e o primeiro estado abaixo da banda de condução (CB_{B+1}), para o (8,0)@(16,0) DWBNNT com o defeito $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$ sob nenhum campo (parte superior), E_x = 0.3 V/Å e E_{-x} = -0.3 V/Å para as partes mais abaixo.

CAPÍTULO 3

Nanofio de Carbono Inserido no Interior de Nanotubos de BN e Carbono Deformados

3.1 Motivação

A inserção de átomos e moléculas no interior de nanotubos de carbono ou de BN, além de modificar as propriedades estruturais e, consequentemente, as propriedades eletrônicas, tem sido vista como uma forma de explorar o potencial dessas estruturas na nanotecnologia. Diversos estudos acerca da inserção de átomos e moléculas no interior de nanotubos já foram realizados. Por exemplo, podemos citar os estudos experimentais realizados por Terrones [106], Lunhui *et al.* [107] e Brian *et al.* [108], onde foi mostrado que a inserção de moléculas de C_{60} no interior de um nanotubo de carbono (ver Figura 3.1 (a)), resulta na formação de uma estrutura que tem o aspecto de uma "vagem de ervilha" (ver Figuras 3.1 (b) e (c)) e que apresenta propriedades eletrônicas interessantes devido à interação entre os fullerenos e a parede do nanotubo. Por outro lado, muitos trabalhos teóricos, utilizando cálculos de primeiros princípios, tem sido realizados para investigar os possíveis efeitos do encapsulamento de gases, como O_2, NH_2 e NH_3, nas propriedades eletrônicas de SWCNTs semicondutores [109, 110]. Enquanto isso, o encapsulamento de nanopartículas de Au, Ag e Cu em nanotubos de carbono estreitos também tem sido investigado, e tem como objetivo descrever novas propriedades que podem ser originadas da combinação de baixa dimensionalidade das partículas com o confinamento em espaços tão reduzidos [111]. Além disso, Koi *et al.* investigaram o encapsulamento de nanofios de ferro em SWBNNTs [112] e Toshihiko *et al.* o encapsulamento de nanofios de enxofre em SWCNTs [113].

Seguindo essa linha, imagens TEM de alta resolução obtidas por Xinluo *et al.* revelam que, extraordinariamente, um nanofio de carbono (CNW), com cerca de 100 átomos de carbono e 20 nm de comprimento, encontra-se inserido no interior do tubo mais interno de um nanotubo de carbono de múltiplas paredes (MWCNT) [114]. A Figura 3.1 (d) mostra a imagem de tal sistema. Os pesquisadores afirmaram que o tubo mais interno do MWCNT possui um diâmetro de 0,7 nm, o que resulta em um espaçamento entre a parede do nanotubo e o nanofio de 0,34 nm. As extremidades do nanotubo são tampadas por hemisférios de C_{60} e as extremidades do nanofio de carbono estão conectadas em tais hemisférios.

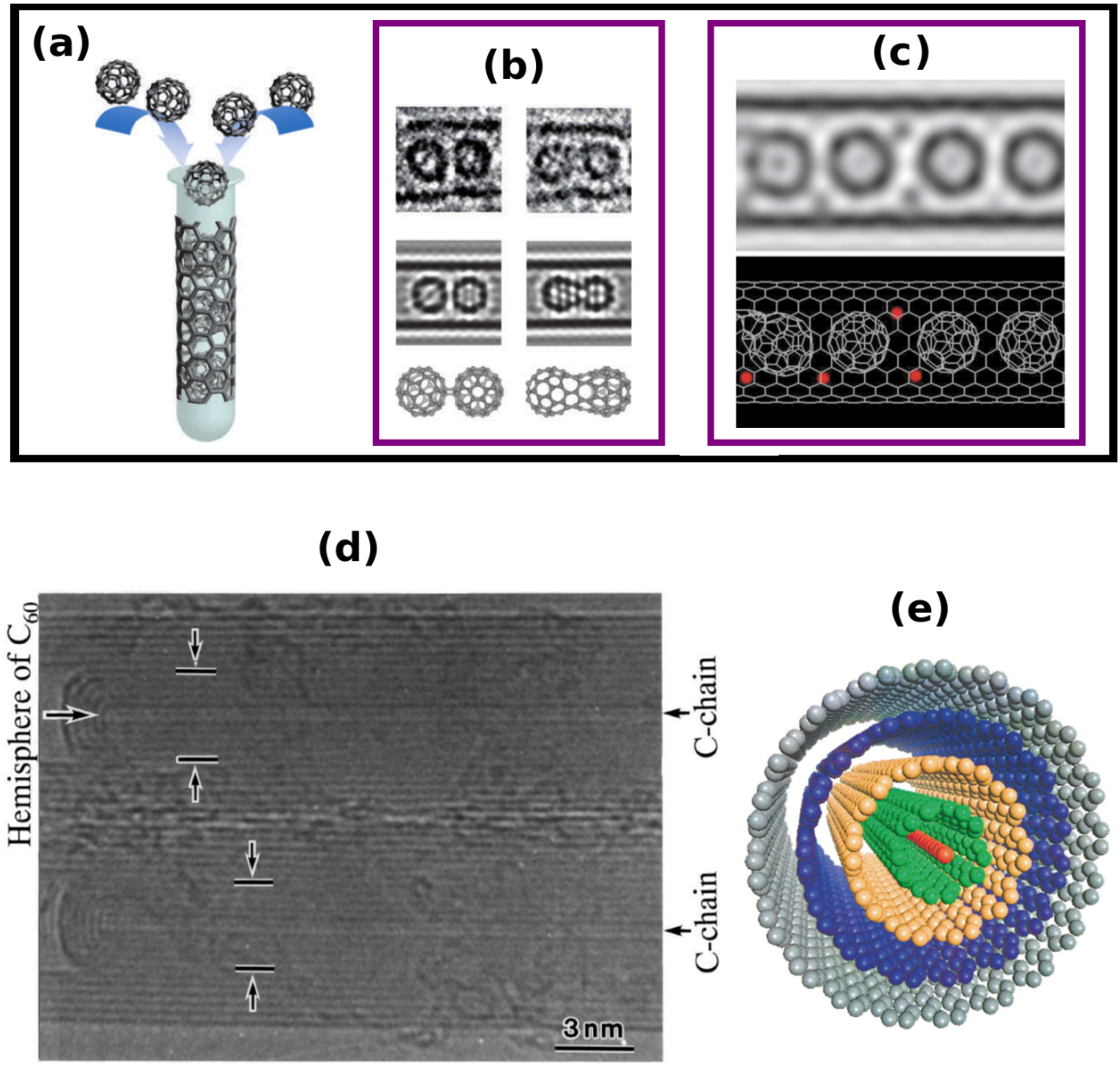


Figura 3.1 A Figura (a) mostra a inserção de moleculas de C_{60} no interior de um SWCNT, extraída de [106]. As Figuras (b) e (c) mostram imagens TEM de estruturas do tipo "vagem de ervilha" formadas por SWCNTs e moleculas de C_{60}, extraídas de [106] e [107], respectivamente. A Figura (d) mostra uma imagem HRTEM de dois nanotubos de carbono de múltiplas paredes paralelos. Cada MWCNTs contem um longo nanofio de carbono (CNW) inserido no interior do tubo mais interno. Os nanofios de carbono possuem comprimentos de $\simeq$ 20 nm. As extremidades do nanotubo são tampadas por hemisférios de C_{60} e as extremidades do nanofio de carbono estão conectadas em tais hemisférios. A Figura (d) mostra o modelo atômico do nanofio de carbono inserido dentro do tubo mais interno do MWCNT. Extraído de [114].

Já vimos na introdução dessa tese que, um nanofio de carbono (CNW) ou carbino é um alótropo do carbono com hibridização *sp* e consiste de uma sequência linear de átomos de carbono

unidos por ligações simples e triplas alternadas (poliino: $\cdots$C-C$\equiv$C-C$\equiv$C-C$\cdots$) ou só de ligações duplas (cumuleno : $\cdots$C=C=C=C=C$\cdots$) [7, 8, 9, 10, 11, 12]. Além disso, o carbino tem sido bastante estudado experimentalmente, principalmente na tentativa de encontrar uma maneira confiável e eficaz para produzi-lo [13, 14, 15, 16, 17]. Muitas aplicações físicas interessantes para o carbino foram propostas teoricamente. Como exemplo, podemos destacar o seu uso em dispositivos nanoeletrônicos [116, 117, 118] e no armazenamento de hidrogênio [119].

Por outro lado, estudos teóricos tem demonstrado que a seção transversal de nanotubos de carbono ou BN pode ser achatada [120]. Experimentalmente, esse achatamento pode ser produzido por uma força que é exercida pela ponta de um microscópio de força atômica (AFM) ou um microscópio de tunelamento (STM) [121]. Nesse contexto, Mazzoni e Chacham descobriram que o gap de energia de um nanotubo de carbono (10.0) semicondutor é sistematicamente reduzido em função do achatamento do nanotubo [122]. Paralelamente, Kinoshita *et al.* realizaram um estudo acerca do achatamento de nanotubos de BN zig-zag (5.0), (13.0) e (21.0) e descobriram que os gaps de energia de tais SWBNNTs também são reduzidos em função do achatamento [123]. De fato, muitos trabalhos teóricos utilizando cálculos de primeiros princípios tem demonstrado os efeitos do achatamento sobre as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono e de BN.

Até o momento, tanto quanto sabemos, não existe nenhum trabalho teórico que explique com detalhes as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono ou de BN com a presença de um nanofio de carbono inserido no interior deles. Portanto, preencheremos esta lacuna na literatura através de um estudo teórico, via DFT como implementado no código SIESTA, sobre os efeitos do achatamento nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos zig-zag de carbono e de BN com um nanofio de carbono inserido no interior deles, enfocando o comportamento da estrutura atômica do nanofio a medida que o achatamento do nanotubo aumenta.

3.2 Detalhes dos Cálculos

Aqui, investigamos um SWCNT e um SWBNNT, ambos zig-zag com vetor quiral (10,0) e com diâmetros médios de 8.03 e 8.09 Å, respectivamente. No interior deles, um nanofio de carbono (CNW) com um comprimento de $\approx$ 7.1 Å, foi posicionado exatamente no eixo central o qual está orientado na direção do eixo z. Por conveniência, vamos nos referir a esses sistemas como: CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, respectivamente. As distancias médias entre o nanofio e a parede dos SWCNT e SWBNNT são de 4.05 e 4.04 Å, respectivamente. A Figura 3.2 (a) e (d) mostra a estrutura não relaxada de tais sistemas. Durante os cálculos, a célula unitária é repicada na direção z formando um CNW@SWNT infinito. Por outro lado, nas direções perpendiculares,

ao longo dos eixos y e x (ver figura 3.2), cada CNW@SWNT infinito está distante dos outros por 35 Å. Utilizamos um cut-off de 60 Å, com a zona de Brillouin especificada por 1x1x112 pontos k. Relaxamos os sistemas, com forças residuais menores que 0.1 eV/Å.

Para produzir o achatamento dos nanotubos, adotamos o mesmo método utilizado por Mazzoni e Chacham [122] e por Kinoshita *et al.* [123]. O achatamento é feito na direção radial através da redução da distância entre dois planos paralelos. Os átomos contidos nesses planos são mantidos fixos, ao passo que todos os átomos restantes são relaxados. Algumas estruturas não relaxadas são mostradas na Figura 3.2. Para caracterizar o grau de achatamento, definimos a taxa de achatamento (ou strain radial) η como

$$\eta = \frac{(D_0 - d)}{D_0} \tag{3.1}$$

onde D_0 é o diâmetro do nanotubo não deformado e d é a distância entre os planos paralelos. Para ambos os CNW@SWNT e CNW@SWBNNT, η varia entre 0 e 0.61. Assim, com essas previsões iremos verificar como as propriedades estruturais e eletrônicas dos CNW@SWNTs são afetadas pelo achatamento do nanotubo.

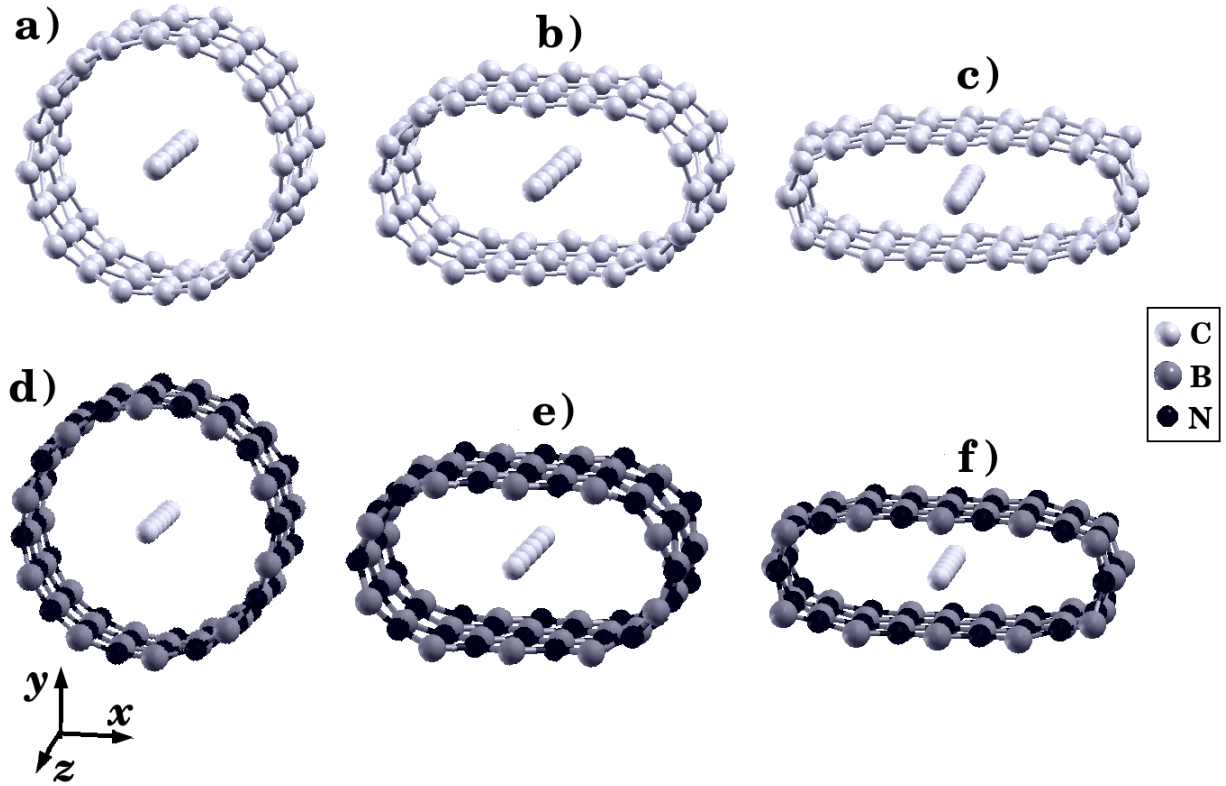


Figura 3.2 Ilustração das estruturas investigadas. Em (a), (b) e (c) temos o CNW@SWCNT para η = 0.0, 0.36 e 0.56, respectivamente. Em (d), (e) e (f) temos o CNW@SWBNNT para η = 0.0, 0.36 e 0.56, respectivamente. As esferas brancas, cinzas e pretas representam os átomos de carbono, boro e nitrogênio.

3.3 Resultados e Discussões

3.3.1 Propriedades Estruturais

As estruturas relaxadas dos CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs, para todos os valores de η investigados, são mostradas na figura 3.3. Inicialmente, analisamos o comportamento da estrutura atômica do nanofio a medida que o achatamento do nanotubo aumenta. Para $0 < \eta < 0.51$, o nanofio de carbono não sofre nenhuma deformação e obviamente mantêm a sua estrutura de linha reta, assim como pode ser visto nas figuras 3.3 (a)-(e). Enquanto isso, no caso dos CNW@SWCNTs para η = 0.56 e 0.61, o nanofio de carbono liga-se completamente a parede do SWCNT e se reestrutura numa configuração do tipo zig-zag e armchair, respectivamente (ver figuras 3.3 (f) e (g)). A formação de ligações entre os átomos de carbono do nanotubo e os átomos de carbono do nanofio, ocorrem devido a quebra de ligações π em anéis hexagonais do SWCNT. Por outro lado, no caso dos CNW@SWBNNTs para $0 < \eta < 0.51$, o nanofio de carbono também não sofre nenhuma deformação (ver Figuras 3.3 (h)-(m)). Entretanto, para η = 0.56 e 0.61 (ver figuras 3.3 (n) e (o)), o nanofio de carbono sofre uma ruptura, impedindo a sua reestruturação numa configuração do tipo zig-zag e armchair como ocorreu com o CNW@SWCNT. Os átomos provinientes da quebra do nanofio, recombinam-se separadamente com a parede do SWBNNT. Nesse contexto, para os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs, é evidente que em função do achatamento do nanotubo existe uma distância crítica d_c (distância entre os planos paralelos). No caso de $D_0 \geq d > d_c$, o nanofio de carbono não sofre nenhuma deformação. No caso reverso ($d < d_c$), o nanofio liga-se a parede do nanotubo e sofre deformações. Dos resultados obtidos nesse trabalho, encontramos que para ambos os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNT, o valor de d_c é $\approx$ 3.60 Å. Além disso, é possível afirmar que o valor de d_c é da ordem das distâncias entre camadas no grafite e no h-BN: 3.34 e 3.33 Å, respectivamente [124, 125].

Como ilustrado pela figura 3.3 (p), enumeramos os átomos de carbono dos nanofios inseridos em SWBNNTs e SWCNTs por 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Esses átomos enumerados formam uma sequência de ligações C-C que pode ser do tipo poliino ($\cdots$C-C$\equiv$C-C$\equiv$C-C$\cdots$) ou do tipo cumuleno ($\cdots$C=C=C=C=C$\cdots$). A Tabela 3.1 mostra o comprimento das ligações entre os átomos de carbono enumerados. Assim, é possível identificar o tipo de sequência de ligações C-C para cada valor de η considerado.

Numa primeira analise da tabela 3.1, identificamos que o nanofio de carbono isolado, por apresentar ligações C-C com comprimentos iguais a 1.42 Å, possui uma sequência do tipo cumuleno. Paralelamente, identificamos para η = 0 que os nanofios de carbono dos CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, por apresentarem ligações C-C com comprimentos de $\approx$ 1.35 e 1.52 Å, alternadas, possuem uma sequência de ligações C-C do tipo poliino. Mingjie *et al.*, indicaram que

as sequências do tipo poliino são mais estáveis do que as sequencias do tipo cumuleno, com uma diferença de energia de 2 meV/átomo a favor da estrutura poliino [10, 11]. Dessa forma, os nossos resultados indicam que nanofios de carbono confinados em zig-zag (10.0) SWCNT e SWBNNT, não deformados, apresentam a estrutura atômica mais estável entre as possibilidades existentes.

Numa segunda analise da Tabela 3.1, foi possível identificar que para $\eta > 0$, a sequência de ligações C-C dos nanofios de carbono inseridos em SWCNTs e SWBNNTs, varia a medida que o achatamento do nanotubo aumenta. No caso dos CNW@SWCNTs para $0 < \eta < 0.51$, os valores dos comprimentos das ligações C-C indicam que há uma maior preferência pela sequência do tipo cumuleno. Por exemplo, para $\eta = 0.36$ todas as ligações C-C presentes no nanofio tem um comprimento em torno de 1.42 Å indicando que é uma sequência do tipo cumuleno. Todavia, para $\eta = 0.56$ e 0.61 há uma maior preferência pela estrutura do tipo poliino. Por outro lado, no caso dos CNW@SWBNNTs para $0 < \eta < 0.51$, os valores das ligações C-C mostrados na tabela 3.1 indicam que há uma maior preferência pela sequência do tipo poliino. Para $\eta = 0.56$ e 0.61, o nanofio se rompe e uma pequena sequência de ligações se forma entre os átomos provinientes de tal rompimento.

Nesse contexto, é importante ressaltar que para $\eta = 0.56$ e 0.61, o comprimento das ligações B-C e N-C entre os átomos do nanofio e os do nanotubo, têm tamanhos que variam nas seguintes faixas: 1.49 á 1.66 e 1.34 á 1.61 Å, respectivamente. Por outro lado, o comprimento das ligações C-C ou B-N nas regiões curvas dos nanotubos achatados são geralmente maiores do que nas regiões planas. Tal resultado é semelhante ao comportamento obtido quando uma monocamada é dobrada para formar um nanotubo. Aqui, para $\eta = 0.00$, as ligações C-C e B-N têm comprimentos que variam entre 1.44 á 1.45 Å. Entretanto, identificamos que o comprimento das ligações C-C e B-N nas regiões curvas, dependendo da taxa de achatamento, sofrem alongamentos de até 4%. Além disso, para $\eta = 0.56$ e 0.61, o comprimento das ligações C-C na parede do SWCNT em torno do nanofio, sofreram aumentos de até 7% e reduções de até 6%. No caso do SWBNNT, o comprimento das ligações B-N sofreram aumentos de até 6% e reduções de até 3%.

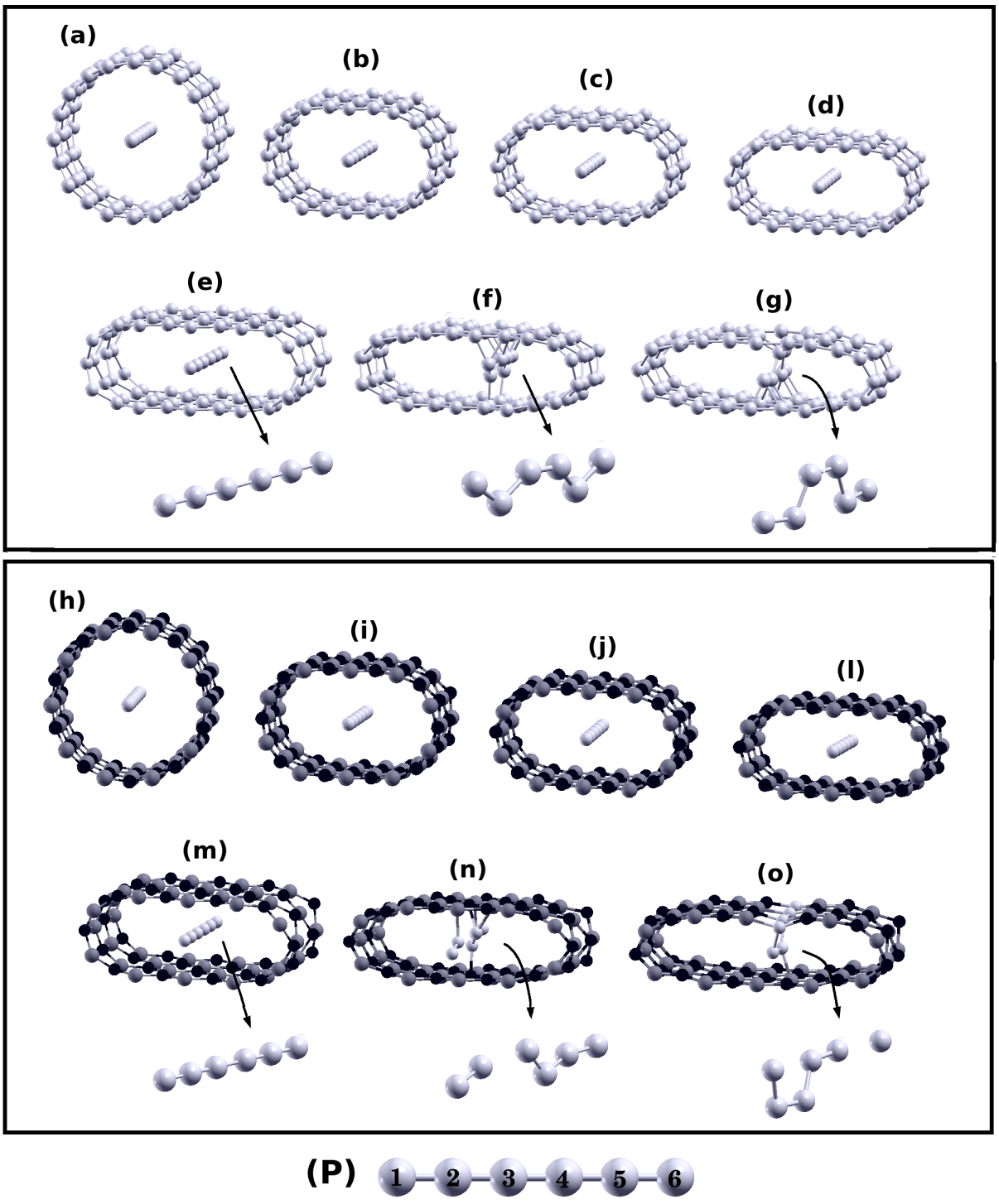


Figura 3.3 Ilustração das estruturas investigadas. Em (a), (b), (c), (d), (e), (f) e (g) temos o CNW@SWCNT para η = 0.0, 0.29, 0.36, 0.43, 0.51, 0.56 e 0.61, respectivamente. Em (h), (i), (j), (i), (m), (n) e (o) temos o CNW@SWBNNT para η = 0.0, 0.29, 0.36, 0.43, 0.51, 0.56 e 0.61, respectivamente. Em (p) temos uma ilustração dos átomos do nanofio que foram enumerados. As esferas brancas, cinzas e pretas representam os átomos de carbono, boro e nitrogênio.

Tabela 3.1 Comprimento das ligações entre os átomos de carbono nos nanofios inseridos no interior de SWCNTs e SWBNNTs deformados, como ilustrado pela Figura 3.3 (p).

	CNW@SWCNT				
η	1-2 bond (Å)	2-3 bond (Å)	3-4 bond (Å)	4-5 bond (Å)	5-6 bond (Å)
0.0	1.35	1.52	1.35	1.52	1.35
0.29	1.35	1.52	1.35	1.52	1.35
0.36	1.40	1.46	1.41	1.41	1.40
0.43	1.41	1.40	1.42	1.40	1.41
0.51	1.38	1.38	1.55	1.38	1.38
0.56	1.44	1.37	1.48	1.37	1.44
0.61	1.50	1.47	1.52	1.47	1.50
	CNW@SWBNNT				
η	1-2 bond (Å)	2-3 bond (Å)	3-4 bond (Å)	4-5 bond (Å)	5-6 bond (Å)
0.0	1.34	1.53	1.34	1.53	1.34
0.29	1.34	1.53	1.34	1.52	1.34
0.36	1.34	1.53	1.35	1.51	1.34
0.43	1.40	1.45	1.45	1.41	1.43
0.51	1.36	1.43	1.52	1.36	1.43
0.56	1.35	—	1.38	1.40	1.38
0.61	1.48	1.42	1.45	1.51	—
	CNW				
	1-2 bond (Å)	2-3 bond (Å)	3-4 bond (Å)	4-5 bond (Å)	5-6 bond (Å)
	1.42	1.42	1.42	1.42	1.42

Seguindo essa linha, é importante ressaltar que para $\eta = 0.61$, a formação de ligações entre os átomos de carbono do nanofio e os dos nanotubos achatados, introduz defeitos na parede dos nanotubos (ver Figura 3.4). No caso do CNW@SWCNT (ver Figura 3.4 (a)), uma ligação C-C do nanofio aproximam-se bastante do plano superior do SWCNT achatado para se recombinar com quatro átomos de carbono e formar um defeito do tipo quadrado. Sendo assim, a estrutura relaxa numa geometria que contém dois defeitos do tipo heptágono e um defeito do tipo quadrado (uma estrutura do tipo (7-4-7)). Os átomos de carbono do nanotubo, sofrem uma distorção para fora do tubo, necessária para a estabilização estrutural. Entretanto, não há a formação de defeitos no plano inferior do SWCNT achatado. Assim, a formação de defeitos ocorre apenas em um dos planos do nanotubo achatado. Por outro lado, no caso do CNW@SWBNNT (ver Figura 3.4 (b)), quatro átomos de carbono do nanofio aproximam-se o suficiente do plano superior do SWBNNT achatado para fazerem quatro ligações B-C e quatro N-C. Assim, a reorganização dos átomos na parede do SWBNNT acontece de forma que tem-se dois defeitos do tipo octógono e um defeito do tipo quadrado (uma estrutura do tipo (8-4-8)). Supondo que o plano inferior dos nanotubos achatados é a parte que se encontra depositada sobre uma superfície lisa (um substrato por exemplo) e que o plano superior dos nanotubos achatados é a parte onde aplica-se uma força exercida pela ponta de um microscópio de força atômica (AFM). Então, a luz dessa discussão, podemos especular que a formação dos defeitos na parede do nanotubo ocorre sempre na região onde atua a ponta do microscópio.

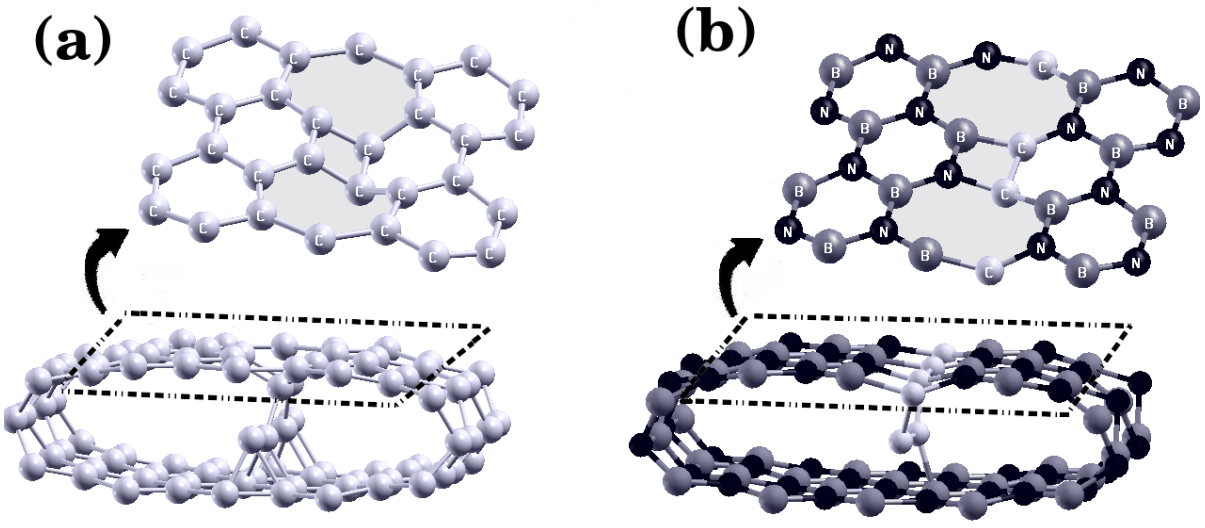


Figura 3.4 Ilustração das estruturas relaxadas para $\eta = 0.61$. Em (a) temos o CNW@SWCNT e em (b) temos o CNW@SWBNNT.

Para calcular a energia envolvida na interação entre o nanofio e a parede do nanotubo, E_{int}, vamos considerar que a energia total associada para um CNW@SWNT, E_{tot}, pode ser escrita como:

$$E_{tot} = E_{tubo} + E_{fio} + E_{int}, \tag{3.2}$$

onde E_{tubo} e E_{fio} sãs as energias totais do nanotubo e do nanofio, respectivamente, obtidos por cálculos preliminares da energia total das correspondentes estruturas isoladas. Portanto, a energia de interação é obtida reescrevendo 3.2 da seguinte maneira:

$$E_{int} = E_{tot} - (E_{tubo} + E_{fio}). \tag{3.3}$$

A energia de interação para diferentes valores de η, calculadas utilizando a equação 3.3, são mostradas na Tabela 3.2. De tais resultados, é possivel constatar que no caso do CNW@SWCNT, a energia envolvida na interação entre o tubo e o nanofio cresce gradativamente com o aumento do achatamento do nanotubo. Por outro lado, no caso do CNW@SWBNNT, é visto que a energia envolvida na interação entre o tubo e o nanofio cresce com o aumento do achatamento do nanotubo para $0.0 \leq \eta \leq 0.56$ e diminui para η=0.61, isto é, existe um comportamento anomalo para η= 0.61. Uma possível explicação para tal comportamento é que nas regiões mais curvas do nanotubo ocorre a formação de ligações homopolares B-B e N-N (ver Figura 3.4 (b)).

Tabela 3.2 Energias de interação (E_{int}) e gaps de energia (E_g) para os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs em função da taxa de achatamento η.

CNW@SWCNT			**CNW@SWBNNT**		
η	E_{int} (eV/atom)	E_g (eV)	η	E_{int} (eV/atom)	E_g (eV)
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83
0.29	0.01	0.22	0.29	0.01	0.96
0.36	0.03	0.00	0.36	0.03	0.60
0.43	0.08	0.00	0.43	0.08	0.00
0.51	0.15	0.00	0.51	0.16	0.00
0.56	0.16	0.00	0.56	0.19	0.74
0.61	0.18	0.18	0.61	0.08	0.30

Considerando, por exemplo, que o achatamento do nanotubo pode ser produzido por uma força de deformação que é exercida pela ponta de um microscópio de força atômica (AFM), seria interessante investigar qual seria a força de deformação aplicada ao nanotubo necessária para produzir deformações no nanofio. Portanto, a fim de se obter a força de deformação por unidade de comprimento, F_L, seguimos a abordagem utilizada pela referência [122], onde baseia-se na determinação da energia de strain, E_{strain}, que é definida por:

$$E_{strain} = E_{tot} - E_{flat} \tag{3.4}$$

onde E_{tot} e E_{flat} são as energias totais do CNW@SWNT com o nanotubo não-deformado e deformado, respectivamente. Os resultados obtidos estão representados graficamente na Figura 3.5 dando uma relação linear entre a energia de strain e 1/d, isto é, E_{strain} = b/d. Por outro lado, de acordo com a Ref. [122], a energia de strain, por átomo, de um nanotubo não deformado é dada com boa aproximação pela equação:

$$\frac{E_{strain}}{n} = \frac{a}{(D_0)^2}, \tag{3.5}$$

onde D_0 é o diâmetro do nanotubo. Para um achatamento bem pequeno onde teríamos um conjunto de dois semicírculos e duas linhas retas, ou seja $D_0 \simeq$ d, a equação 3.5 torna-se:

$$\frac{E_{strain}}{n} = \frac{a}{d^2} \tag{3.6}$$

A densidade superficial de átomos é ρ=n/(2πdL), onde L é o comprimento ao longo do eixo do tubo. Dessa forma, podemos escrever a equação 3.6 da seguinte forma:

$$E_{strain} = \frac{(a\pi\rho)L}{d} \tag{3.7}$$

Nesse contexto, a força de deformação, por unidade comprimento, necessária para produzir o achatamento do nanotubo, é obtida tomando a derivada da equação 3.7 em relação à d, resultando em

$$F = -\frac{\partial E_{strain}}{\partial d}, \tag{3.8}$$

$$F = \frac{(a\pi\rho)L}{d^2}, \tag{3.9}$$

$$\frac{F}{L} = \frac{(a\pi\rho)}{d^2}, \tag{3.10}$$

$$F_L = \frac{(a\pi\rho)}{d^2}, \tag{3.11}$$

onde $(a\pi\rho)$ é uma constante que corresponde a inclinação das retas obtidas na Figura 3.5. A Tabela 3.3 mostra os resultados para os cálculos de F_L. Numa primeira analise, concluímos que para qualquer valor de η a força necessária para deformar o SWCNT do CNW@SWCNT é bem

maior do que a necessária para deformar o SWBNNT do CNW@SWBNNT. Por outro lado, como previamente observado na Fig. 3.3, o nanofio de carbono passa a sofrer deformações para $\eta \geq 0.56$. Portanto, dos valores listados na Tabela 3.3 é possível inferir, no caso do CNW@SWCNT, que o nanofio sofrerá deformações somente para $F_L \geq 33.8$ N/m. No caso reverso ($F_L < 33.8$ N/m), o nanofio não sofrerá deformações. Ademais, no caso do CNW@SWBNNT o nanofio sofrerá deformações somente para $F_L \geq 27.4$ N/m.

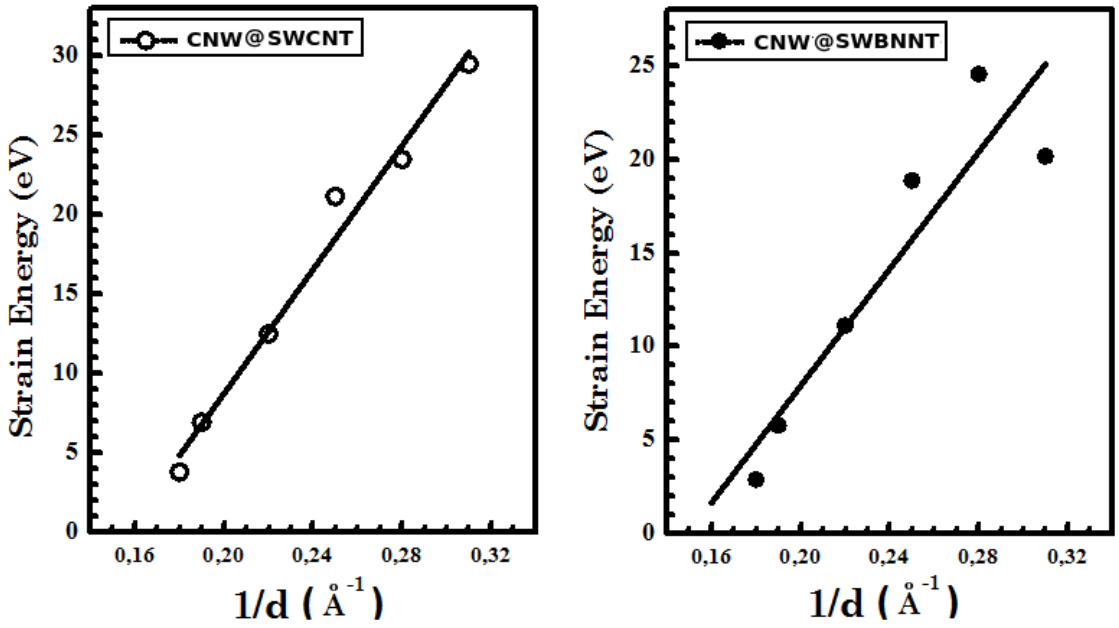


Figura 3.5 Energia de strain, E_{strain}, plotada em função de 1/d, onde d é a distância entre os dois planos paralelos do nanotubo achatado. As linhas solidas correspondem ao fit linear obtidos para o CNW@SWCNT e o CNW@SWBNNT.

Tabela 3.3 Força de deformação (F_L) para os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs como uma função da taxa de achatamento η.

CNW@SWCNT		**CNW@SWBNNT**	
η	F_L (N/m)	η	F_L (N/m)
0.29	13.3	0.29	10.7
0.36	16.1	0.36	12.9
0.43	20.6	0.43	16.4
0.51	27.2	0.51	21.8
0.56	33.8	0.56	27.4
0.61	43.4	0.61	34.1

3.3.2 Propriedades Eletrônicas

A figura 3.6, mostra a estrutura de bandas dos CNW, SWCNT, SWBNNT, CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT para a situação onde nenhum achatamento é aplicado. Primeiramente, é possível ver que os SWCNT e SWBNNT possuem gaps de energia (E_g) de 0.74 e 3.97 eV, respectivamente. Em ambos os casos, a parte mais baixa da banda de condução (CB_B) e a parte mais alta da banda de valência (VB_T) estão localizadas no ponto Γ (K= 0). Por outro lado, o nanofio de carbono tem um gap de energia de 0.30 eV com VB_T e CB_B localizadas no ponto Z (K$\neq$ 0). A inserção do nanofio de carbono nos SWCNT e SWBNNT para formação dos CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, reduz significativamente o gap de energia de 0.74 e 3.97 para 0.0 e 0.83 eV, respectivamente. O estado eletrônico da parte mais baixa da banda de condução do nanofio de carbono (ver figura 3.6 (a)), localizado 0.16 eV acima do nivel de Fermi, tem um papel significativo na determinação do gap de energia dos CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT. No caso do CNW@SWCNT (ver figura 3.6 (c)), esse estado está localizado exatamente no nivel de Fermi e no caso do CNW@SWBNNT (ver figura 3.6 (e)) ele localiza-se 0.4 eV acima do nivel de Fermi. As densidades locais de estados (LDOs), associadas a CB_B e a VB_T dos CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, são mostradas nas figuras 3.10 (a) e 3.11 (a), respectivamente. Nelas é possível constatar que CB_B está fortemente associada aos orbitais *sp* dos átomos de carbono do nanofio, enquanto que VB_T está associada aos orbitais P_z dos átomos de carbono do SWCNT e aos orbitais P_z dos átomos de nitrogênio do SWBNNT. Por ultimo, é importante ressaltar que o confinamento do nanofio de carbono transforma o SWBNNT de isolante elétrico para semicondutor melhorando consideravelmente a sua performance condutora.

A Tabela 3.2, mostra os valores dos gaps de energia dos CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs em função da taxa de achatamento. As Figuras 3.7 e 3.8 mostram as estruturas de bandas de tais casos. Como um resultado geral, é possível ver que com o aumento da taxa de achatamento do nanotubo, os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs mostram diferentes tendências de mudanças de E_g. No caso dos CNW@SWCNTs, o gap de energia permanece nulo para η= 0.36, 0.43, 0.51 e 0.56 e sofre um pequeno aumento de 0.22 e 0.16 eV para η= 0.29 e 0.61, respectivamente. Assim, percebe-se que o aumento do achatamento do SWCNT não altera significativamente o valor de E_g, e o CNW@SWCNT apresenta um comportamento metálico para todos os valores de η. Entretanto, essa pequena abertura de E_g pode ser interessante para aplicações na nanoeletrônica. Seguindo essa linha, é visto na figura 3.10 que a parte mais baixa da banda de condução está associada aos orbitais *sp* dos átomos de carbono do nanofio enquanto que a parte mais alta da banda de valência aos orbitais P_z dos átomos de carbono do SWCNT. Assim, a diminuição da distância entre os dois planos paralelos do nanotubo achatado, faz esses orbitais se aproximarem e as interações entre eles são responsáveis pela determinação de E_g. Barbosa *et al.* [121], realizaram experimen-

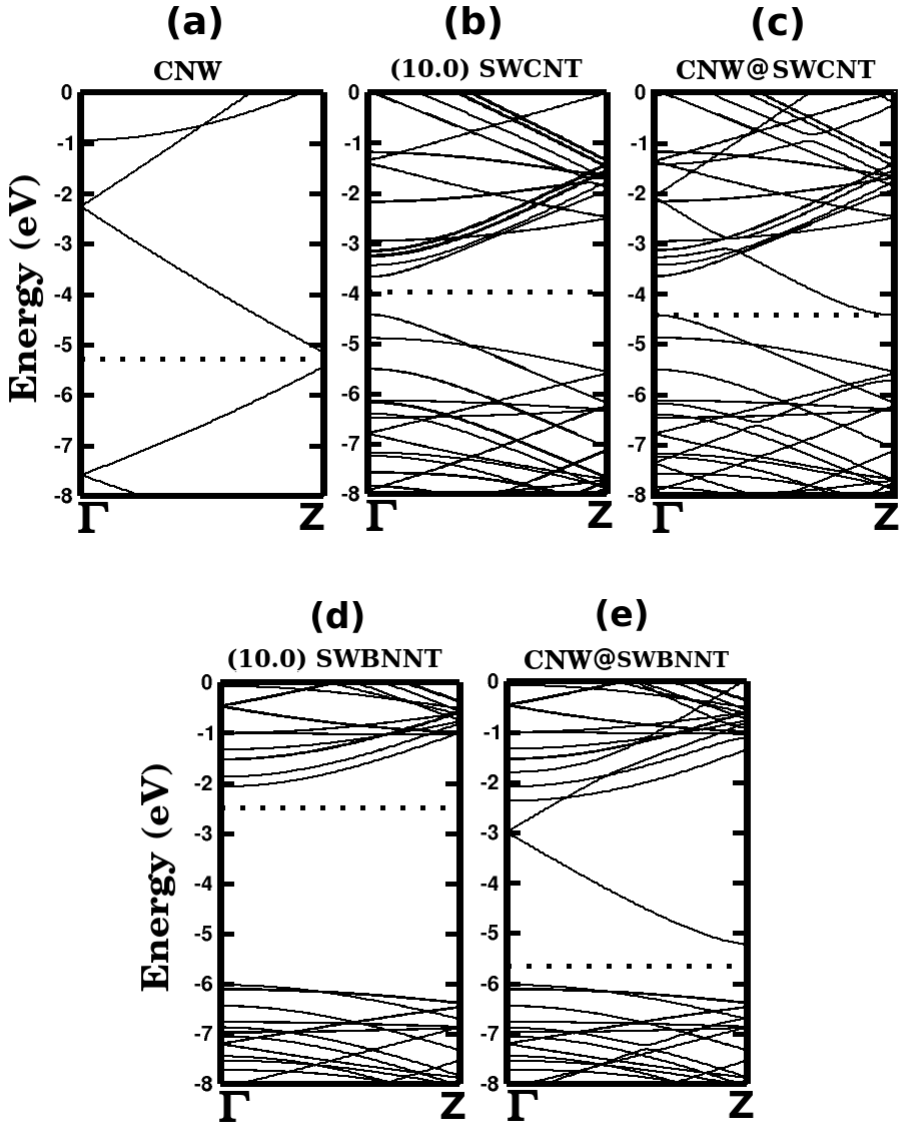


Figura 3.6 Bandas de energia para: (a) CNW, (b) SWCNT, (c) CNW@SWCNT, (d) SWBNNT e (e) CNW@SWBNNT. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi.

talmente o achatamento de um SWCNT por meio da ponta de um AFM e observaram mudanças na estrutura eletrônica do SWCNT. Acreditamos que a mesma técnica ou técnica similar, aplicada ao CNW@SWCNT, também possa provocar mudanças na estrutura eletrônica e assim teríamos a oportunidade de comparar os nossos resultados com resultados experimentais. Uma característica particularmente atraente dos CNW@SWCNTs é a formação de pontos de Dirac para η= 0.36 e 0.43 (ver figuras 3.7 (b) e (c)), indicando que nesses casos, os elétrons comportam-se como férmions de Dirac sem massa. Para η= 0.43 o ponto de Dirac está localizado 0.3 eV acima do nível de Fermi. É importante destacar que a formação desses pontos de Dirac ocorrem para uma distância entre os planos paralelos de 5.20 e 4.60 Å, respectivamente.

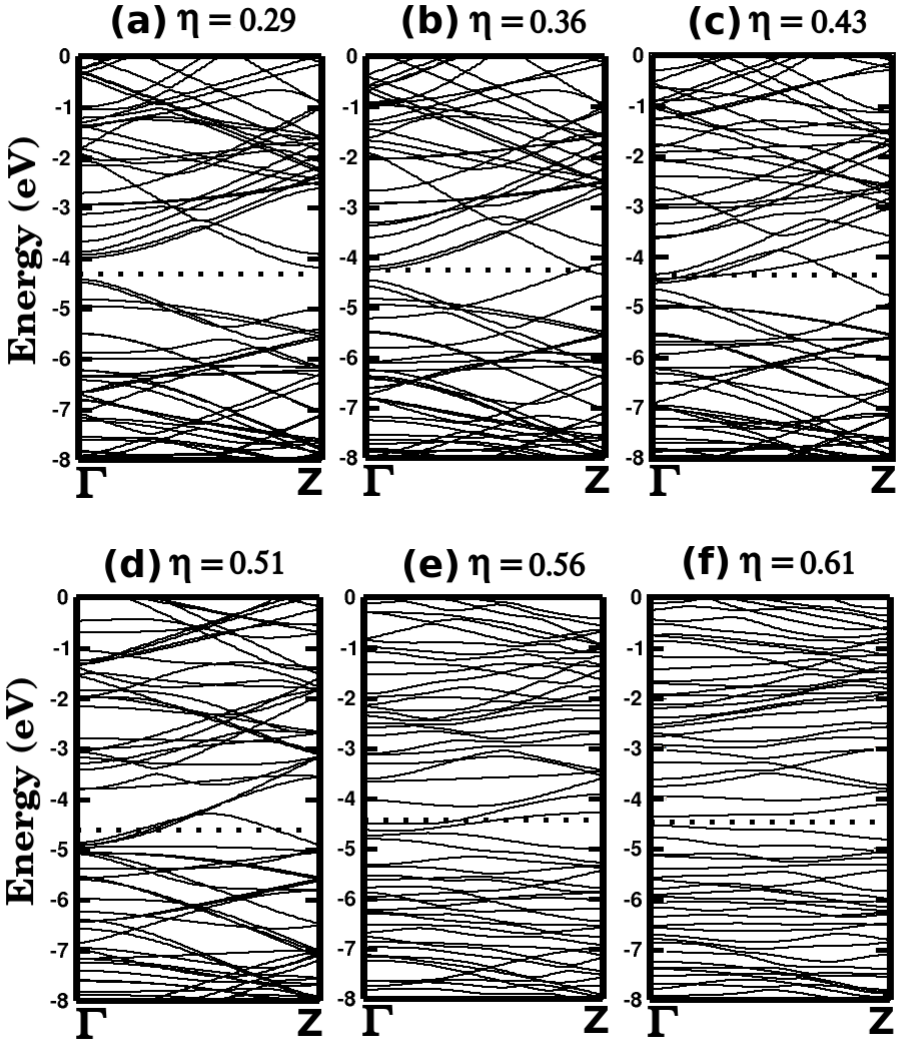


Figura 3.7 Bandas de energia para o CNW@SWCNT em função da taxa de achatamento η. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi.

No caso dos CNW@SWBNNTs (ver Tabela 3.2), é possível ver que o achatamento induz modificações significativas de E_g. Inicialmente, para η= 0.29 o gap de energia sofre uma abertura para 0.96 eV. Entretanto, para η= 0.36, 0.43 e 0.51 o valor de E_g é reduzido de 0.96 para 0.6, 0.0 e 0.0 eV, respectivamente. Todavia, para η= 0.56 e 0.61 o gap de energia sofre uma abertura e uma redução para 0.74 e 0.30 eV, respectivamente. As interações entre os orbitais do nanofio e os orbitais do SWBNNT são responsáveis pelas interessantes variações de E_g. Adicionalmente, para η= 0.56 e 0.61 (ver Figura 3.8 (e)-(f)), é possível ver estados eletrônicos bem localizados abaixo e acima do nível de Fermi. A explicação para essa localização é a formação de ligações B-C e N-C entre os átomos de B e N da parede do SWBNNT e os átomos de C do nanofio. Além disso, para η= 0.61 esses estados também estão associados ao defeito (8-4-8), resultante da reestruturação da

parede do SWBNNT. Por outro lado, vemos nas Figuras 3.8 (c)-(d), que para η= 0.43 e 0.51 os estados eletrônicos, na região do gap, se cruzam formando pontos de Dirac. A formação desses pontos de Dirac ocorrem para uma distância entre os planos paralelos de 4.60 e 4.0 Å, respectivamente. Além disso, para η= 0.43 e 0.51, o CNW@SWBNNT tem o mesmo gap de energia do CNW@SWCNT (0.0 eV).

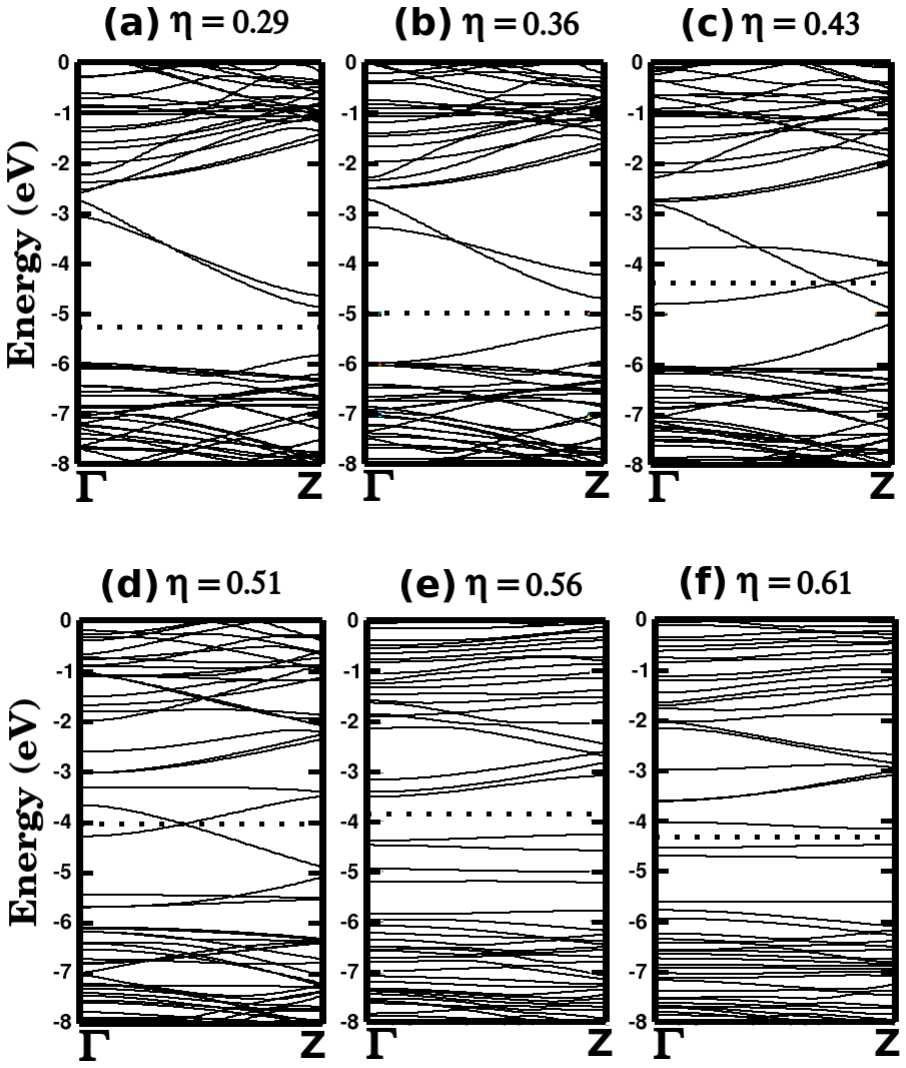


Figura 3.8 Bandas de energia para o CNW@SWBNNT em função da taxa de achatamento η. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi.

A Figura 3.9 mostra a densidade projetada de estados (PDOS) associada aos átomos de B, C, e N do CNW@SWBNNT para alguns valores de η selecionados. É possível ver que a maior contribuição para os estados eletrônicos na região do gap de energia, em torno do nível de Fermi, está associada aos átomos de carbono, com pequena contribuição dos átomos de boro e nitrogênio. Também é possível ver que os estados na banda de valência estão associados principalmente à átomos de nitrogênio enquanto que os estados da banda de condução estão principalmente associados à átomos de boro, o que é essencialmente atribuído à natureza iônica da ligação B-N [104]. No entanto, não é possível ver na PDOS representa graficamente a localização dos estados eletrônicos nos átomos da estrutura, isto é, se esses estados eletrônicos estão associados aos átomos do nanofio ou aos átomos das regiões planas ou curvas do nanotubo achatado. A fim de investigar tais aspectos foi calculado a densidade local de estados (LDOS). Os resultados selecionados são apresentados nas Figuras 3.10 e 3.11, as quais ilustram a densidade eletrônica correspondente à parte mais baixa da banda de condução (CB_B) e a parte mais alta da banda de valência (VB_T).

A figura 3.11 (b)-(c), mostra a densidade localizada de estados (LDOS) do CNW@SWCNNT para η= 0.29 e 0.56. Para η= 0.29, é visto que CB_B está associada aos orbitais *sp* dos átomos de carbono do nanofio e que VB_T está associada aos orbitais P_z dos átomos de carbono do SWCNT nas regiões planas e curvas. Comparado as Figuras 3.10 (a) com 3.10 (b), devemos notar que os orbitais *sp* dos átomos de carbono do nanofio que sofreram deformações devido as interações com o SWCNT achatado. Portanto, é possível inferir que a interação entre os orbitais dos átomos do nanofio e do SWCNT achatado tem um papel significativo na determinação da estrutura eletrônica do CNW@SWCNNT. Por outro lado, para η= 0.56 é possível constatar que CB_B está localizada em orbitais *sp* de átomos de carbono do nanofio e do SWCNT no local em que o nanofio está ligado ao nanotubo, e que VB_T está associada aos orbitais de alguns átomos de carbono do SWCNT e aos átomos do nanofio.

Seguindo essa linha, a figura 3.11 (b)-(c) mostra a densidade localizada de estados (LDOs) do CNW@SWBNNT para η= 0.29 e 0.61. Nela é possível ver que para η= 0.29, CB_B está associada aos orbitais *sp* dos átomos de carbono do nanofio enquanto que VB_T aos orbitais P_z dos átomos de nitrogênio do SWBNNT e também aos átomos de carbono do nanofio. No caso de η= 0.56, VB_T está associada à orbitais *sp* de átomos de C do nanofio e à orbitais P_z de átomos de N do SWBNNT, exatamente no local em que o nanofio está ligado a parede do SWBNNT. Ademais, CB_B está associada à orbitais *sp* de átomos de carbono do nanofio e à orbitais P_z de átomos de B nas regiões curvas do SWBNNT.

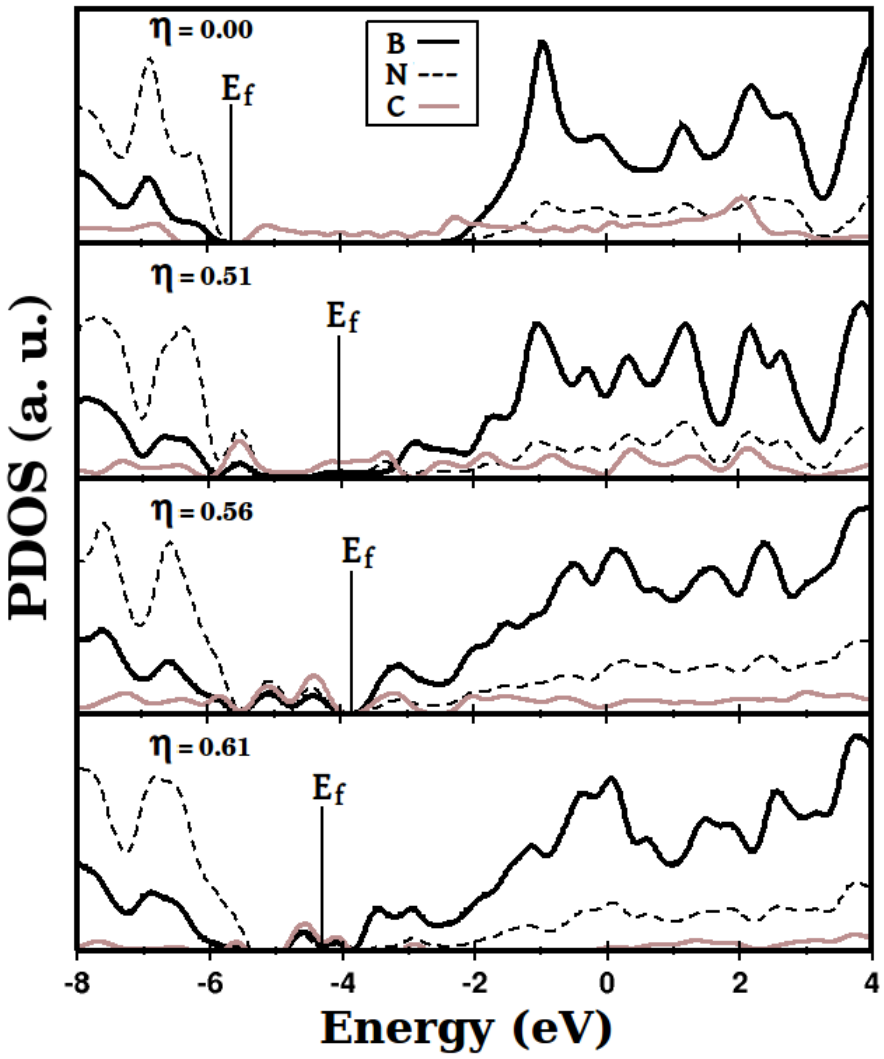


Figura 3.9 PDOS calculada para alguns CNW@SWCNT selecionados. A linha preta solida indica a contribuição devido aos átomos de boro, a linha preta pontilhada indica a contribuição devido aos átomos de nitrogênio e a linha solida marrom indica a contribuição devido aos átomos de carbono. O nivel de Fermi E_f é indicado pela linha solida vertical.

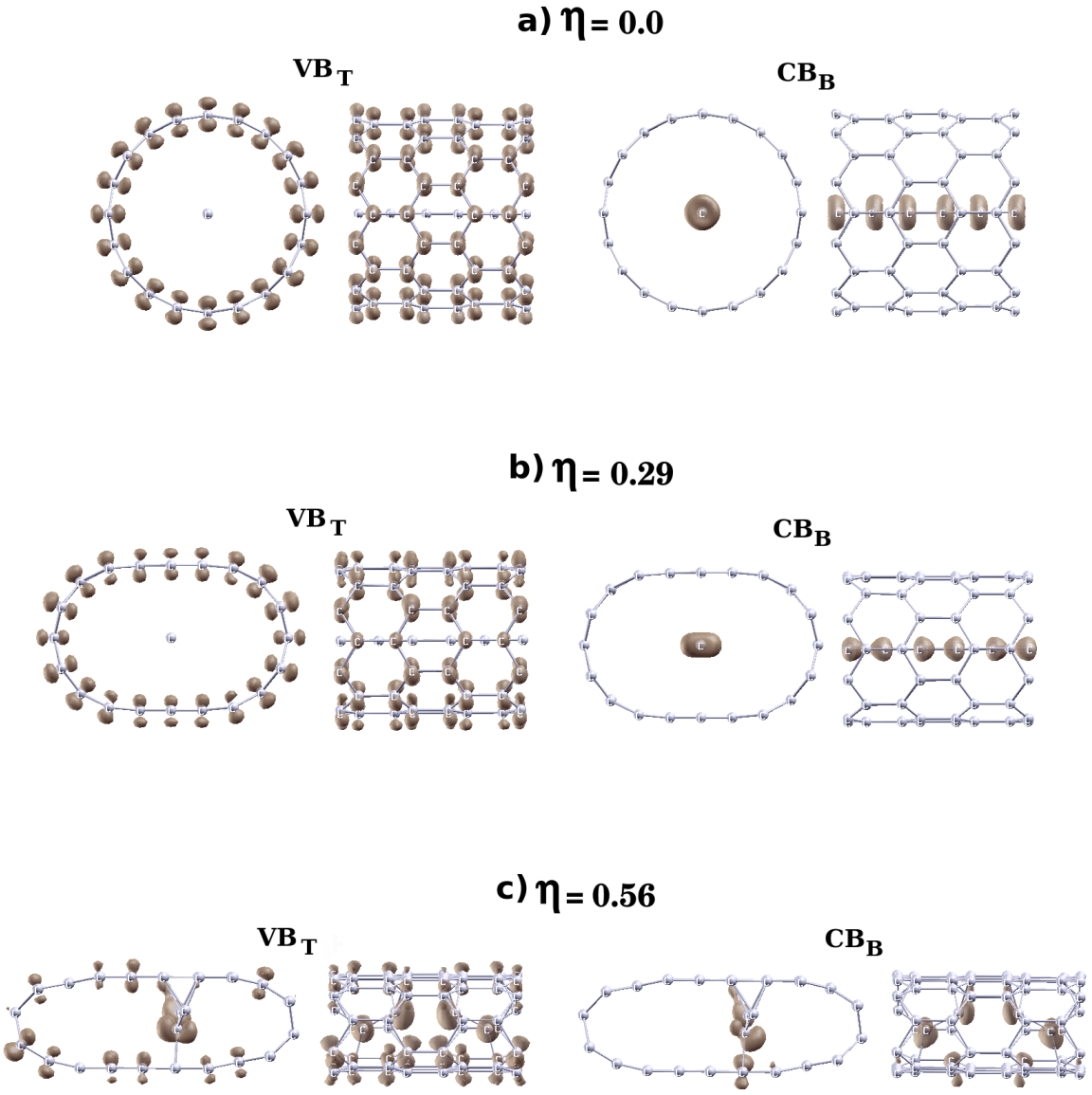


Figura 3.10 Vista da secção transversal e vista lateral da densidade de estados localizada (LDOS) associada com o fundo da banda de condução (CB_B) e o topo da banda de valência (VB_T) do CNW@SWCNT para: (a) η= 0.0, (b) η= 0.29 e (c) η= 0.56.

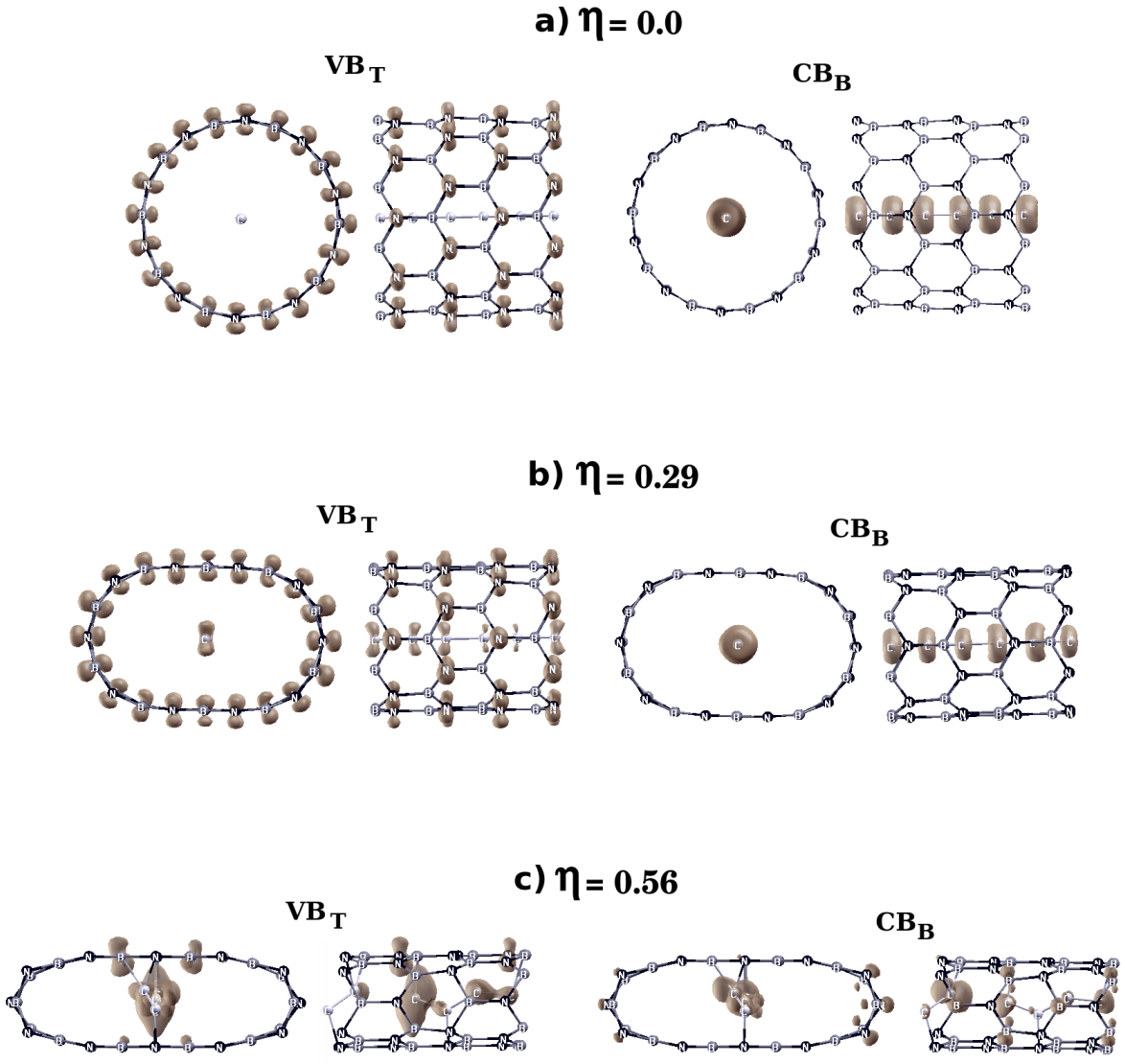


Figura 3.11 Vista da secção transversal e vista lateral da densidade de estados localizada (LDOS) associada com o fundo da banda de condução (CB_B) e o topo da banda de valência (VB_T) do CNW@SWBNNT para: (a) η= 0.0, (b) η= 0.29 e (c) η= 0.56.

CAPÍTULO 4

Adsorção de Átomos de Hidrogênio em Nanotubos de Parede Dupla de BN e $B_xC_yN_z$

4.1 Motivação

A funcionalização de nanotubos com átomos de hidrogênio (hidrogenação) tem sido extensivamente estudada por procedimentos teóricos e experimentais e, na maioria dos casos, é voltada para questão do armazenamento de hidrogênio [126, 127, 128, 129]. Pesquisas em nanotecnologia tem ajudado na busca por novos métodos de armazenamento de hidrogênio. Armazenar hidrogênio de maneira compacta e simples, como os combustíveis líquidos convencionais (gasolina e o álcool), é o problema que impede a implementação de células de combustível como um meio de fornecimento de energia para veículos movidos por motor elétrico. Uma célula de combustível é um dispositivo eletroquímico que transforma energia química em energia elétrica e água, desde que lhe seja fornecido o combustível e o oxidante. O combustível é o hidrogênio ou um composto que o tenha na sua composição e o oxidante é o oxigênio. As células de combustível fornecem energia para mover o motor elétrico do carro. Além disso, elas possuem potencial para duplicar a eficiência dos carros e ao mesmo tempo reduzir a poluição de maneira significativa, pois o único produto gerado é a água em vez de monóxido de carbono como nos carros movidos por motor a combustão.

Existem vários estudos que apontam, além dos nanotubos, outros tipos de nanoestruturas de carbono e BN como materiais potenciais para o armazenamento de hidrogênio. Nesse sentido, Sofo *et al* apresentaram, em 2007, o primeiro estudo teórico sobre folhas de grafeno hidrogenadas as quais atribuiu-se o nome de grafano [130] (ver Figura 4.1 (a)). Os autores investigaram dois padrões de hidrogenação: o do tipo-cadeira e o do tipo-barco. Em ambos os padrões, todos os átomos de carbono estão no estado de hibridização sp^3. Entretanto, foi demonstrado que o grafano do tipo-barco é mais estável do que o grafano do tipo-cadeira e tem uma energia de formação comparável a de outros hidrocarbonetos, tais como benzeno, cicloexano e polietileno. Além disso, o grafano é um isolante com um gap de energia de $\approx$ 3,5 eV (ver Figura 4.1 (b)). Mais recentemente, uma folha de grafano foi sintetizada por exposição de uma folha de grafeno em um plasma de hidrogênio circundante [131]. Por outro lado, estudos acerca da hidrogenação de monocamadas de nitreto de

boro (h-BN), que é um material de estrutura similar ao grafeno, embora com propriedades inteiramente diferentes, também já foram realizados. Como exemplo, podemos citar o estudo teórico, via DFT, realizado por Azevedo e J. R. Kaschny [132]. Os pesquisadores estudaram a estabilidade e as propriedades eletrônicas de monocamadas de BN hidrogenadas (BNH_2, isto é, BN-*Phane*), com o padrão do tipo-barco e do tipo-cadeira (ver Figura 4.2 (a) e (b), respectivamente), e os seus resultados indicaram que as monocamadas com o padrão do tipo-cadeira são mais estáveis do que as com o padrão do tipo-barco. Ademais, foi demonstrado que os ângulos de ligação, entre os átomos de B, N e H, assemelham-se aos ângulos da hibridização sp^3.

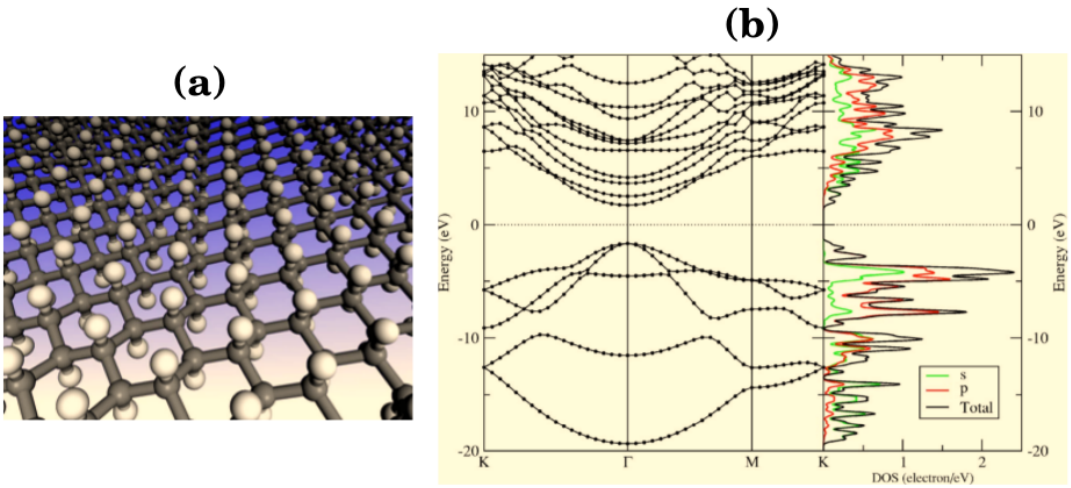


Figura 4.1 A Figura (a) mostra o modelo atômico do grafano, extraída de [130]. A Figura (b) mostra a estrutura de bandas de energia e a densidade de estados projetada (PDOS) do grafano, extraída de [130].

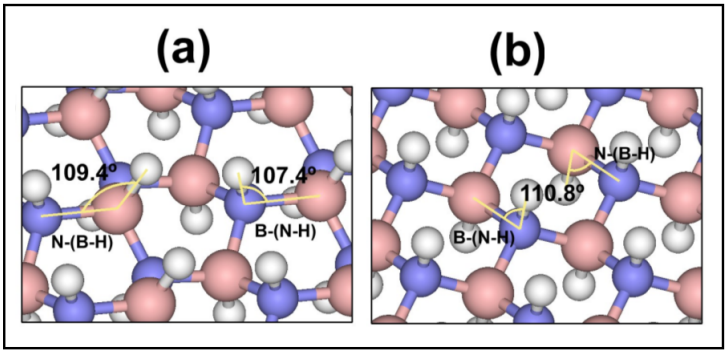


Figura 4.2 A Figura (a) mostra o modelo atômico do BN-*Phane* com o padrão do tipo-barco, extraída de [132]. A Figura (b) mostra o modelo atômico do BN-*Phane* com o padrão do tipo-cadeira, extraída de [132]. Os valores típicos do ângulos de ligação B-(N-H) e N-(B-H) são indicados em cada figura.

Por outro lado, pelo fato de possuírem uma elevada relação de superfície para volume e boa reatividade química com o átomo de H, os nanotubos de carbono tem a oferecer um ótimo desempenho para o armazenamento de hidrogênio [126, 127]. Estudos experimentais tem demonstrado que o hidrogênio pode ser facilmente acoplado a superfície de um nanotubo de carbono, utilizando por exemplo: plasma de hidrogênio [133], ebulição de poliaminas [134] e hidrogênio atômico [135]. Ademais, a hidrogenação também pode ser útil para alterar as propriedades eletrônicas e magnéticas originais dos nanotubos abrindo a possibilidade de aplicações na eletrônica e na spintrônica, respectivamente [136].

Enquanto isso, testes de adsorção de hidrogênio na superfície interna e/ou externa de SWCNTs de diferentes diâmetros e quiralidades foram estudados, via DFT, por Yang *et al* [137]. Os autores descobriram que a adsorção de átomos de H na superfície externa da parede do nanotubo é mais favorável do que na superfície interna, independente do diâmetro e quiralidade. Seguindo essa linha, estudos teóricos da adsorção de átomos de hidrogênio em SWCNTs, realizados por Kyung *et al* [138] e dois anos depois por Dinadayalane *et al* [139], relataram, do ponto de vista energético, que dois átomos de hidrogênio preferem ser adsorvidos sobre uma ligação C-C paralela ao eixo do tubo do que em sítios aleatórios de carbono. Os hidrogênios adsorvidos sobre uma ligação C-C paralela ao eixo do tubo apresentam ângulos de ligação C-(C-H) com valores próximos de 109.5°, que é característica da hibridização sp^3 do carbono. Ainda em relação as estruturas de carbono, Denis *et al* investigaram com resultados teóricos, dentro da teoria do funcional da densidade, a estabilidade estrutural e as propriedades eletrônicas de (16,0) SWCNT, (7,0)@(16,0) e (8,0)@(16,0) DWCNTs, em função da cobertura de hidrogênio [140]. Eles investigaram coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H. Interessantemente, em todas as coberturas de hidrogênio consideradas pelos pesquisadores, a secção transversal dos nanotubos transformou-se em diferentes formas poligonais, induzindo mudanças importantes na estrutura eletrônica. Os pesquisadores concluíram também que, é possível controlar o gap de energia dos nanotubos através do manejo da cobertura de hidrogênio. É importante ressaltar que não houve uma discussão em termos dos ângulos de ligação C-(C-H) nos locais onde os hidrogênios foram adsorvidos.

Semelhante aos nanotubos de carbono, os nanotubos de BN também são considerados possíveis meios de armazenamento de hidrogênio. Ma *et al* estudaram a adsorção de átomos de hidrogênio em nanotubos de BN de múltiplas paredes [141]. Eles descobriram que os nanotubos de BN de múltiplas paredes podem adsorver $\sim$ 1,8 wt % de hidrogênio sobre $\sim$ 10 MPa à temperatura ambiente. Além disso, Tang *et al* descobriram que nanotubos de BN defeituosos, com impurezas de carbono por exemplo, podem aumentar a capacidade de armazenamento de hidrogênio em até $\sim$ 4,6 wt % [142].

Estudos teóricos sobre a hidrogenação de nanotubos de BN também já foram realizados. Lena

et al, investigaram com cálculos teóricos dentro da DFT a adsorção de dois hidrogênios sobre BNNTs zig-zag e armchair [143]. Eles mostraram que os hidrogênios preferem ser adsorvidos em um par BN em vez de sítios aleatorios de B e N. Uma excelente comparação entre a adsorção de átomos de hidrogênio em SWCNT e nanotubos de nitreto de boro BNNTs, puros, foi realizada por Zhou *et al* [144]. Os autores concluíram, do ponto de vista energético, que a adsorção de átomos de H sobre CNNTs é mais favorável do que em BNNTs. Os mesmos autores também realizaram testes da adsorção de um átomo de hidrogênio sobre um átomo de boro, nas paredes internas e externas de um (7,0)@(15,0) DWBNNT. Foi concluído que o local mais favorável para a adsorção é na superfície externa da parede externa do DWBNNT.

Com relação aos estudos teóricos e experimentais mencionados acima, percebe-se que a adsorção de átomos de hidrogênio em nanoestruturas de carbono ou de nitreto de boro, que apresentam propriedades tão peculiares, pode ser uma via para o controle das propriedades eletrônicas como também um meio de armazenamento de hidrogênio em potencial. Nesse sentido, realizamos um estudo, através de cálculos por primeiros princípios, da estabilidade estrutural e propriedades eletrônicas de nanotubos de parede dupla de nitreto de boro (DWBNNTs) e híbridos de nitreto de boro e carbono (DW$(BN)_xC_y$NTs) em função da cobertura de hidrogênio.

4.2 Estruturas Investigadas

Aqui, consideramos diferentes coberturas de hidrogênio em um nanotubo de nitreto de boro de parede dupla (DWBNNT) e um nanotubo híbrido de carbono e de nitreto de boro de parede dupla (DW$(BN)_xC_y$NT: um CNT dentro de um BNNT), ambos zig-zag com um vetor quiral do tipo (8,0)@(16,0). A tabela 4.1 traz algumas informações sobre os nanotubos originais, tais como número de átomos, energias totais calculadas explicitamente através do SIESTA, diâmetros das paredes internas $\mathbf{D}_{[IW]}$ e externas $\mathbf{D}_{[OW]}$ e a distância entre elas $\Delta\mathbf{D}$. É importante ressaltar que no caso do nanotubo híbrido de carbono e nitreto de boro, também realizamos cálculos para um BNNT dentro de um CNT com um vetor quiral do tipo (8,0)@(16,0) e 192 átomos. O motivo pela escolha do CNT dentro do BNNT foi pelo fato dele, como uma energia total de -168.25 eV/átomo, ser mais estável que o BNNT dentro do CNT, com energia total de -161.60 eV/átomo.

Todas as estruturas foram totalmente relaxadas, com forças residuais menores do que 0.1 eV/Å. Utilizamos um cut-off de 21,3 Å, com a zona de Brillouin especificada por 1x1x27 e 1x1x10 pontos *k* para DWBNNTs e DW$(BN)_xC_y$NTs, respectivamente. Além disso, adotamos um critério de convergência, onde a auto-consistência é alcançada quando a máxima diferença entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz de densidade, de um ciclo auto-consistente, fosse menor do

que 10^{-4}.

Como pode ser visto na Tabela 4.1, as células unitárias dos nanotubos apresentam 192 átomos. No caso do nanotubo hibrido de carbono e nitreto de boro, a parede de carbono apresenta 64 átomos e a parede de nitreto de boro 128 átomos, com a seguinte formula estrutural $B_{64}N_{64}C_{64}$, que simplificada resulta em BNC. Assim, usaremos a sigla DWBNCNT quando nos referimos ao nanotubo híbrido de parede dupla de carbono e nitreto de boro. Devemos perceber que o DWBNNT, com energia total de -175.01 eV/átomo, é mais estável que o DWBNCNT, com energia total de -168.25 eV/átomo. Uma possível razão para isso é que o DWBNNT apresenta apenas ligações B-N que são ligações covalentes mais estáveis que as ligações C-C presentes no DWBNCNT. A distância entre paredes no DWBNNT e no DWBNCNT estão por volta de 3,2 Å, sendo um valor muito próximo daqueles observados experimentalmente [69, 79].

Tabela 4.1 Informações sobre os nanotubos de parede dupla estudados: Número de átomos $\mathbf{n}_{atoms}$, energia total por átomo $\mathbf{E}_{total}$, diâmetro da parede interna $\mathbf{D}_{IW}$, diâmetro da parede externa $\mathbf{D}_{OW}$ e distância entre as paredes $\Delta\mathbf{D}$.

	DWBNNT	DWBCNNT
$\mathbf{n}_{atoms}$	192	192
$\mathbf{E}_{total}$ (eV/átomo)	-175.01	-168.25
$\mathbf{D}_{IW}$ (Å)	6.50	6.44
$\mathbf{D}_{OW}$ (Å)	12.93	12.92
$\Delta\mathbf{D}$ (Å)	3.21	3.24

Nesse contexto, os átomos de hidrogênio foram adsorvidos apenas na superfície externa das paredes dos nanotubos. Isto significa que os átomos de H podem ser adsorvidos em três locais diferentes: (a) sobre a superfície externa do tubo externo, (b) sobre a superfície externa do tubo interno, isto é, localizado entre as paredes dos nanotubos de parede dupla e (c) sobre ambas as superfícies, ou seja, sobre a superfície externa do tubo externo e sobre a superfície externa do tubo interno. Essas escolhas podem ser justificadas pelos resultados preliminares os quais indicaram que, todos os átomos de H adsorvidos na superfície interna da parede de um (16.0) SWBNNT, depois do relaxamento da estrutura, são dessorvidos da parede, formando moléculas de H_2 livres, que permanecem encapsuladas pela estrutura tubular sem orientação preferencial. Vale a pena salientar que os átomos de hidrogênio foram adsorvidos aos pares, ocupando sítios subsequentes em torno do eixo do tubo. Além disso, os pares de hidrogênio estão dispostos de tal modo que temos a formação de um anel decorado com átomos de H, separado de um anel sem hidrogênio. Portanto, a célula unitária é repetida indefinidamente na direção do eixo do tubo, formando uma estrutura

tubular de parede dupla infinitamente longa, onde temos anéis decorados com átomos de H, afastados uns dos outros, por anéis não decorados. Nossos resultados estão em excelente acordo com os obtidos por Kyung et al [28] e Lena et al [34] para SWCNTs e SWBNNTs hidrogenados, respectivamente. Os autores demonstraram que em SWCNTs e SWBNNTs, os átomos de hidrogênio preferem ser adsorvidos aos pares.

A fim de especificar cada estrutura investigada, definimos uma nomenclatura. Inicialmente, especificamos os DWBNNTs e DWBCNNTs pelas letras A e B, respectivamente. Em seguida especificamos o número de átomos de H e a parede onde estes átomos foram adsorvidos da seguinte forma: (i) (n_H, 0) para n_H átomos de hidrogênio adsorvidos na parede interna, (ii) (0, n_H) para n_H átomos de hidrogênio adsorvidos na parede externa e (iii) (n_H, m_H) para n_H e m_H átomos de hidrogênio adsorvidos na parede interna e externa, respectivamente, sendo que na maioria dos casos $n_H = m_H$ e em um caso particular $n_H \neq m_H$. Assim, os seguintes casos foram analisados: (i) coberturas de 2, 4, 8, 12 e 16 átomos de hidrogênio apenas na parede interna, ou seja, **A(2,0)**, **A(4,0)**, **A(8,0)**, **A(12,0)** e **A(16,0)** (ver Figura 4.3) e **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)**, **B(12,0)** e **B(16,0)** (ver Figura 4.4); (ii) coberturas de 2, 4, 8, 16 e 32 átomos de hidrogênio apenas na parede externa, ou seja, **A(0,2)**, **A(0,4)**, **A(0,8)**, **A(0,16)** e **A(0,32)** (ver Figura 4.3) e **B(0,2)**, **B(0,4)**, **B(0,8)**, **B(0,16)** e **B(0,32)** (ver Figura 4.4); e (iii) coberturas de 2, 4, 8, 16 ou 32 átomos de hidrogênio em ambas as paredes, ou seja, **A(2,2)**, **A(4,4)**, **A(8,8)** (ver Figura 4.3) e **B(2,2)**, **B(4,4)**, **B(8,8)**, **B(16,16)** e **B(16,32)** (ver Figura 4.4). É importante ressaltar que os nanotubos de parede dupla estudados aqui foram construídos utilizando a estrutura final relaxada dos (8,0) SWBNNT, (8,0) SWCNT e (16,0) SWBNNT, puros e hidrogenados.

Curiosamente, percebe-se que em todas as coberturas de hidrogênio consideradas (Figuras 4.3 e 4.4), uma forte deformação ocorre nos locais de hidrogênio fazendo a secção transversal dos nanotubos se transformar em diferentes formas poligonais: meio-elipsoidal, elipsoidal, retangular, hexagonal e octaedral, para 2H, 4H, 8H, 12H e 16H, respectivamente. Pablo *et al* encontraram resultados semelhantes para nanotubos de parede dupla de carbono [140]. É importante notarmos que nos casos de coberturas apenas na parede interna, as paredes externas sofrem deformações devido as suas interações com os átomos de hidrogênio adsorvidos na parede interna (ver Figura 4.3 (de **A(2,0)** até **A(16,0)**) e ver Figura 4.4 (de **B(2,0)** até **B(16,0)**).

Como uma característica particularmente atraente dos DWBNNTs e DWBNCNTs hidrogenados, percebe-se que para coberturas $\geq$ 16H apenas na parede externa, alguns átomos de hidrogênio se dessorveram da parede formando moléculas de H_2 isoladas, sem orientação preferencial, que interagem com a parede do nanotubo através de forças de Van der Waals, em uma distância de $\approx$ 2,80 Å (ver Figura 4.3 e 4.4, **A(0,16)**, **A(0,32)**, **B(0,16)**, **B(0,32)**, **B(16,16)** e **B(16,32)**). Em contrapartida, esse comportamento não é visto para a cobertura apenas na parede interna, onde os

efeitos de curvatura são maiores.

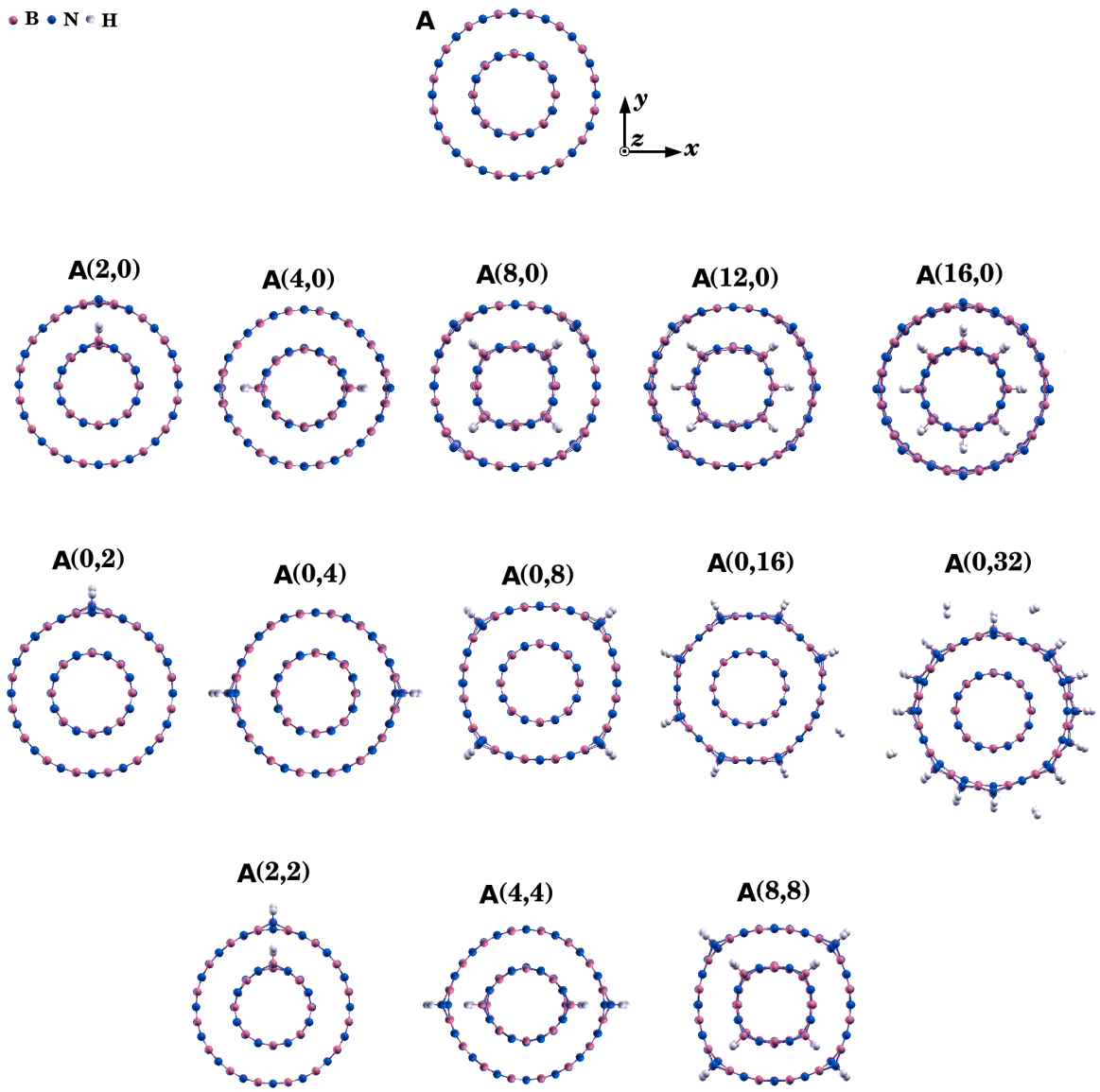


Figura 4.3 Ilustração das secções transversais do (8,0)@(16,0) DWBNNT em diferentes níveis de hidrogenação. Na primeira linha temos o (8,0)@(16,0) DWBNNT puro. Na segunda linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 12H e 16H, apenas na parede interna, ou seja, **A(2,0)**, **A(4,0)**, **A(8,0)**, **A(12,0)** e **A(16,0)**, respectivamente. Na terceira linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H, apenas na parede externa, ou seja, **A(0,2)**, **A(0,4)**, **A(0,8)**, **A(0,16)** e **A(0,32)**, respectivamente. Na quarta linha temos coberturas de 2H, 4H e 8H, em ambas as paredes, ou seja, **A(2,2)**, **A(4,4)** e **A(8,8)**, respectivamente.

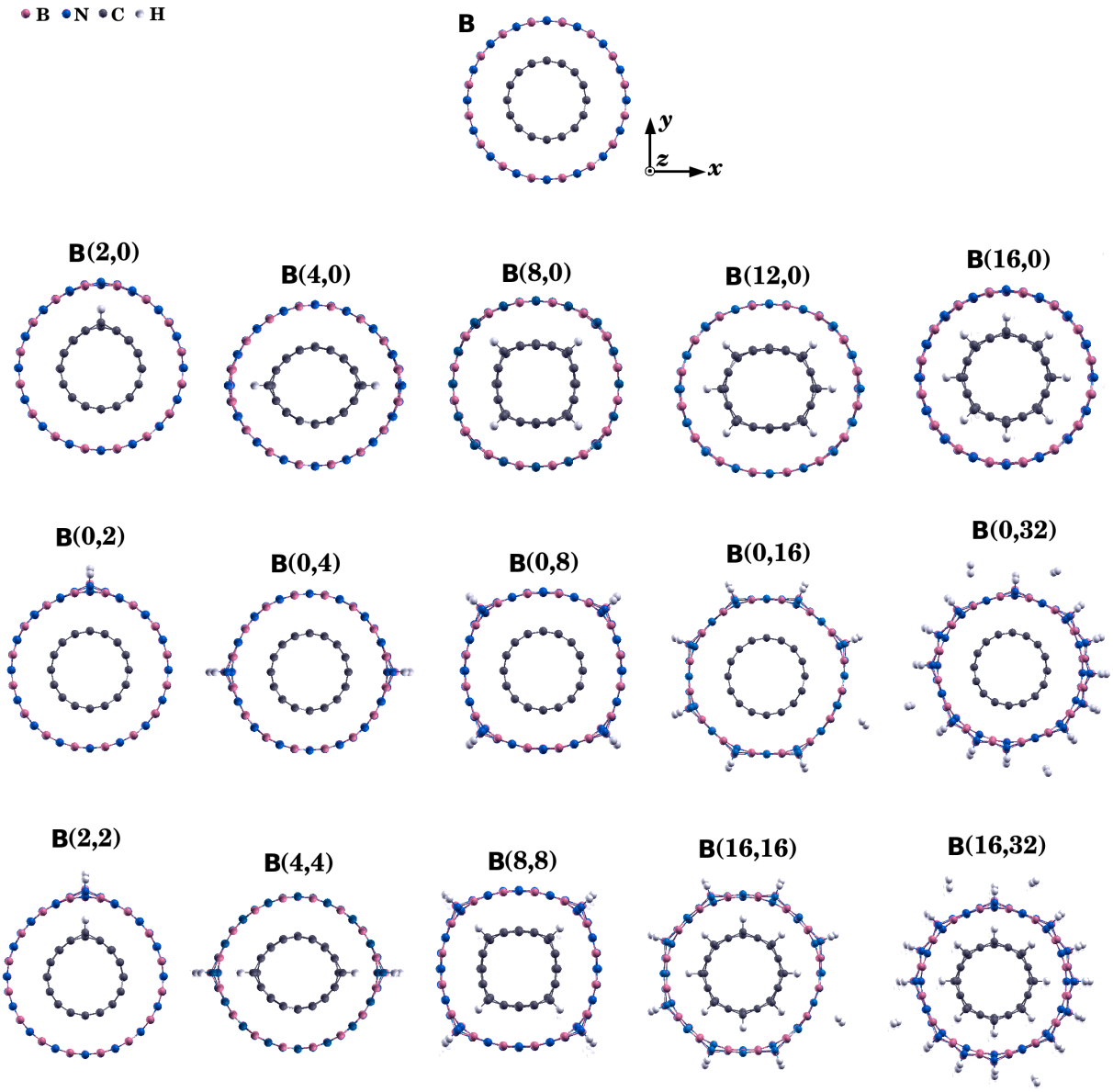


Figura 4.4 Ilustração das secções transversais do (8,0)@(16,0) DWBCNNT em diferentes níveis de hidrogenação. Na primeira linha temos o (8,0)@(16,0) DWBCNNT puro. Na segunda linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 12H e 16H, apenas na parede interna, ou seja, **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)**, **B(12,0)** e **B(16,0)**, respectivamente. Na terceira linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H, apenas na parede externa, ou seja, **B(0,2)**, **B(0,4)**, **B(0,8)**, **B(0,16)** e **B(0,32)**, respectivamente. Na quarta linha temos coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H ou 32H em ambas as paredes, ou seja, **B(2,2)**, **B(4,4)** e **B(8,8)**, **B(16,16)** e **B(16,32)**, respectivamente.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Estabilidade Estrutural

Partiremos agora para a análise da estabilidade das estruturas mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4. Definimos algumas quantidades físicas, as quais foram determinadas através dos cálculos por primeiros princípios da energia total.

A energia de adsorção, E_{ads}, que corresponde ao custo energético envolvido na adsorção de n_H átomos de hidrogênio sobre as paredes dos nanotubos, é obtida por,

$$E_{ads} = \frac{E_{HT} - E_T - n_H E_H}{n_H}, \tag{4.1}$$

onde E_{HT} é a energia total do nanotubo com n_H átomos de hidrogênio em relação ao tubo perfeito, com energia total E_T, e E_H é a energia total de um átomo de hidrogênio isolado.

Seguindo essa linha, definimos a energia de deformação, E_d, através da equação:

$$E_d = \frac{E_T - E_{HT}}{N}, \tag{4.2}$$

onde N é o numero total de átomos de cada estrutura, isto é, N=n_B+n_N+n_C+n_H. A energia de deformação é interpretada como o custo energético envolvido na deformação estrutural que surge como consequência da adsorção de n_H átomos de hidrogênio.

Para calcular a energia envolvida na interação entre as paredes do nanotubo de parede dupla, E_{int}, vamos considerar que a energia total associada à estrutura de parede dupla, E_{tot}, pode ser escrita como:

$$E_{tot} = E_{inner} + E_{outer} + E_{int}, \tag{4.3}$$

onde E_{inner} e E_{outer} são as energias totais da parede interna e externa, respectivamente e E_{int} a energia envolvida na interação entre elas. Finalmente, é possível obter a energia de interação reescrevendo a equação 4.3 da seguinte forma:

$$E_{int} = E_{tot} - (E_{inner} + E_{outer}). \tag{4.4}$$

É importante ressaltar que E_{tot} é igual a E_{HT} ou E_T dependendo da estrutura em particular, isto é, $E_{tot} = E_{HT}$ se o nanotubo tem n_H átomos de hidrogênio adsorvidos e $E_{tot} = E_T$ para o caso contrario. Os resultados dos cálculos das E_{ads}, E_d e E_{int} para os DWBNNTs e DWBNCNTs, em função do numero de átomos de hidrogênio (n_H), são mostrados nas Figuras 4.5, 4.9 e 4.11, respectivamente.

Adicionalmente, como especificado nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, determinamos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$, $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, em todas as coberturas de hidrogênio investigadas. De um modo geral, com a adsorção dos átomos de hidrogênio, os orbitais sp^2 dos átomos de C, B ou N são distorcidos para configuração sp^3. Observando as Figuras 4.6, 4.7 e 4.8, tanto para os DWBNNTs quanto para os DWBNCNTs, percebemos que os valores de $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ são maiores que os valores de $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e esse comportamento é atribuído ao fato das ligações B-H, com um comprimento de ≈ 1.22 Å, serem maiores que as ligações N-H, com comprimentos de ≈ 1.03 Å. Nossos resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Azevedo e Kaschny acerca de monocamadas de BN hidrogenadas [132], onde foi demonstrado que os ângulos $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ ($\approx 107.4°$) são menores que os ângulos $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ ($\approx 109.4°$). Por ultimo, verificamos no caso dos **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)**, **B(2,2)**, **B(4,4)** e **B(8,8)**, que os ângulos $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, em comparação com os outros casos, possuem os valores mais próximos de 109.5° que é característica da hibridização sp^3 do átomo de carbono.

A Figura 4.5 mostra o comportamento das energias de adsorção em função da cobertura de hidrogênio. Os valores negativos de E_{ads} indicam que a adsorção de átomos de hidrogênio em DWBNNTs ou DWBNCNTs é um processo exotérmico. Kyung *et al* [138], Lena *et al* [143], Sofo *et al* [130] e Azevedo e Kaschny [132], mostraram com cálculos *ab initio*, usando DFT, que adsorção de átomos de hidrogênio em SWCNTs, SWBNNTs, grafeno e monocamadas de BN, respectivamente, também são processos exotérmicos. Assim, podemos concluir que independente da geometria ou do numero de camadas, o processo de adsorção de átomos de H em nanoestruturas de carbono ou de BN, será sempre exotérmico. Por outro lado, observando as Figuras 4.5 (a), (b) e (c), percebemos que a adsorção de átomos de hidrogênio em DWBNCNTs é mais favorável do que em DWBNNTs. Pode-se concluir que a presença da parede de carbono é responsável pela maior estabilidade dos DWBNCTs, pois, os casos **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)** e **B(8,8)**, com energias de adsorção iguais a -2.99, -2.99, -3.0 e -2.99 eV/n_H, respectivamente, são de todos, os mais estáveis. Também é perceptível na Figura 4.5 que as coberturas de hidrogênio, apenas na parede externa dos DWBNNTs e DWBNCNTs, apresentaram-se como as mais instáveis e têm energias de adsorção muito próximas. A razão para tal instabilidade pode ser explicada pela fraca reatividade existente entre os átomos de B e N com o átomo de H.

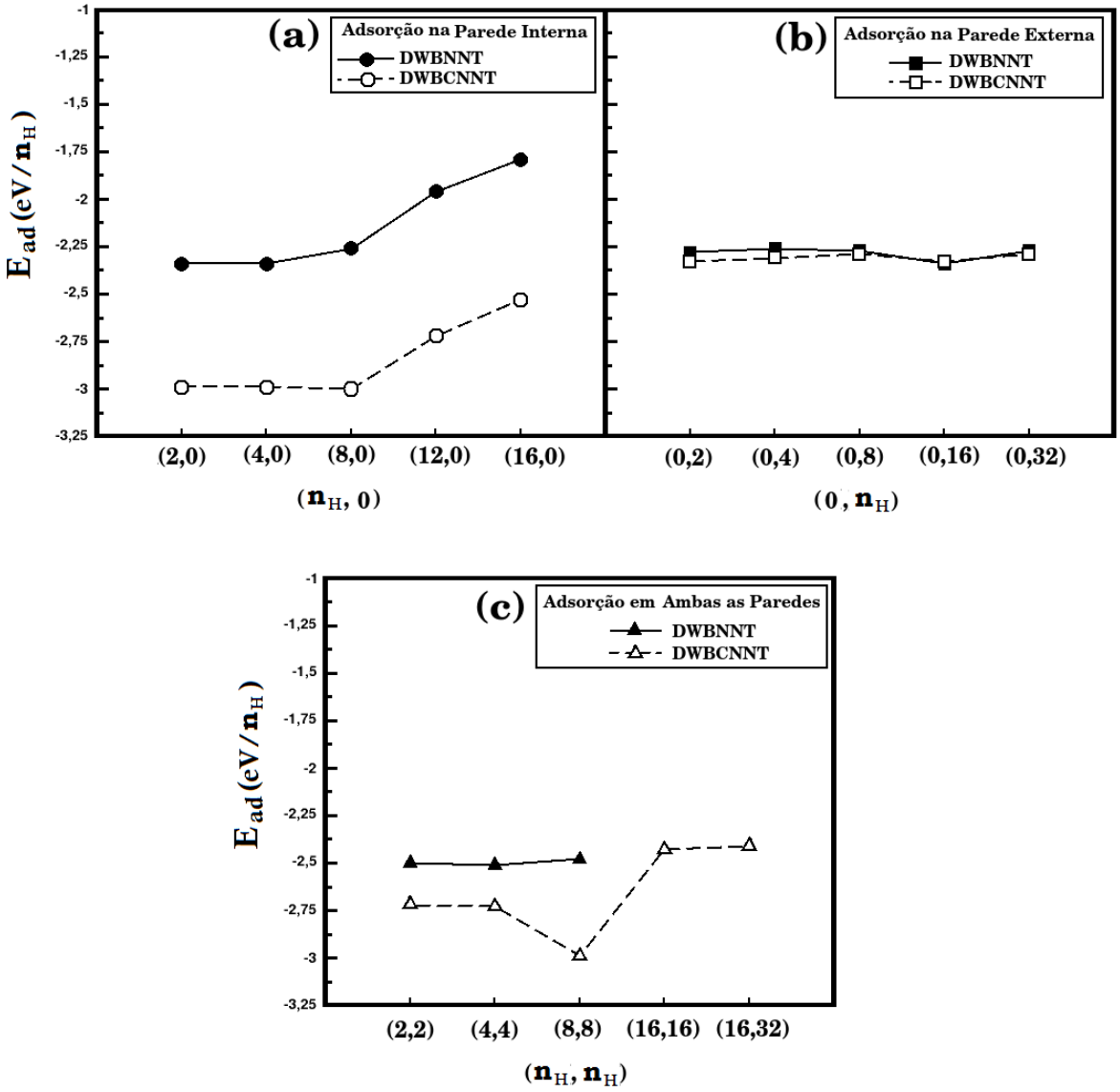


Figura 4.5 Energias de adsorção (E_{ads}), em função da cobertura de átomos de hidrogênio para o DWBNNT e o DWBCNNT. Em (a) nós temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna (n_H,**0**). Em (b), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa (**0,** n_H). Em (c), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes (n_H, n_H).

Descobrimos que existe uma correlação entre os ângulos $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ e a estabilidade dos dois tipos de nanotubos de parede dupla hidrogenados, aqui estudados. Por exemplo, observamos na Figura 4.5 (a) que no caso de coberturas de hidrogênio apenas na parede interna dos DWBNCNTs, a energia de adsorção é praticamente constante para coberturas de até n_H=8 e depois ela aumenta para n_H>8. Paralelamente, os valores de $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, vistos nas Figuras 4.6 (f)-(j), também são praticamente constantes para coberturas de até n_H=8 (em torno de $\approx$ 106.6°, que é um valor próximo do ângulo de hibridização sp^3 do carbono) e depois diminuem com o aumento da cobertura de hidrogênio (eles sofrem um desvio do ângulo da hibridização sp^3). Nesse contexto, percebemos para o caso de coberturas de hidrogênio em ambas as paredes do DWBCNNT, que a energia de adsorção é significativamente reduzida até um valor mínimo de -2.99 eV/n_H para n_H=16 (caso **B(8,8)** da Figura 4.4) e depois ela aumenta o seu valor para n_H>16. Também nesses casos, os valores de $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, vistos nas Figuras 4.8 (d)-(h), são praticamente constantes para coberturas de até n_H=8 e depois diminuem com o aumento da cobertura de hidrogênio. É importante salientar que esse aumento da energia de adsorção para n_H>16, também está associado ao fato dos hidrogênios se dessorverem da parede externa do nanotubo (casos **B(16,16)** e **B(16,32)** da Figura 4.4).

Agora, concentrando-se nas energias de adsorção do DWBNNT (Figura 4.5), percebemos claramente que o caso de coberturas de hidrogênio em ambas as paredes é o mais estável, com energias de adsorção próximas: -2.50, -2.51 e -2.48 eV/n_H, para n_H= 2, 4 e 8, respectivamente. Em tais casos de adsorção, os ângulos $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ da parede interna, comparados aos da parede externa, apresentam valores próximos com uma diferença de $\approx$ 1,0° (ver Figura 4.8 (a), (b) e (c)). Ademais, para coberturas apenas na parede interna, como no caso dos DWBCNNT, as energias de adsorção possuem valores próximos para coberturas de até n_H=8 e depois temos um aumento para n_H>8. Ao mesmo tempo, os valores de $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$, e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ vistos nas Figuras 4.6 (a)-(c), possuem valores próximos para coberturas de até n_H=8 e depois diminuem com o aumento da cobertura de hidrogênio. Ademais, nós iremos mostrar a seguir que a adsorção de átomos de H em DWBNNTs é uma via interessante para modificar as propriedades eletrônicas dos DWBNNTs, o que pode render interessantes aplicações em nanotecnologia.

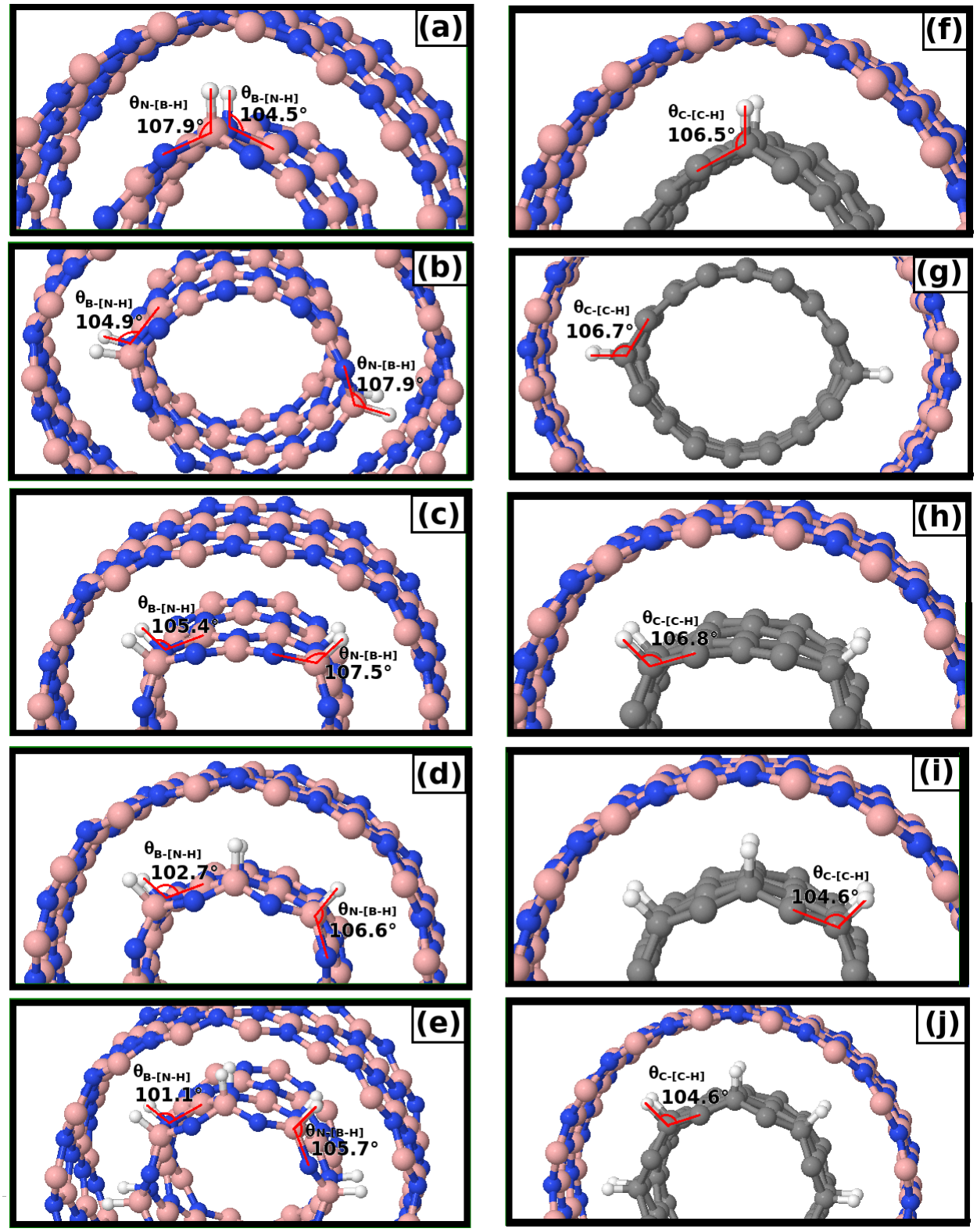


Figura 4.6 Em (a), (b), (c), (d) e (e) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\text{B-[N-H]}}$ e $\theta_{\text{N-[B-H]}}$ para **A(2,0)**, **A(4,0)**, **A(8,0)**, **A(12,0)** e **A(16,0)**, respectivamente. Em (f), (g), (h), (i) e (j) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\text{C-[C-H]}}$ para **B(2,0)**, **B(4,0)**, **B(8,0)**, **B(12,0)** e **B(16,0)**, respectivamente.

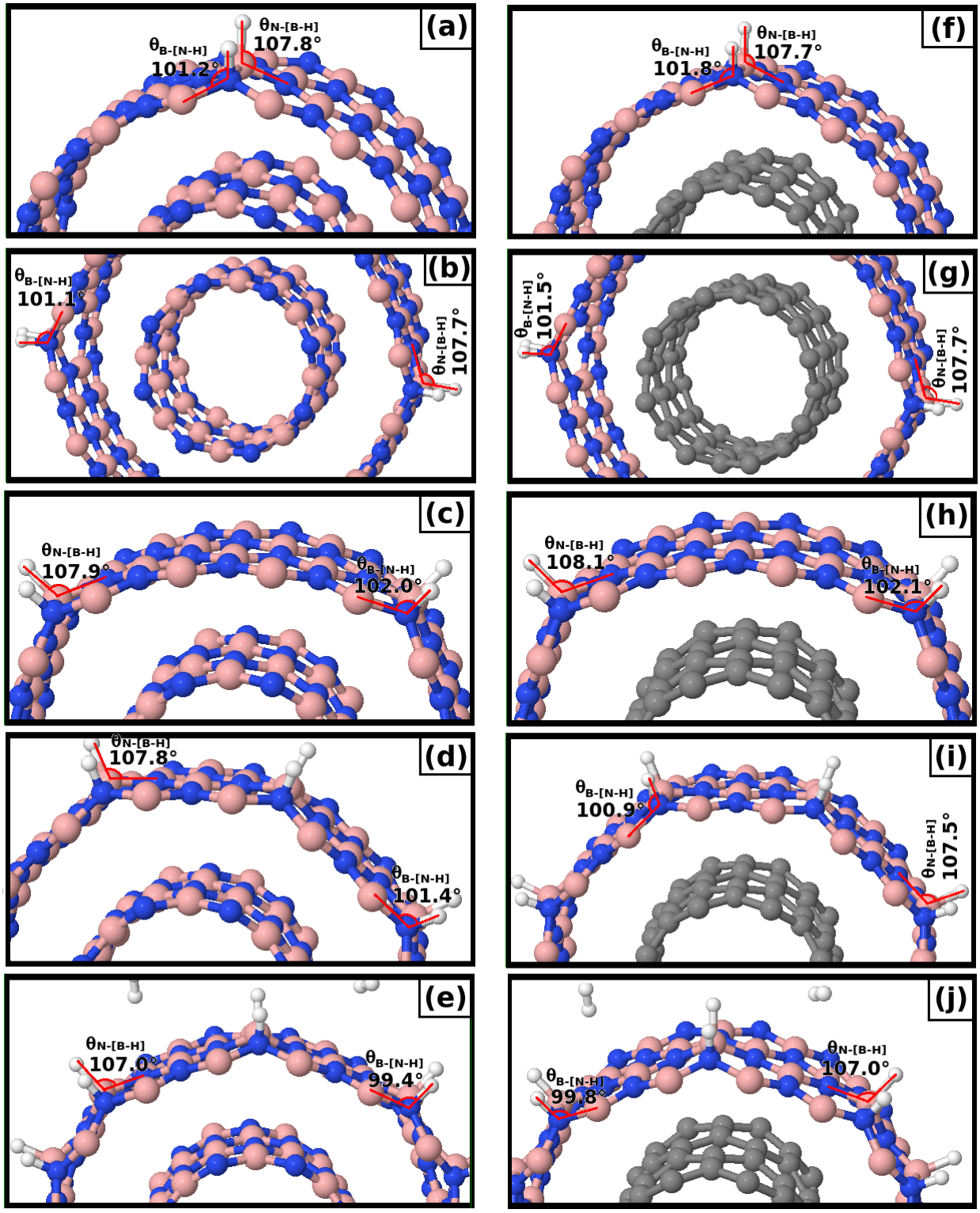


Figura 4.7 Em (a), (b), (c), (d) e (e) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ para **A(0,2)**, **A(0,4)**, **A(0,8)**, **A(0,12)** e **A(0,16)**, respectivamente. Em (f), (g), (h), (i) e (j) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ para **B(0,2)**, **B(0,4)**, **B(0,8)**, **B(0,12)** e **B(0,16)**, respectivamente.

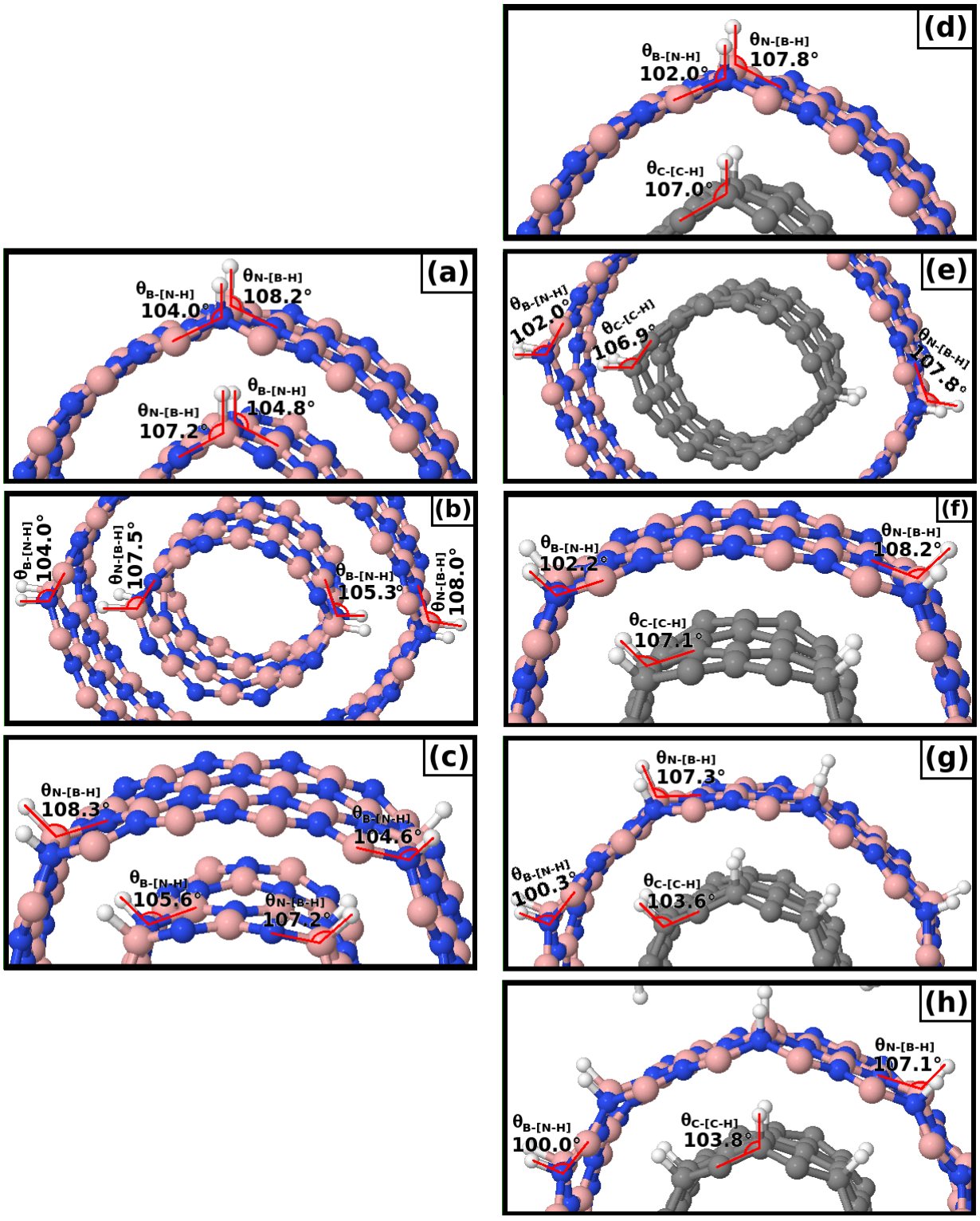


Figura 4.8 Em (a), (b) e (c) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\text{B-[N-H]}}$ e $\theta_{\text{N-[B-H]}}$ para **A(2,2)**, **A(4,4)**, **A(8,8)**, respectivamente. Em (d), (e), (f), (g) e (h) nós temos os ângulos de ligação $\theta_{\text{B-[N-H]}}$, $\theta_{\text{N-[B-H]}}$ e $\theta_{\text{C-[C-H]}}$ para **B(2,2)**, **B(4,4)**, **B(8,8)**, **B(16,16)** e **B(16,32)**, respectivamente.

Agora faremos a análise das energias de deformação dos nanotubos de parede dupla investigados. As equações que descrevem as três curvas para o DWBNNT e as três curvas para o DWBNCNT, na figura 4.9, são do tipo E_d= bn_H. Concentrando-se no DWBNNT, para os casos de coberturas na parede interna, externa e em ambas as paredes temos: E= 0.053n_H, E_d= 0.069n_H e E_d= 0.072n_H, respectivamente. Para o DWBNCNT, temos: E_d= 0.053n_H, E_d= 0.073n_H e E_d= 0.062n_H, respectivamente. Há coesão nesses resultados, visto que as energias de deformação dos dois tipos de nanotubos de parede dupla aqui estudados crescem linearmente com o aumento da cobertura de hidrogênio, atingindo valores máximos para n_H= 32 e 48. Outra percepção nítida é que para cada valor de n_H, as energias de deformação dos casos de coberturas na parede interna, externa e em ambas as paredes são praticamente as mesmas. Nenhuma correlação significante foi encontrada entre as energias de deformação e os ângulos de ligação dos DWBNNTs e DWBNCNTs hidrogenados.

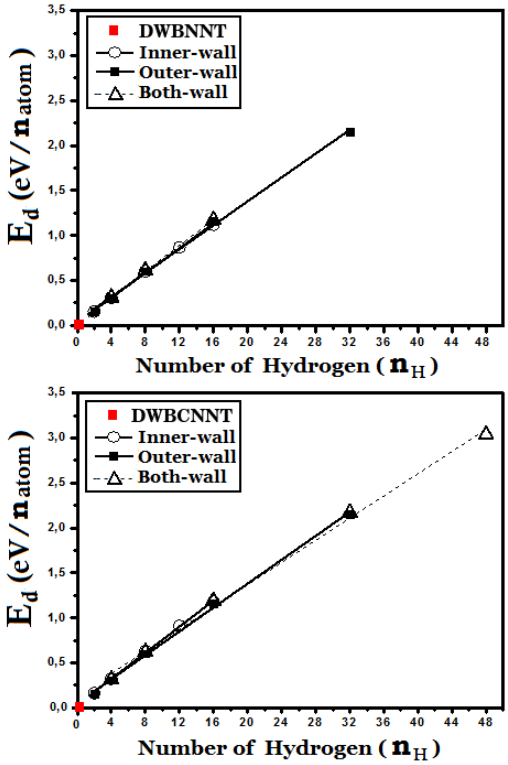


Figura 4.9 Energia de deformação em função do numero de átomos de hidrogênio. As letras **A** e **B** especificam o DWBNNT e o DWBNCNT, respectivamente.

Partiremos agora para a análise das energias envolvidas na interação entre paredes, mostradas na Figura 4.11. Para melhor compreensão dos resultados, investigamos o grau de deformação que as paredes dos nanotubos sofreram devido a adsorção de átomos de hidrogênio. Assim, definimos a taxa de expansão ou achatamento através da seguinte expressão:

$$\xi = \frac{D - D_o}{D_o}. \tag{4.5}$$

onde D_o corresponde aos diâmetros das paredes dos nanotubos originais e D corresponde aos diâmetros das paredes dos nanotubos hidrogenados, como ilustrados na Figura 4.10. Além disso, vale salientar que D_o e D foram calculados fazendo a média aritmética entre as distâncias de átomos diametralmente opostos. Chamaremos de $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$ as taxas de expansão ou compressão das paredes internas e externas, respectivamente. Os valores de $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$ de todas as estruturas investigadas estão apresentados na Tabela 4.2.

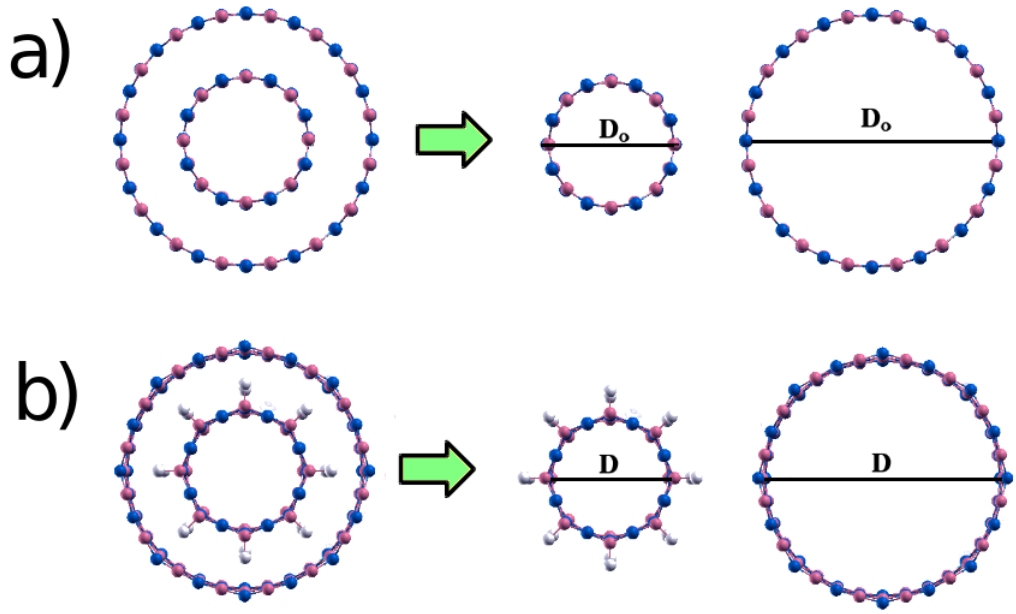


Figura 4.10 Ilustração esquemática explicando o diâmetro das paredes. Em (a), nós temos o DWBNNT puro. Em (b), nós temos o DWBNNT com a cobertura de 16H na parede interna. Os valores de D_o e D foram calculados fazendo a média aritmética entre as distâncias de átomos diametralmente opostos.

Analisando os valores de $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$ pode-se seguramente afirmar que em alguns casos as paredes internas foram comprimidas e em outros foram alongadas. Todavia, as paredes externas em todos os casos foram alongadas, onde também, pode ser apreciado que existe uma dependência linear desse alongamento com o aumento do número de átomos de H adsorvidos, exceto para o caso de coberturas em ambas as paredes no DWBNCNT. De um modo geral, as compressões e

os alongamentos foram induzidos pelas deformações que surgem devido a adsorção de átomos de hidrogênio e pelas repulsões ou atrações existentes entre os átomos da parede interna e os átomos da parede externa, em um curto espaçamento entre paredes (Δd). Nos DWBNNT e DWBNCNTs, os maiores alongamentos das paredes externas (um aumento em torno de 1.1 %) foram observados para as maiores coberturas de hidrogênio. Para coberturas de hidrogênio em ambas as paredes nos DWBNNTs e DWBCNNTs, os valores de $\xi_{[OW]}$ decrescem com o aumento da cobertura de hidrogênio para n_H até 8, sendo portanto um comportamento oposto aos outros casos. A Tabela 4.2 também mostra os valores das distâncias entre paredes (Δd), de todas as estruturas investigadas. Comparando os valores de Δd dos nanotubos hidrogenados com os valores de Δd dos nanotubos puros, percebe-se que em todos os casos houve uma pequena variação devido a adsorção de átomos de H.

Tabela 4.2 Valores das deformações das paredes internas e externas, $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$, respectivamente, e distância entre as paredes Δd. A letra **A** especifica o DWBNNT e a letra **B** especifica o DWBCNNT.

	$\xi_{[IW]}$ (%)	$\xi_{[OW]}$ (%)	Δd		$\xi_{[IW]}$ (%)	$\xi_{[OW]}$ (%)	Δd
A	—	—	3.21	**B**	—	—	3.24
A(2,0)	0.1	0.6	3.25	**B(2,0)**	-0.1	0.7	3.29
A(4,0)	0.2	0.7	3.25	**B(4,0)**	-0.1	1.0	3.31
A(8,0)	0.3	0.9	3.26	**B(8,0)**	-0.1	1.0	3.31
A(12,0)	0.7	1.2	3.27	**B(12,0)**	1.0	1.2	3.29
A(16,0)	1.5	1.5	3.26	**B(16,0)**	2.0	1.2	3.25
A(0,2)	-0.3	0.2	3.24	**B(0,2)**	-0.4	0.2	3.27
A(0,4)	-0.3	0.3	3.24	**B(0,4)**	-0.4	0.3	3.28
A(0,8)	-0.4	0.3	3.25	**B(0,8)**	-0.6	0.3	3.28
A(0,16)	-0.1	0.5	3.25	**B(0,16)**	-0.2	1.1	3.32
A(0,32)	-0.3	1.6	3.32	**B(0,32)**	-0.3	1.5	3.35
A(2,2)	0.1	0.8	3.25	**B(2,2)**	-0.2	0.8	3.30
A(4,4)	0.1	0.7	3.25	**B(4,4)**	-0.3	0.6	3.29
A(8,8)	0.1	0.4	3.23	**B(8,8)**	-0.4	0.5	3.29
				B(16,16)	2.4	1.5	3.31
				B(16,32)	2.2	1.3	3.32

Agora, discutiremos as energias de interação. No caso dos nanotubos puros (cobertura **A(0,0)**), é visto na Figura 4.11 que a energia de interação entre as paredes no DWBCNNT é menor que no DWBNNT, com uma diferença de -0.61 eV a favor do DWBCNNT. Por outro lado, no caso dos DWBNNTs hidrogenados as menores energias de interação são observadas para o caso de coberturas de hidrogênio em ambas as paredes (energias de interação variando de -1.70 até -1.24 eV), seguido pelo caso de coberturas apenas na parede externa (energias de interação na faixa de -1.07 até -1.01 eV), e pelo caso de cobertura de hidrogênio apenas na parede interna (energias de interação na faixa de -0.49 até 4.15 eV). Além disso, no caso dos DWBNCNTs hidrogenados as menores energias de interação são observadas para o caso de coberturas de hidrogênio apenas na parede externa (energias de interação variando de -1.19 até 2.10 eV), seguido pelo caso de coberturas em ambas as paredes (energias de interação na faixa de -2.13 até -1.69 eV) e pelo caso de cobertura de hidrogênio apenas na parede interna (energias de interação na faixa de -0.64 até -1.53 eV).

Adicionalmente, vamos destacar alguns pontos interessantes relacionados aos valores das energias de interação e aos valores de $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$ dos DWBNNTs e DWBCNNTs hidrogenados. Analisando a Figura 4.11 e os valores de $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$ mostrados na Tabela 4.2, para os casos de coberturas apenas na parede interna e apenas na externa, percebe-se que quando a energia de interação atingiu um valor máximo (4.15, -0.66, 2.10 e -1.42 eV para **A(16,0)**, **A(0,8)**, **B(16,0)** e **B(0,8)**, respectivamente), as paredes não hidrogenadas em comparação aos outros casos, sofreram as maiores deformações possíveis ($\xi_{[OW]}$ = 1.5 e 1.2 para **A(16,0)** e **B(16,0)**, respectivamente, e $\xi_{[IW]}$ = -0.4 e -0.6 para **A(0,8)** e **B(0,8)**, respectivamente). Entretanto, para a adsorção em ambas as paredes, no caso do DWBNCNT, a energia de interação atinge um máximo para o **B(16,16)** e ambas as paredes sofreram as maiores deformações possíveis: $\xi_{[IW]}$ e $\xi_{[OW]}$ = 2.4 e 2.5, respectivamente. Ademais, percebemos para o DWBNNT, que no caso de adsorção apenas na parede interna, a energia de interação aumenta com o aumento da cobertura de hidrogênio e atinge um valor máximo de 4.15 eV para **A(16,0)**. Paralelamente, é visto na Tabela 4.2 que os valores de $\xi_{[OW]}$ também aumentam com o aumento da cobertura de hidrogênio atingindo um valor máximo de 1.5 para **A(16,0)**.

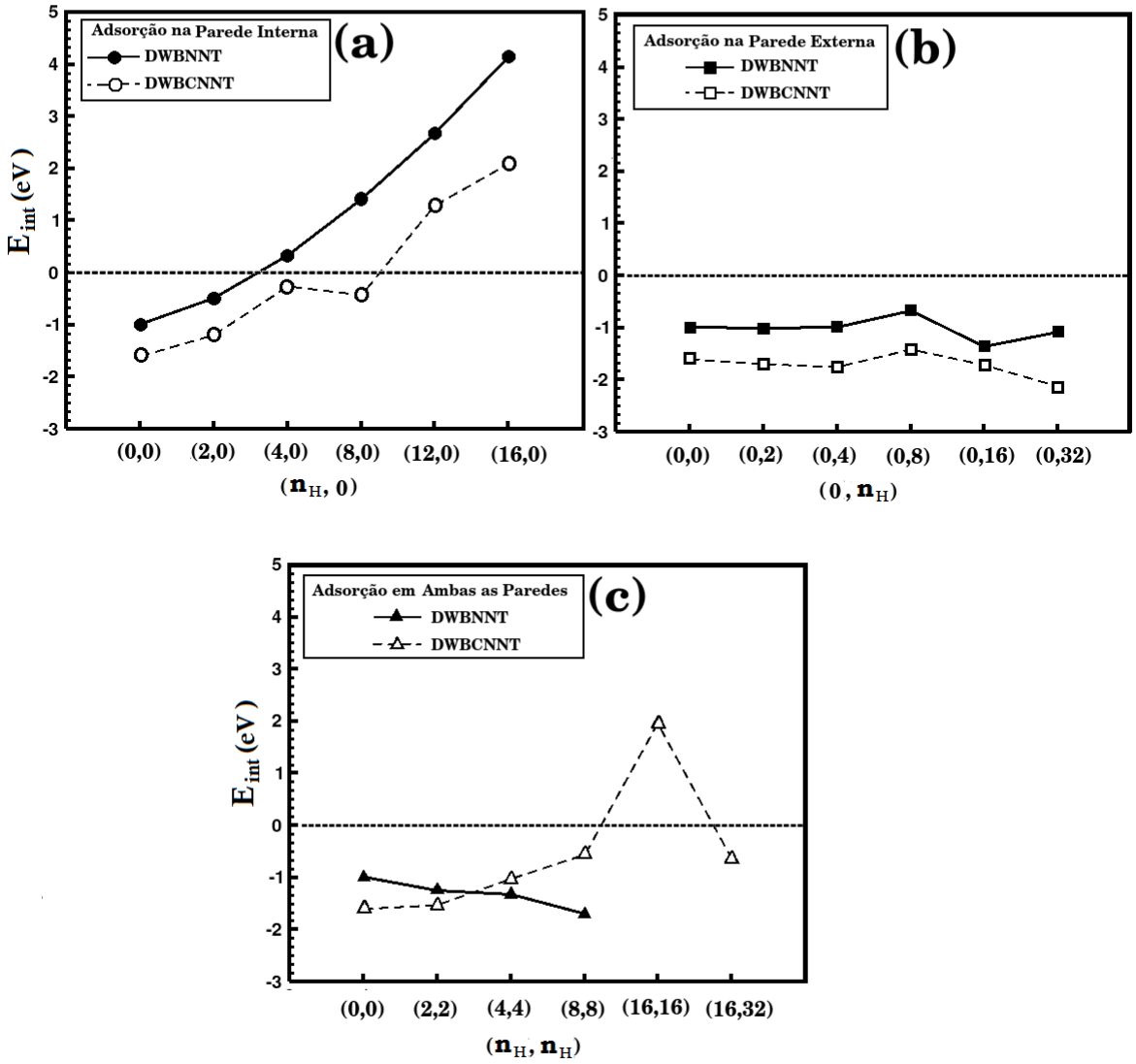


Figura 4.11 Energias de interação (E_{int}), em função da cobertura de átomos de hidrogênio para o DWBNNT e o DWBCNNT. Em (a), nós temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Em (b), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Em (c), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**.

4.3.2 Propriedades Eletrônicas

Passamos agora para o estudo do efeito da adsorção de átomos de hidrogênio sobre as propriedades eletrônicas dos nanotubos de parede dupla estudados, tomando os nanotubos puros como referência. O comportamento dos gaps de energia em função do numero de átomos de hidrogênio adsorvidos são mostrados na Figura 4.12. As bandas de energia, dos nanotubos puros e hidrogenados são apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14.

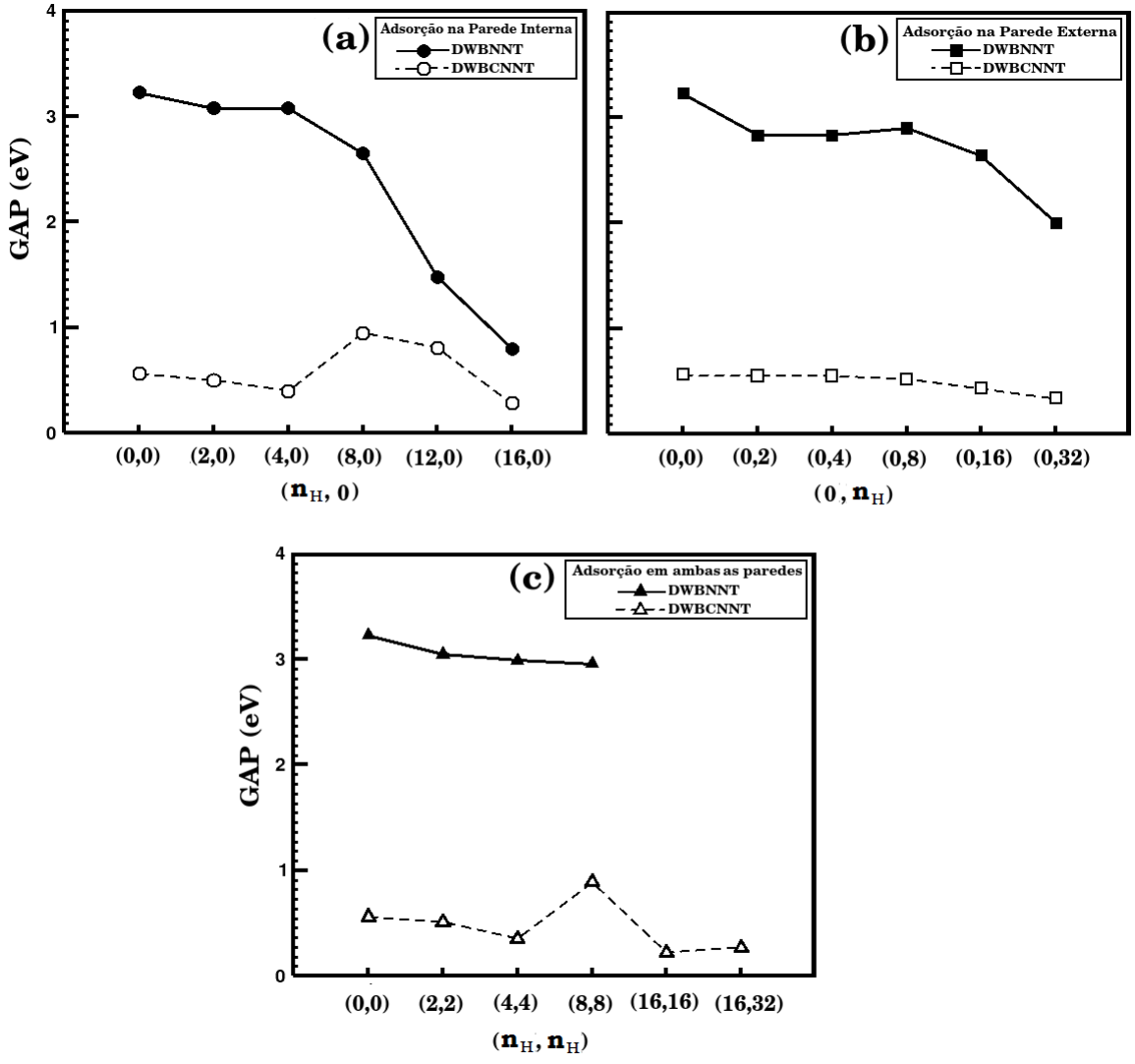


Figura 4.12 Gap de energia em função da cobertura de átomos de hidrogênio para o DWBNNT e o DWBCNNT. Em (a), nós temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna (n_H,**0**). Em (b), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa (**0,** n_H). Em (c), temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes (n_H, n_H).

Primeiramente, podemos perceber que os nanotubos puros possuem um gap direto no ponto Γ (ver Figuras 4.12 e 4.13). No caso do DWBNNT, o gap de 3.23 eV confirma que ele é um isolante. Esse valor do gap está associado aos estados da parte mais baixa da banda de condução, os quais deslocam-se para baixo devido aos efeitos de hibridização originados da alta curvatura do tubo interno. A densidade de carga mostrada na Figura 4.15 revela que os estados da parte mais alta da banda de valência estão associados principalmente à átomos de nitrogênio da parede externa enquanto que os estados da parte mais baixa da banda de condução estão associados principalmente à átomos de boro da parede interna, o que é essencialmente atribuído à natureza iônica da ligação B-N. Por outro lado, o DWBNCNT é um semicondutor com um gap de 0.56 eV (ver Figuras 4.12 e 4.14). A densidade de carga mostrada na Figura 4.15 indica que os níveis de energia próximos do nível de fermi, correspondem aos orbitais P_z dos átomos de carbono da parede interna. Nossos resultados estão de acordo com estudos DFT acerca de nanotubos de parede dupla de BN e híbridos de carbono e nitreto de boro [67, 80].

Observando as Figuras 4.13 e 4.14 para os nanotubos hidrogenados, percebe-se que o gap de energia é indireto para **A(0,16)**, **A(0,32)**, **A(4,4)** e **A(8,8)** e em todos os outros DWBNNTs e DWBCNNTs o gap é direto no ponto Γ ou no ponto Z.

Para os DWBNNTs (ver Figuras 4.12 e 4.13), no caso de coberturas apenas na parede interna, a adição de dois e quatro átomos de H reduz o gap de 3.23 para 3.08 eV. No entanto, quando a cobertura de hidrogênio é aumentada para 8, 12 e 16 átomos de H, a redução torna-se maior, atingindo os valores de 2.65, 1.48 e 0.80 eV, respectivamente, melhorando de maneira significativa a performance condutora do DWBNNT. No caso de coberturas apenas na parede externa, o gap sofre uma redução de 2.83 eV para n_H =2 e 4, um aumento de 2.90 eV para n_H =8 e depois ele volta a diminuir para n_H>8. Para coberturas em ambas as paredes, a introdução de 2, 4 e 8 átomos de hidrogênio reduz levemente o gap de energia para 3.05, 2.99 e 2.96 eV, respectivamente. Através da visualização da densidade eletrônica é possível entender à quais átomos os estados que aparecem fechando o gap, estão associados. Pode-se ver na Figura 4.15 que, a densidade de carga está distribuída sobre os átomos de hidrogênio e sobre os átomos próximos de B e N nos locais de H. Os estados da parte mais baixa da banda de condução estão associados principalmente à átomos de boro e hidrogênio e correspondem aos orbitais P_z e s, de tais átomos, respectivamente. Os estados da parte mais alta da banda de valência estão associados principalmente à átomos de nitrogênio e hidrogênio e também correspondem aos orbitais P_z e s, de tais átomos, respectivamente. Enquanto isso, percebemos que existe uma correlação entre os valores do gap e os ângulos de ligação apresentados nas Figuras 4.6, 4.7 e 4.8. As reduções mais significativas do gap de energia ocorreram para **A(16,0)**, **A(0,32)**, **B(16,0)**, **B(0,32)**, **B(16,16)** e **A(16,32)** e esses foram os casos em que os ângulos $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ apresentaram, dentre todos os casos analisados, os menores

valores.

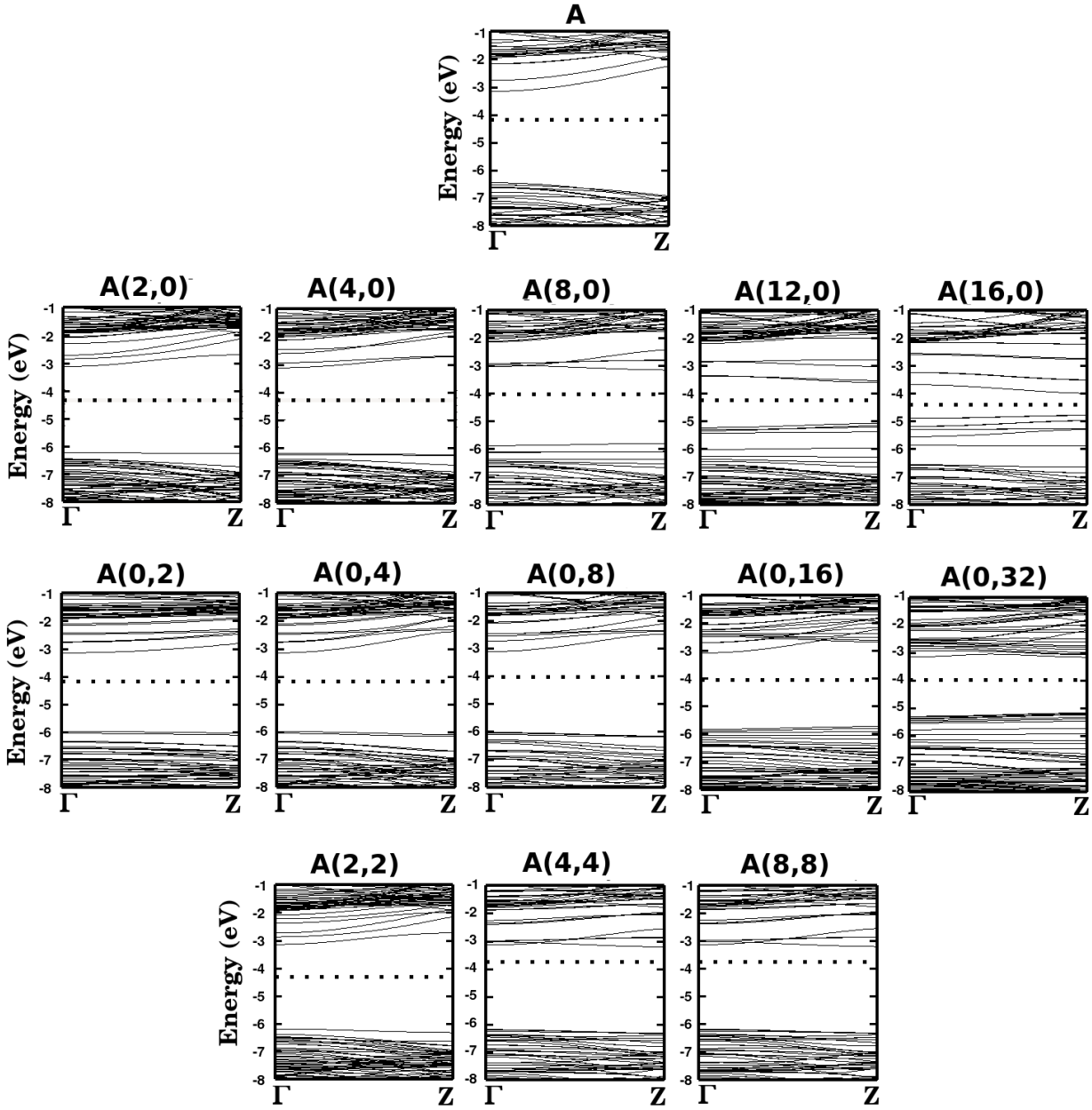


Figura 4.13 Estrutura de bandas de energia para o DWBNNT puro (especificado pela letra **A**) e em diferentes níveis de hidrogenação. Na segunda linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna **(n_H,0)**. Na terceira linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa **(0, n_H)**. Na quarta linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes **(n_H, n_H)**. As linhas tracejadas correspondem aos níveis de Fermi que estão centralizados no valor zero.

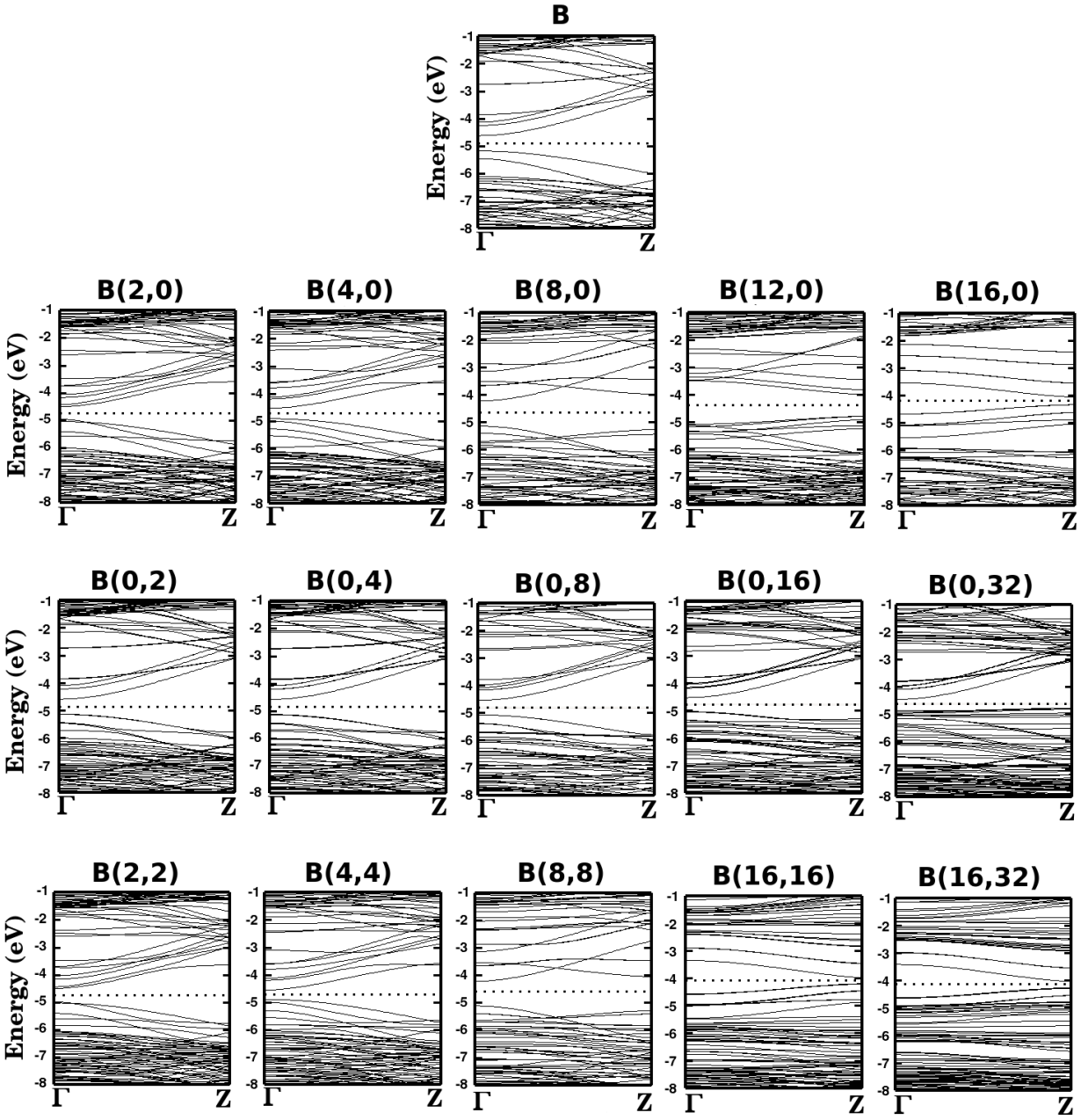


Figura 4.14 Estrutura de bandas de energia para o DWBCNNT puro (especificado pela letra **B**) e em diferentes níveis de hidrogenação. Na segunda linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede interna (**n_H,0**). Na terceira linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio na parede externa (**0,** n_H). Na quarta linha, temos os casos adsorção de n_H átomos de hidrogênio em ambas as paredes (**n_H,** n_H). As linhas tracejadas correspondem aos níveis de Fermi que estão centralizados no valor zero. As linhas tracejadas correspondem aos níveis de Fermi que estão centralizados no valor zero.

Agora, concentrando-se no DWBNCNT, a Figura 4.12 mostra que a adsorção de 8 e 12 átomos de H apenas na parede interna e 16 átomos de H em ambas as paredes, o gap atinge valores maiores que o valor do gap do sistema puro: 0.95, 0.81 e 0.89 eV, respectivamente. Uma possível explicação para isso é que os estados próximos do nível de Fermi, são removidos por hibridização sp^3, conforme explicado na seção anterior. Portanto, o gap deve ser adaptado pelo grau de hibridização sp^3, que é controlado pela cobertura de hidrogênio. Por outro lado, coberturas apenas na parede externa praticamente não modificaram o gap de energia do DWBCNNT. Como mostra a Figura 4.15, os estados da parte mais baixa da banda de condução e os estados da parte mais alta da banda de valência, no caso de coberturas apenas na parede interna, estão principalmente associados á átomos de carbono. No caso de cobertura apenas na parede externa, os estados da parte mais baixa da banda de condução estão fortemente associados à átomos de carbono enquanto que os estados da parte mais alta da banda de valência à átomos de nitrogênio e hidrogênio, como pode ser visto na Figura 4.15. Contudo, os DWBNCNT hidrogenados estudados apresentam gaps de energia diversificados, dependendo da cobertura de hidrogênio. Isto sugere que a funcionalização de DWBNCNTs com átomos de hidrogênio pode ser usado não só como uma via para o armazenamento de hidrogênio, mas também como um meio de modificação das propriedades eletrônicas.

Nesse contexto, analisamos a PDOS de algumas estruturas selecionadas, dentre todas as investigadas, tomando os nanotubos puros como referência. No caso dos DWBNNTs (Figura 4.16), é visto que a contribuição associada aos átomos de N é mais significativa para a banda de valência, enquanto que a contribuição dos átomos de B dominam a banda de condução. Entretanto, no caso do DWBNCNT a contribuição associada aos átomos de C é mais significativa para os estados da banda de valência e condução próximos ao nível de Fermi. Adicionalmente, é visto que tanto para o DWBNNT quanto para o DWBNCNT, a contribuição associada aos átomos de H é mais significativa para estados próximos do nível de Fermi na banda de valência.

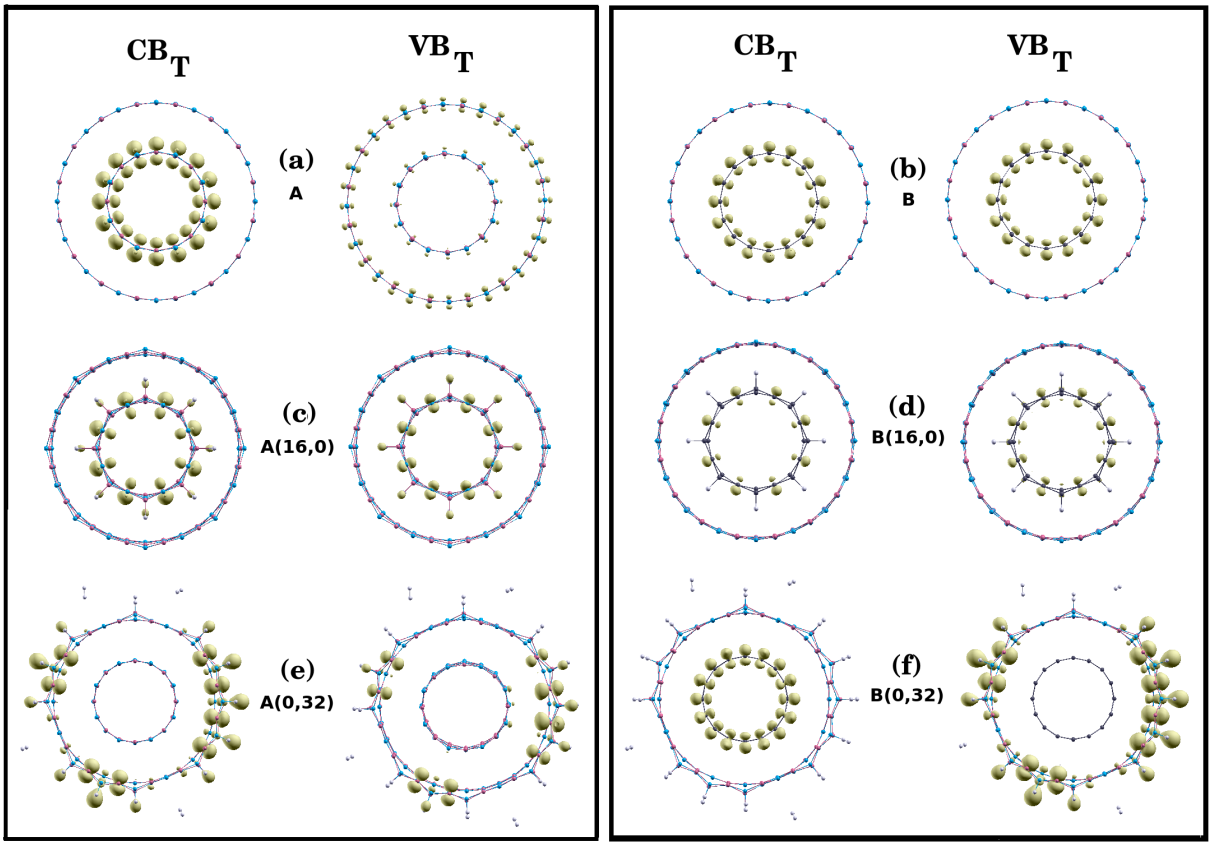


Figura 4.15 Densidade de estados localizada (LDOS) associada ao fundo da banda de condução e o topo da banda de valência. Em (a) e (b), temos o DWBNNT e DWBCNNT, respectivamente. Em (c) e (d), temos o DWBNNT e DWBCNNT, respectivamente, com coberturas de 16 átomos de hidrogênio na parede interna. Em (e) e (f), temos o DWBNNT e DWBCNNT, respectivamente, com coberturas de 32 átomos de hidrogênio na parede externa.

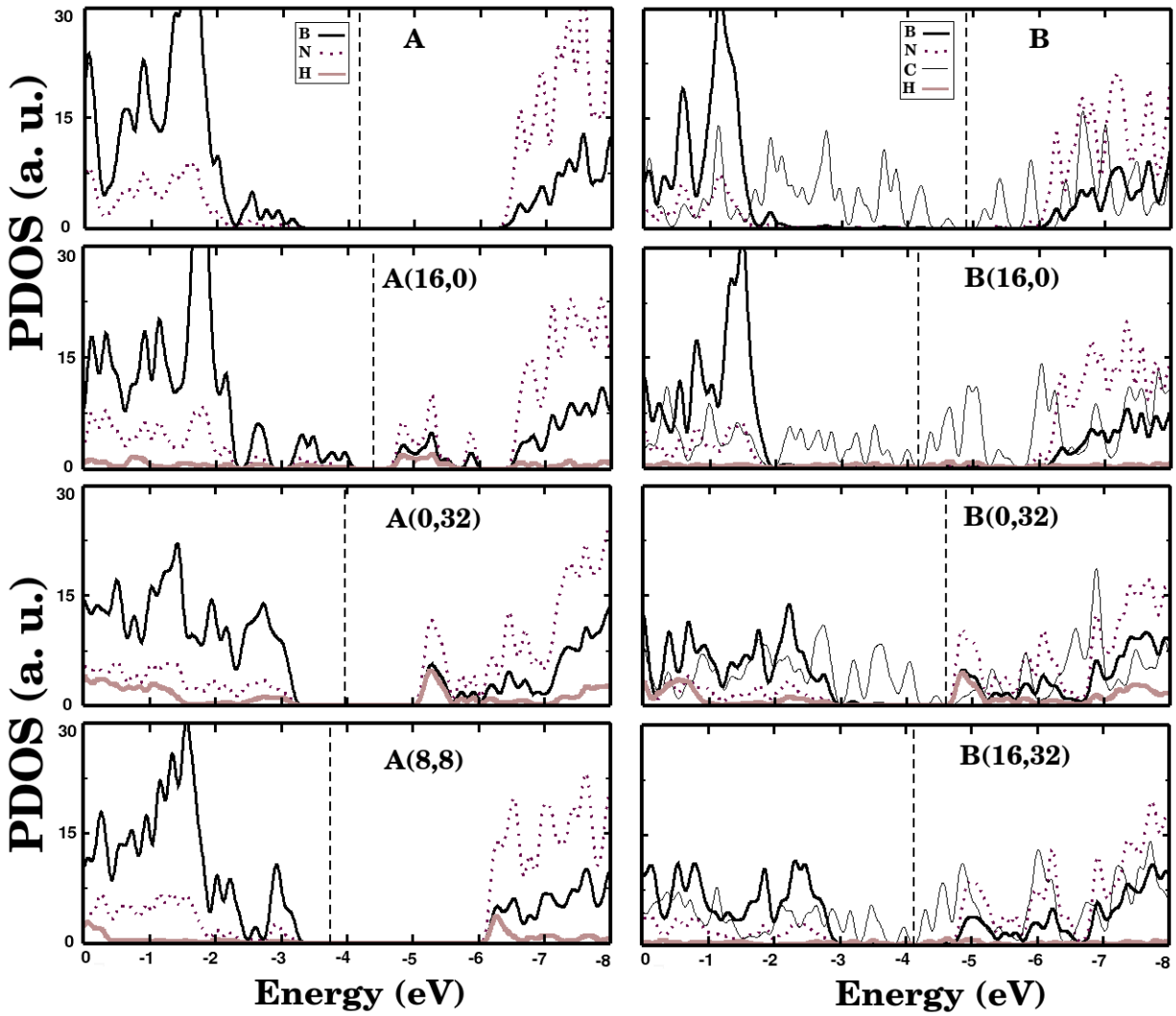


Figura 4.16 Densidade de estados projetada (PDOS) para os DWBNNTs e DWBCNNTs puros e em diferentes níveis de hidrogenação: 8, 16 e 32 átomos de H.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido focada em nanotubos, tendo em vista o potencial de aplicações. Desde então, varias técnicas para crescimento e preparação dessas estruturas têm se desenvolvido. Consequentemente, devido as possibilidades de aplicações tecnológicas, há um aumento na demanda pela compreensão das propriedades dessas nanoestruturas. Nesse contexto, destaca-se como uma característica particularmente atraente de tais sistemas a forte sensibilidade de suas propriedades com respeito à mecanismos externos.

Seguindo essa linha, a modificação das propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos, podem ser causadas por mecanismos externos, como por exemplo: introdução de defeitos por irradiação de um feixe de elétrons ou por processos de dopagem, aplicação de campos elétricos, aplicação de um achatamento e funcionalização através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento. A compreensão do efeito desses mecanismos é essencial para o conhecimento das propriedades dos nanotubos.

No presente trabalho, usamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade, como implementado no código SIESTA, para investigarmos as alterações nas propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono, de BN e de híbridos $B_xC_yN_z$, produzidas por um ou dois dos seguintes mecanismos: dopagem com átomos de carbono, aplicação de campos elétricos externos, pelo achatamento da secção transversal, encapsulamento de um nanofio de carbono ou pela adsorção de átomos de hidrogênio (hidrogenação).

Iniciamos com o estudo de nanotubos de nitreto de boro de parede dupla (DWBNNTs), zigzag e armchair, dopados com átomos de carbono, com vetores quirais (8,0)@(16,0) e (5,5)@(10,10), respectivamente. Duas situações de dopagem foram consideradas: (i) um átomo de C substituindo um átomo de B na parede interna (IW) e um átomo de C substituindo um átomo de N na parede externa (OW) a qual chamamos de $C_{B[IW]}@C_{N[OW]}$; (ii) um átomo de C substituindo um átomo de N na parede interna (IW) e um átomo de C substituindo um átomo de B na parede externa (OW) a qual chamamos de $C_{N[IW]}@C_{B[OW]}$. Neste sentido, construímos um (semicondutor do tipo-p)@(semicondutor do tipo-n) e um (semicondutor do tipo-n)@(semicondutor do tipo-p) e os DWBNNTs resultantes podem ser pensados como junções p-n. Paralelamente, aplicamos um campo elétrico externo, com magnitude de 0,3 V/Å, em diferentes direções, a saber, perpendicular (E_y), paralelo (E_x) e anti-paralelo (E_{-x}) a linha formada pelos dopantes. Para a situação onde

nenhum campo foi aplicado, observamos que para ambos os DWBNNTs, puros e dopados, a configuração armchair é energeticamente favoravel por 0,02 eV/átomo e que a dopagem com átomos de carbono aumenta a energia de formação em uma variação de 0,04-0,06 eV/átomo. Além disso, com a aplicação do campo elétrico (em qualquer direção), observamos que a energia de formação não é aumentada, pelo contrário, ela é diminuída por 0,01 eV/átomo, para a maioria dos sistemas.

Calculamos também a deformação das ligações B-N. Para a situação sem campo elétrico, verificamos que a parede interna apresenta um maior valor da deformação das ligações B-N para ambos os DWBNNTs zig-zag e armchair. Entretanto, com a aplicação do campo, verificamos que a deformação das ligações B-N para ambos os DWBNNTs depende da direção do campo aplicado. Também calculamos a polarizabilidade α associada com a aplicação do campo elétrico em diferentes direções. Para os DWBNNTs puros, a direção do campo não muda os valores da polarizabilidade, sendo que este é um resultado esperado uma vez que os tubos são simétricos. Para os casos dos nanotubos dopados, tanto para os DWBNNTs zig-zag quanto para os DWBNNTs armchair, temos o seguinte: os valores de α mais elevados são alcançados quando o campo é aplicado de C_N para C_B.

Em relação às propriedades eletrônicas, foi visto que a substituição de átomos de B e de N por átomos de C introduz níveis de defeitos no gap de energia dessas estruturas, tanto acima como abaixo do nível de Fermi, que caracteriza uma impureza do tipo-*p* ou do tipo-*n*. Em resposta a aplicação do campo, verificamos uma redução do gap de energia para os tubos puros (≈ 0.8 eV para o zig-zag e ≈ 1.0 eV para o arranjo armchair). Essas reduções estão associadas ao efeito Stark. Para os sistemas dopados, verificamos que existe uma direção preferencial quando pensamos sobre a redução do gap: que é a direção paralela à direção de C_B para C_N. Além disso, em relação aos níveis de defeito isolados, observamos um aumento (redução) do gap entre eles e tais casos podem ser pensados como os casos de polarização reversa e direta da junção *p-n*. Finalmente, este comportamento de junção p-n dos DWBNNTs dopados com átomos de carbono, abre a possibilidade de aplicação dessas estruturas em nanoeletrônica.

Em seguida, estudamos a inserção de um nanofio de carbono (CNW) no interior de um nanotubo de carbono e de um nanotubo de BN, ambos zig-zag com vetor quiral (10.0). Por conveniência, chamamos tais sistemas de CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, respectivamente. Nós produzimos o achatamento dos nanotubos e verificamos o comportamento da estrutura atômica do nanofio a medida que o achatamento do nanotubo aumenta. A partir dos resultados obtidos, foi possível concluir que para ambos os CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, existe uma distancia crítica d_c (distância entre os planos paralelos dos nanotubos achatados (d)), com um valor de $\approx$ 3.60 Å, de tal forma que nós podemos resumir as nossas descobertas como: no caso de $d > d_c$, o nanofio de carbono não sofre nenhuma deformação; e no caso reverso ($d < d_c$), o nanofio de

carbono liga-se a parede do nanotubo e sofre deformações. O comportamento da sequência de ligações C-C dos nanofios inseridos nos nanotubos, varia conforme o acchatamento dos mesmos. Por exemplo, para η =0, os nanofios apresentam uma sequência de ligações do tipo poliino. No entanto, para η >0 a sequência de ligações varia de poliino para cumuleno e virse versa. É importante ressaltar que para η = 0.61, a formação de ligações entre os átomos de carbono do nanofio e os dos nanotubos achatados, introduz defeitos na parede dos nanotubos. Para os CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, temos a formação de um defeito do tipo (7-4-7) e (8-4-8), respectivamente.

Calculamos também, a energia envolvida na interação entre o tubo e o nanofio. Para o CNW@SWCNT, descobrimos que a energia envolvida na interação entre o tubo e o nanofio cresce gradativamente com o aumento do achatamento do nanotubo. Por outro lado, no caso do CNW@SWBNNT, é visto que a energia envolvida na interação entre o tubo e o nanofio cresce com o aumento do achatamento do nanotubo para $0.0 \leq \eta \leq 0.56$ e diminui para η=0.61, isto é, existe um comportamento anomalo para η= 0.61. Calculamos também, a força de deformação aplicada ao nanotubo necessária para produzir deformações no nanofio. Concluímos que para qualquer valor de η a força necessária para deformar o SWCNT do CNW@SWCNT é bem maior do que a necessária para deformar o SWBNNT do CNW@SWBNNT. Foi possível inferir, no caso do CNW@SWCNT, que o nanofio sofrerá deformações somente para $F_L \geq 33.8$ N/m. No caso reverso ($F_L < 33.8$ N/m), o nanofio não sofrerá deformações. Ademais, no caso do CNW@SWBNNT o nanofio sofrerá deformações somente para $F_L \geq 27.4$ N/m.

Em relação as propriedades eletrônicas, fizemos uma análise das estruturas de bandas de energia, da LDOS e da PDOS. Verificamos que a inserção do nanofio de carbono nos SWCNT e SWBNNT para formação dos CNW@SWCNT e CNW@SWBNNT, reduz significativamente o gap de energia de 0.74 e 3.97 para 0.0 e 0.83 eV, respectivamente. Por outro lado, foi possível ver que com o aumento da taxa de achatamento do nanotubo, os CNW@SWCNTs e CNW@SWBNNTs mostram diferentes tendências de mudanças de E_g. No caso dos CNW@SWCNTs, o aumento do achatamento do SWCNT não altera significativamente o valor de E_g, e o CNW@SWCNT apresenta um comportamento metálico para todos os valores de η. No caso dos CNW@SWBNNTs, o achatamento induz modificações significativas de E_g. Além disso, observamos a formação de pontos de Dirac para algumas taxas de achatamento dos nanotubos. Com relação a densidade projetada de estados (PDOS) associada aos átomos de B, C, e N do CNW@SWBNNT para alguns valores de η selecionados, foi possível ver que a maior contribuição para os estados eletrônicos na região do gap de energia, em torno do nível de Fermi, está associada aos átomos de carbono, com pequena contribuição dos átomos de boro e nitrogênio.

Por último, nós realizamos um estudo da adsorção de átomos de hidrogênio (hidrogenação) sobre a superfície de um nanotubo de parede dupla de nitreto de boro (DWBNNTs) e um nanotubo

híbrido de nitreto de boro e carbono (DW$(BN)_xC_y$NTs). Os átomos de hidrogênio foram adsorvidos apenas na superfície externa das paredes dos nanotubos. Isto significa que os átomos de H podem ser adsorvidos em três locais diferentes: (a) sobre a superfície externa do tubo externo, (b) sobre a superfície externa do tubo interno, isto é, localizado entre as paredes dos nanotubos de parede dupla e (c) sobre ambas as superfícies, ou seja, sobre a superfície externa do tubo externo e sobre a superfície externa do tubo interno. Assim, consideramos os seguintes casos: (i) coberturas de 2H, 4H, 8H, 12H e 16H na parede interna, (ii) coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H na parede externa e (iii) coberturas de 2H, 4H, 8H, 16H e 32H em ambas as paredes.

Curiosamente, verificamos que em todas as coberturas de hidrogênio consideradas uma forte deformação ocorre nos locais de hidrogênio fazendo a secção transversal dos nanotubos se transformar em diferentes formas poligonais: meio-elipsoidal, elipsoidal, retangular, hexagonal e octaedral, para 2H, 4H, 8H, 12H e 16H, respectivamente. Como uma característica particularmente atraente dos DWBNNTs e DWBNCNTs hidrogenados, percebe-se que para coberturas $\geq$ 16H apenas na parede externa, alguns átomos de hidrogênio se dessorveram da parede formando moléculas de H_2 isoladas, sem orientação preferencial, que interagem com a parede do nanotubo através de forças de Van der Waals, em uma distância de $\approx$ 2,80 Å. Em contrapartida, esse comportamento não é visto para a cobertura apenas na parede interna, onde os efeitos de curvatura são maiores.

Realizamos a análise da estabilidade estrutural através do calculo da energia de adsorção, deformação e interação. Concluimos, que a adsorção de átomos de hidrogênio em DWBNCNTs é mais favorável do que em DWBNNTs. A presença da parede de carbono é responsável pela maior estabilidade dos DWBNCTs. Por outro lado, as energias de deformação dos dois tipos de nanotubos de parede dupla estudados crescem linearmente com o aumento da cobertura de hidrogênio de acordo com a relação E_d= bn_H. Com relação as energias de interação entre as paredes, descobrimos que a interação entre paredes no DWBCNNT é menor que no DWBNNT, com uma diferença de -0.61 eV a favor do DWBCNNT.

Adicionalmente, determinamos os ângulos de ligação $\theta_{\mathbf{B\text{-}[N\text{-}H]}}$, $\theta_{\mathbf{N\text{-}[B\text{-}H]}}$ e $\theta_{\mathbf{C\text{-}[C\text{-}H]}}$, em todas as coberturas de hidrogênio investigadas. De um modo geral, com a adsorção dos átomos de hidrogênio, os orbitais sp^2 dos átomos de C, B ou N são distorcidos para configuração sp^3.

Ademais, concluímos que é possível controlar o gap de energia dos nanotubos através da cobertura de hidrogênio.

Este estudo revelou que a dopagem com átomos de carbono, aplicação de campos elétricos externos, achatamento da secção transversal, encapsulamento de um nanofio de carbono ou adsorção de átomos de hidrogênio (hidrogenação) são mecanismos que alteram as propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos de carbono, de BN e de híbridos $B_xC_yN_z$. No entanto, esperamos que o presente estudo sirva de guia para posteriores trabalhos nessa área.

APÊNDICE A

Junção *p-n*

Os semicondutores a T = 0 °K, são caracterizados por uma banda de valência cheia e uma banda de condução vazia, separadas por uma faixa de energia proibida chamada *gap* (E_g). Geralmente são considerados semicondutores os materiais que possuem *gap* de energia ente 0 e 2 eV. Os isolantes são semicondutores que possuem um largo *gap* de energia ($E_g > 2$ eV). Todavia, os metais possuem $E_g = 0$ e os elétrons podem passar livrimente da banda de valência para a banda de condução.

Os semicondutores puros são chamados de intrínsecos e têm a condução fortemente dependente da temperatura. Quando um elétron passa da banda de valência para a banda de condução, por excitação térmica ou absorção de um fóton, há a criação de um buraco na banda de valência e tanto elétrons (na banda de condução) como buracos (na banda de valência) contribuem para a condução de corrente elétrica. Num semicondutor puro, intrínseco, elétrons e buracos são sempre criados aos pares. A existência dos elétrons e os buracos (os chamados portadores de cargas), é uma das características mais fundamentais dos semicondutores. Esta característica, juntamente com o fato de se poder controlar facilmente a concentração desses dois tipos de portadores através de meios externos, constitui a base do funcionamento de dispositivos semicondutores.

Pode-se adicionar impurezas (átomos diferentes aos do cristal puro) para alterar as propriedades eletrônicas dos semicondutores, melhorando a peformance condutora dos mesmos. Através de dopagem com impurezas é possível fazer com que o número de elétrons seja muito maior que o número de buracos e vice-versa. Estes são ditos semicondutores dopados ou extrínsecos. Os semicondutores extrínsecos que apresentam elétrons em excesso são denominados semicondutores do tipo-n, enquanto os com uma maior concentração de buracos são denominados semicondutores do tipo p. Nos semicondutores extrínsecos a condutividade varia pouco com a temperatura. É a concentração de portadores que vai determinar a sua condutividade. A Figura A.1 (a) e (b), traz um esboço de como seria a estrutura de bandas dos dois tipos de semicondutores extrinsecos. Definimos E_g, como a diferênca de energia entre o topo da banda de valência (VB_T) e o fundo da banda de condução (CB_B); a diferenca de energia entre o estado de defeito desocupado mais baixo e VB_T como E_a (Energia de absorção) e aquela entre o maior estado de defeito ocupado e CB_B como E_d (Energia de doação). As energias E_a e E_n correspondem aos *gaps* de energia nos semicondutores do tipo-p e tipo-n, respectivamente.

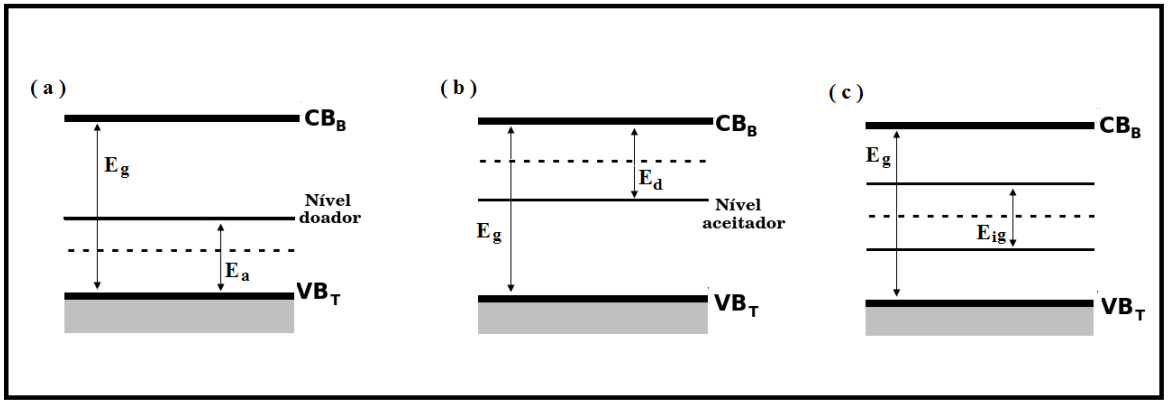


Figura A.1 Modelo para as estruturas de bandas de energia; (a) semicondutor do tipo-*p*, (b) semicondutor do tipo-*n* e (c) uma junção *p-n*. A linha pontilhada corresponde ao nível de Fermi

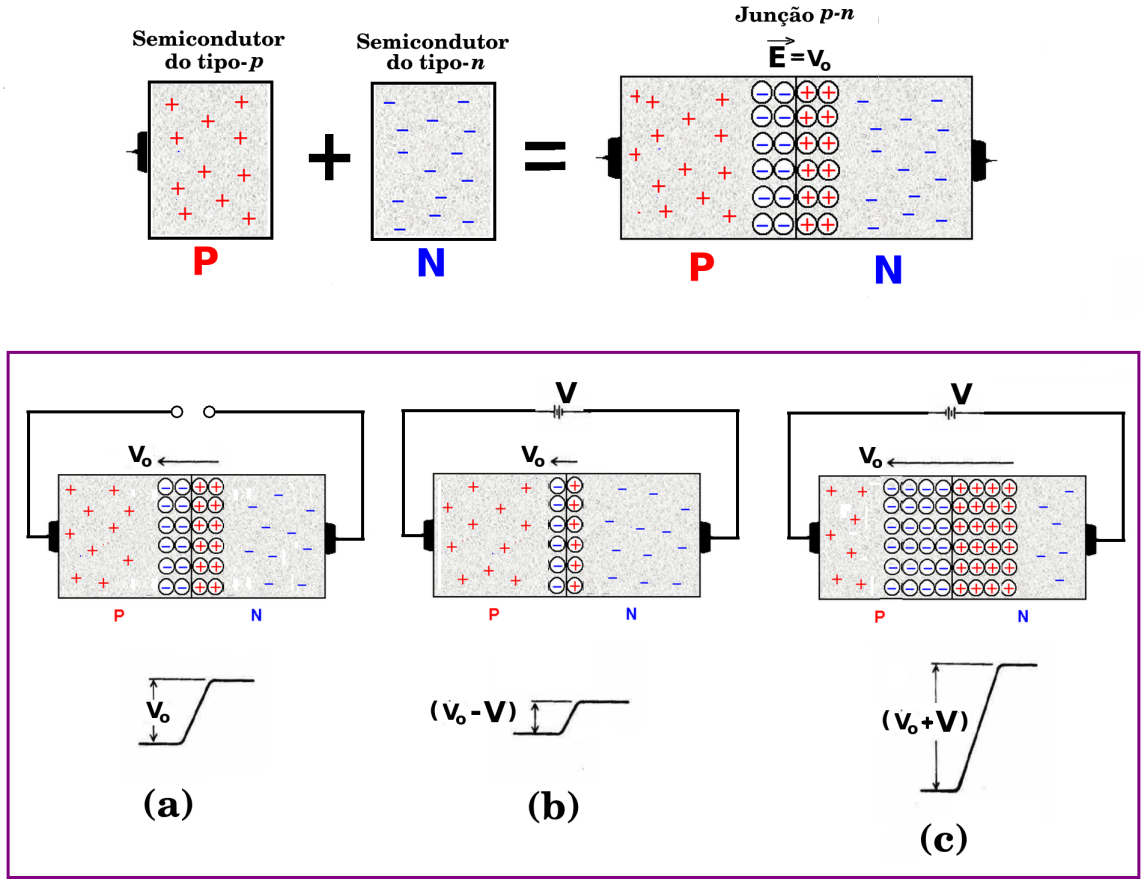


Figura A.2 Acima do quadro nós temos um esquema que ilustra a formação de uma junção *p-n*. No quadro abaixo temos o efeito da tensão externa na espessura da região de carga espacial e na altura da barreira de potencial da junção *p-n*: (a) situação em equilíbrio; (b) polarização direta; (c) polarização reversa.

Quando um semicondutor tipo-p e um do tipo-n são postos em contato, forma-se uma junção p-n. Nesse sentido, quando juntamos os semicondutores para formar a junção p-n, ocorre a difusão de elétrons do lado p para o lado n e a difusão de buracos no sentido oposto, produzindo duas camadas de cargas (ver Figura A.2). Tais camadas de cargas criam um campo elétrico $\overrightarrow{E}$ dirigido do lado n para o lado p que se opõe à continuação do movimento de cargas causado pela difusão. Este campo elétrico criado nesta região corresponde a uma diferença de potencial V_o entre o lado n e o lado p, também chamado barreira de potencial. A barreira de potencial tende a impedir a passagem de portadores majoritários do lado p (buracos) para o lado n e de portadores majoritários do lado n (elétrons) para o lado p. A barreira de potencial é alterada quando se aplica uma diferença de potencial à junção p-n. Se a aplicação for no sentido de aumentar ainda mais a barreira de potencial (sentido reverso) não haverá corrente elétrica no circuito. No caso reverso, se a diferença de potencial for aplicada de forma a cancelar a barreira de potencial (sentido direto) da junção, haverá redução da barreira de potencial, favorecendo a passagem de corrente elétrica. Tais casos são chamados de polarização direta e reversa da junção p-n.

Os diodos semicondutores são feitos de junções p-n, os quais permitem que a corrente elétrica circule num unico sentido. Esse fenômeno da condutividade em um só sentido é aproveitado como um chaveamento da corrente elétrica para a retificação de sinais senoidais, portanto, este é o efeito tão usado na eletrônica, pois permite que a corrente flua entre seus terminais apenas numa direção. Esta propriedade é utilizada em grande número de circuitos eletrônicos e nos retificadores. Os diodos são projetados para assumir diferentes características: diodos retificadores são capazes de conduzir altas correntes elétricas em baixa frequência, diodos de sinal caracterizam-se por retificar sinais de alta frequência, diodos de chaveamento são indicados na condução de altas correntes em circuitos chaveados. Dependendo das características dos materiais e dopagem dos semicondutores há uma gama de dispositivos eletrônicos variantes do diodo.

Referências Bibliográficas

[1] M. Mahan. Química; um curso universitário. *Editora Edgard Blucher LTDA*, 1987.

[2] J. B. Russell; Química Geral. *Editora McGraw Hill Ltda*. São Paulo, 1981.

[3] F. Santos, Z. Coura, O. Dantas and M. Barone; Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica. *Editora Livraria da Física*, 2003.

[4] H. Kroto, J. Heath, R. Brien, R. Curl and R. Smalley; C_{60}: Buckminsterfullerene. *Journal of Physics: Condesed Matter*, **318**, 162 (1985).

[5] B. Rodrigo and H. Chacham; Nanotubos e a nova era do carbono. *Revista Ciência Hoje* **33**, 20 (2003).

[6] S. V. Golod, V. Y. Prinz, V. I. Mashanov and A. K. Gutakovsky; Fabrication of conducting GeSi/Si micro-and nanotubes and helical microcoils. *Semiconductor Science and Technology*, **16**, 181 (2001).

[7] J. F. Nierengarten; *Fullerenes and Other Carbon-Rich Nanostructures* (Springer Berlin, 2014).

[8] J. L. Richard, *et al.* Synthesis of Linear Acetylenic Carbon: The "sp"Carbon Allotrope, *Science* **267**, 362 (1995).

[9] A. W. Chalifoux and R. R. Tykwinski; Carbyne as a cluster nanoallotropic form of carbon. *Nature chemistry* **2**, 967 (2010).

[10] M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu and B. I. Yakobson; Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope. *ACS nano* **7**, 10075 (2013).

[11] M. J. Rice, S. R. Phillpot, A. R. Bishop and D. K. Campbell; Solitons, polarons, and phonons in the infinite polyyne chain. *Phys. Rev. B* **34**, 4139 (1986).

[12] A. K. Nair, S. W. Cranford and M. J. Buehler; The minimal nanowire: Mechanical properties of carbyne. *Europhysics Letters* **95**, 16002 (2011).

[13] V. Derycke, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin and J. Gautier; Carbon Atomic Chain Formation on the β-SiC(100) Surface by Controlled sp→ sp^3 Transformation. *Phys. Rev. Lett*. **81**, 5868 (1998).

[14] T. D. Yuzvinsky, W. Mickelson, S. Aloni, G. E. Begtrup, A. Kis and A. Zettl; Shrinking a Carbon Nanotube. *Nano Lett*. **6**, 2718 (2006).

[15] H. E. Troiani, M. Miki-Yoshida, G. A. Camacho-Bragado, M. A. L. Marques, A. Rubio, J. A. Ascencio, and M. Jose-Yacaman; Direct Observation of the Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Junctions at the Atomic Level. *Nano Lett*. **3**, 751 (2003).

[16] J. R. Heath, Q. Zhang, S. C. O'Brien, R. F. Curl, H. W. Kroto and R. E. Smalley; The formation of long carbon chain molecules during laser vaporization of graphite. *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 359 (1987).

[17] C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga and S. Iijima; Deriving Carbon Atomic Chains from Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 205501 (2009).

[18] Andre Geim and Konstantin Novoselov; Nobel de Física vai para estudo do grafeno, material semicondutor. http://g1.globo.com/ciencia-e-saude/noticia/2010/10/nobel-de-fisica-vai-para-andre-geim-e-konstantin-novoselov.html.

[19] Fuchs, Jean-Noel, and Mark Oliver Goerbig; Introduction to the physical properties of graphene *Lecture Notes* (2008).

[20] S. Iijima; Helitical microtubes of graphitic carbon. *Nature* 354, 56 (1991).

[21] S. Iijima and I. Toshinari; Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603 (1993).

[22] H. Terrones and M. Terrones; Curved nanostructured materials. *New Journal of Physics* **5**, (2003).

[23] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones and Y. Ando; Smallest Carbon Nanotube Is 3 Å in Diameter. *Physical Review Letters*, **92**, 125502 (2004).

[24] T. Guo, M. D. Diener, Y. Chai, M. J. Alford, R. E. Haufler, S. M. Mcclure, T. Ohno, J. H. Weaver, G. E. Scuseria, R. E. Smalley; Uranium Stabilization of C28: A Tetravalent Fullerene; *Science*, **257**, 1661 (1992).

[25] M. Meyyappan; Carbon nanotubes: science and applications. *CRC Press LLC*, 289 (2005).

[26] T. Uchino, K. N. Bourdakos, C. H. Groot, P. Ashburn, M. E. Kiziroglou, G. D. Dilliway, C. D. Smith; Metal catalyst-free low-temperature carbon nanotube growth on SiGe islands. *Applied Physics Letters*, **86**, 233110 (2005).

[27] D. Bethune, H. Kiang, M. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez and R. Beyers; Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605 (1993).

[28] Solange Binotto Filho, Antônio Gomes de Souza and Fagan; Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quim. Nova* **30**, 1965 (2007).

[29] Hongjie Dai; *Carbon nanotubes: opportunities and challenges.* Surface Science **500**, 218 (2002).

[30] E. Hernández , C. Goze, P. Bernier and A. Rubio; Elastic Properties of C and $B_xC_yN_z$ Composite Nanotubes. *Physical Review Letters* 80, 4502 (1998).

[31] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. Avouris; Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications. *Springer* ISBN 3540410864, (2001).

[32] M. Meyyappan; Carbon Nanotubes: Science and Applications. CRC Press, ISBN 0203494938, (2004).

[33] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus; 'Buckypaper' from coaxial nanotubes. *Nature* **433**, 476 (2005).

[34] C. Charlier and P. Michenaud; Energetics of Multilayered Carbon Tubules. *Physical Review Latters* **70**, 1858 (1993).

[35] S. D. Liang. Small crystal approach for the electronic properties of double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B* **11**, 352 (2004).

[36] S. Okada and A. Oshiyama; Electronic structures of semiconducting double-walled carbon nanotubes: Important effect of interlay interaction. *Chemical Physics Letters*, v. 414, p. 429-433, 2005.

[37] Shen C. , Brozena A. H., Wang Y.; Double-walled carbon nanotubes: Challenges and opportunities. *Nanoscale* **3**, 503 (2010).

[38] R. Batra and A. Sears; Continuum models of multi-walled carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures* **44**, 7577 (2007).

[39] M. Zhang, Y. Bando, and K. Wada; Sol-gel template preparation of TiO_2 nanotubes and nanorods. *Journal of Materials Science Letters* **10**, 167 (2004).

[40] J. Y. Li, X. L. Chen, Z. Y. Qiao, H. Li, And Y. G. Cao; Synthesis of GaN nanotubes. *Journal of Materials Science Letters* **20**, 1987 (2004).

[41] M. Zhao, Y. Xia, D. Zhang, and L. Mei; Stability and electronic of AlN nanotubes. *Physical Review B* **68**, (2003).

[42] R. Arenal, X. Blase and A. Loiseau; Recent advancements in boron nitride nanotubes. *Adv. Phys.* **59**, 101 (2010).

[43] S. Azevedo, R. Paiva, and J. R. Kaschny; Stability and electronic structure of $B_xC_yN_z$ nanotubes. *Journal of Physics: Condesed Matter* **18**, 10871 (2006).

[44] D. Golberg and Y. Bando. B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures. *Applied Physics Letters* **79**, 415 (2001).

[45] L. Y. Chen, L. Y. Gu, L. Shi, Z. H. Yang, J. H. Ma, Y. T. Qian; A room-temperature approach to boron nitride hollow spheres. *Solid State Communications* **130**, 537 (2004).

[46] Y. Legodec, D. Martinez-Garcia, V. Solozhenko, M. Mezouar, G. Syfosse, J. Besson; Compression and thermal expansion of rhombohedra boron nitride at high pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **61**, 1935 (2000).

[47] Wills, R. R; Wurtzitic Boron Nitride. *A Review*. International Journal of High Technology Ceramic **1**, 139 (1985).

[48] http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010160020827 *Dureza de novo material se aproxima do diamante.*

[49] L. Gao and J. Li; Preparation of Nanoestructured Hexagonal Boron Nitride Powder. *Journal of the American Ceramic Society* **86**, 1982 (2003).

[50] D. Golberg, Y. Bando, O. Stephan, And K. Kurashima; Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. *Applied Physics Letters* **73**, 2441 (1998).

[51] T. Oku, M. Kuno, H. Kitahara; Formation, atomic structures and properties of boron nitride and carbon nanocage fullerene materials. *International Journal of Inorganic Materials* **3**, 597 (2001).

[52] http://science-wired.blogspot.com/2010/03/individual-light-atoms-such-as-carbon.html *Individual Light Atoms, Such as Carbon and Oxygen, Identified With New Microscope.*

[53] D. Golberg, W. Han, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima and T. Sato; Fine structure of boron nitride nanotubes produced from carbon nanotubes by a substitution reaction. *Journal of Applied Physics* **86**, 2364, (1999).

[54] G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie and A. Zettl; Boron Nitride Nanotubes. *Science*, v. 269 p. 966-967, 1995.

[55] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato; Ropes of BN multi-walled nanotubes. *Solid State Communications* **116**, 1 (2000).

[56] G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, and A. Zettl; Boron Nitride Nanotubes. *Science* **269**, 966 (1995).

[57] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug and H. Pascard; Boron Nitride Nanotubes with Reduced Numbers of Layers Synthesized by Arc Discharge. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4737 (1996).

[58] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, And C. Zni; Boron nitride nanotubes. *Advanced Materials* **19**, 2413 (2007).

[59] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato; MoO_3-promoted synthesis of multi-walled BN nanotubes from C nanotube templates. *Chemical Physics Letters* **323**, 185 (2000).

[60] D. Golberg, Y. Bando, K. Kurashima and T. Sato; Unique morphologies of boron nitride nanotubes. *Physics Letters* **323**, 185 (2000).

[61] G. Chopra A. Zettl; Measurement of the elastic modulus of a multi-wall boron nitride nanotube. *Solid State Communications.* **105**, p. 297-300, 1998.

[62] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang and C. Zhi; Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets. *International Center for Materials Nanoarchitectonics*, 3050044.

[63] R. Q. Wu, L. Liu, G. W. Peng and Y. P. Feng; *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122510 (2005).

[64] F. Li, Z. Zhu, X. Yao, G. Lu, M. Zhao, Y. Xia and Y. *Chen, Appl. Phys. Lett.*, **92**, 102515 (2008).

[65] G. Ciofani, V. Raffa, J. Yu, Y. Chen, Y. Obata, S. Takeoka, A. Menciassi and A. Cuschieri, Curr. *Nanosci.*, **5**, 33 (2009).

[66] M. Terrones, J. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, F. López-Urías, E. Muñoz-Sandoval, J. Velázquez-Salazar, H. Terrones, Y. Bando and D. Golberg; Pure and doped boron nitride nanotubes. *Materials Today* **10**, 30 (2007).

[67] S. Okada, S. Saito and Atsushi Oshiyama; Interwall interaction and electronic structure of double-walled BN nanotubes. *Phys. Rev. B*, **65**, 165 (2002).

[68] Seung-Hoon Jhia, David J. Roundya, Steven G. Louiea and Marvin L. Cohena; Formation and electronic properties of double-walled boron nitride nanotubes. *Solid State Communications* **134**, 397 (2005).

[69] G. G. Fuentes, Ewa Borowiak-Palen, T. Pichler, X. Liu, A. Graff, G. Behr, R. J. Kalenczuk and M. Knupfer; Electronic structure of multiwall boron nitride nanotubes. *Physical Review B* **67**, 035 (2003).

[70] D. Golberg, M. Mitome, Y. Bando, C. C. Tang and C. Y. Zhi; Multi-walled boron nitride nanotubes composed of diverse cross-section and helix type shells. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **88**, 347 (2007).

[71] Yap, Yoke Khin; B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures, *Springer*, ISBN 9781441900869, (2009).

[72] O. Stephan, P. M. Ajaya, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin; Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen. *Science* **266**, 1683 (1994).

[73] Z. Weng-Sieh; K. Cherrey, N. G. Chopra, X. Blase, Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, R. Gronsky; Synthesis of BxCyNz nanotubes. *Physical Review B* **51**, 11229 (1995).

[74] P. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle; B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters* **260**, 465 (1996).

[75] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and F. Willaime; Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. *Science* **278**, 653 (1997).

[76] F. Piazza, J. E. Nocua, A. Hidalgo, J. de Jesús, R. Velázquez, B. L. Weiss, G. Morell; Formation of boron carbonitride nanotubes from in situ grown carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials* **14**, 965 (2005).

[77] Y. Zhang, H. Gu, K. Suenaga and S. Iijima; Heterogeneous growth of B-C-N nanotu- bes by laser ablation. *Chemical Physics Letters* **279**, 264 (1997).

[78] K. Kalyan, D. Jagadeesan, M. Upadhyay-Kahaly, U.V. Waghmare, S. K. Pati, M. Eswaramoorthy, C. N. R. Rao; Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. *J. Mater. Chem.* **18**, 83 (2008).

[79] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and F. Willaime; Synthesis of Nanoparticles and Nanotubes with Well-Separated Layers of Boron Nitride and Carbon. *Science* **278**, (1997).

[80] H. Pan, Y. P. Feng and J. Lin; Boron nitride and carbon double-wall hetero-nanotubes: first-principles calculation of electronic properties. *Nanotechnology* **19**, 095707 (2008).

[81] Hui Pan, Yuan Ping Feng and Jianyi Li;. Boron nitride and carbon double-wall hetero-nanotubes: first-principles calculation of electronic properties. *Nanotechnology* **19**, 2008.

[82] Nature Publishing Group; Top five in Physics. *Nature*, **441**, 265 (2006).

[83] Antônio Gomes de Souza Filho e Solange Binotto Fagan; Funcionalização de nanotubos de carbono *Quim. Nova*, **30**, 1695 (2007).

[84] Robert Martin Eisberg; Fundamentos de Física Moderna. Editora Guanabara DOIS S. A. Rio de Janeiro, 1979.

[85] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio, and Sylvio Canuto; Teoria Quântica de Moléculas e sólidos. Sumulação computacional. Editora Livraria da Física. São Paulo, 2004.

[86] N. H. Morgon and R. Custodio; Teoria do funcional da densidade. *Química Nova* **18**, 44 (1995).

[87] W. Kohn and L. J. Sham; Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **140**, 1133 (1965).

[88] W. Kohn and P. Hohenberg; Inhomogeneous electron gas. *Physical Review* **136**, 864 (1964).

[89] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang; Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Latter* **43**, 1494 (1979).

[90] G. P. Kerker; Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal of Physics C. Solid State Physics* **13**, 189 (1980).

[91] SIESTA web page. http://departments.icmab.es/leem/siesta/

[92] Leonard Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Physical review Letters* **48**, 1425 (1982).

[93] Mike Tooley; Circuitos Eletronicos Fundamentos E Aplicações. Elsevier, editora LTDA, 2008.

[94] Adel S. Sedra, Kenneth C. Smith; Microeletrônica. Editora Pearson.

[95] S. Tans, M. Verschueren and C. Dekker; Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**, 49 (1998).

[96] Martel, R. Et Al; Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett* **73**, 2447 (1998).

[97] J. U. Lee, P. P. Gipp and C. M. Heller; Carbon nanotube p-n junction diodes. *Applied Physics Letters* **85**, (2004).

[98] Novo método para produzir transistor de nanotubo de carbono. http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010110031002.

[99] D. R. Gonçalves, S. Azevedo, F. Moraes and M. Machado; Energetic stability of boron nitride nanostructures doped with one carbon atom. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2009.

[100] D. R. Gonçalves, S. Azevedo, F. Moraes and M. Machado; Electronic structure of boron nitride nanostructures doped with a carbon atom. *European Physical Journal B* **211**, (2009).

[101] K. H. Khoo, M. S. C. Mazzoni and Steven G. Louie; Tuning the electronic properties of boron nitride nanotubes with transverse electric fields: A giant dc Stark effect. *Physical Review B* **69**, (2004).

[102] Chun-Wei Chen, Ming-Hsien Lee and S. J. Clark; Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field. *Nanotechnology* **15**, 1837 (2004).

[103] S. Azevedo1, J. Kaschny, M. Caio and F. de Brito Mota; A theoretical investigation of defects in a boron nitride monolayer. *Nanotechnology* **18**, (2007).

[104] S. Azevedo1, J. Kaschny, M. Caio and F. de Brito Mota; Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *Eur. Phys. J. B* **67**, 519 (2009).

[105] L. Kleinman and D.M. Bylander; Electronic structure of defects in a boron nitride monolayer. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).

[106] Mauricio Terrones; Visualizing fullerene chemistry. *Nature chemistry* **1**, 82 (2010).

[107] L. Guan, K. Suenaga, Z. Shi, G. Zhennan and S. Iijima; Direct Imaging of the Alkali Metal Site in K-Doped Fullerene Peapods. *Phys. Rev. Lett,* **94**, 045502 (2005).

[108] B. W. Smith, M. Monthioux, L. E. David; Carbon nanotube encapsulated fullerenes: a unique class of hybrid materials. *Chemical Physics Letters*, **31**, 315 (1999).

[109] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho and H. Dai; Extreme Oxygen Sensitivity of Electronic Properties of Carbon Nanotubes. *Science* **287**, 622 (2000).

[110] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl; Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors. *Science* **287**, 1801 (2000).

[111] J.Y. Raty, F. Gygi e G. Galli; Growth of carbon nanotubes on metal nanoparticles: a microscopic mechanism from ab initio molecular dynamics simulations. *Phy. Rev. Lett*. **95**, 096103 (2005).

[112] N. Koi, T. Oku and M. Nishijima; Fe nanowire encapsulated in boron nitride nanotubes. *Solid State Commun*. **136**, 342 (2005).

[113] Toshihiko *et al*; Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes. *Nature communications* **4**, 2162 (2013).

[114] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno and T. Suzuki; Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. *Phys. Rev. B* **90**, 187401 (2003).

[115] Z. Wang, Ke Xuezhi, Z. Zhiyuan, F. Zhang, M. Ruan and J. Yang; Carbon-atom chain formation in the core of nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**, R2472 (2000).

[116] Z. Zanolli, G. Onida and J. C. Charlier; Quantum Spin Transport in Carbon Chains, *ACS Nano* **4**, 5174 (2010).

[117] V. I. Artyukhov, M. Liu and B. I. Yakobson; Mechanically induced metal-insulator transition in carbyne, arXiv:1302.7250 (2013).

[118] K. H. Khoo, J. B. Neaton, Y. W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie; Negative Differential Resistance in Carbon Atomic Wire-Carbon Nanotube Junctions. *Nano Lett*. **8**, 2900 (2008).

[119] P. B. Sorokin, H. Lee, L. Y. Antipina, A. K. Singh and B. I. Yakobson; Calcium-Decorated Carbyne Networks as Hydrogen Storage Media. *Nano Lett*. **11**, 2660 (2011).

[120] S. A. Chesnokov, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and J. E. Fischer; Mechanical Energy Storage in Carbon Nanotube Springs. *Phys. Rev. Lett*, **82**, 343 (1999).

[121] P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham e B. R. A. Neves; Deformation Induced Semiconductor-Metal Transition in Single Wall Carbon Nanotubes Probed by Electric Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett*. **100**, 256804 (2008).

[122] S.C. Mazzon and H. Chacham; Bandgap closure of a flattened semiconductor carbon nanotube: A first-principles study. *Appl. Phys. Lett*. **76**, 1561 (2000).

[123] Y. Kinoshita, S. Hase, N. Ohno; Flattening-induced electronic changes in zigzag single- and multi-walled boron nitride nanotubes: A first-principles DFT study. *Phys. Rev. B* **80**, 125114 (2009).

[124] M. J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner; Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews* **110**, 132 (2009).

[125] Y. Yap; B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures (Springer, New York, 2009).

[126] Y. Yürüma, A. Taralpa, T. N. Veziroglub; Hydrogen storage by carbon materials. *Int. J. Hydrogen Energy*. **34**, 3784 (2009).

[127] S. H. Nam, S. H. Jeong, S. B. Lee, J. H. Boo; Investigation of Hydrogen Adsorption on Single Wall Carbon Nanotubes. *Phys. P*. **32**, 279 (2012).

[128] J. Li, L. Jing, X. Xuewen, X. Zhang, X. Yanming, J. Mi, Z. Mo, Y. Fan, L. Hu, X. Yang, J. Zhang, F. Meng, S. Yuan and C. Tang; Porous boron nitride with a high surface area: hydrogen storage and water treatment. *Nanotechnology* **24**, 155603 (2013).

[129] A. L. M. Reddy a, A. E. Tanur and G. C. Walker; Synthesis and hydrogen storage properties of different types of boron nitride nanostructures. *Inter. Jour. Hydr. Ener*. **35**, 4138 (2010).

[130] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari and G. D. Barber; Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Phys. Rev. B* **75**, 153401 (2007).

[131] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. K. Geim and K. S. Novoselov; Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane. *Science* **323**, 610 (2009).

[132] S. Azevedo and J.R. Kaschny; Hydrogenated BN monolayers: A first principles study. *Eur. Phys. J. B* **86** (2013).

[133] B. N. Khare1, M. Meyyappan1, J. Kralj, P. Wilhite, M. Sisay, H. Imanaka, J. Koehne and W. B. Charles; A glow-discharge approach for functionalization of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett*. **81**, 5237 (2002).

[134] G. P. Miller, J. Kintigh, E. Kim, P. F. Weck, S. Berber and D. Tomanek; Hydrogenation of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Polyamine Reagents: Combined Experimental and Theoretical Study. *J. Amer. Chem. Soc*. **130**, 2296, (2008).

[135] A. Nikitin, H. Ogasawara, D. Mann, R. Denecke, Z. Zhang, H. Dai, K. Cho, and A. Nilsson; Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes Through Formation of C-H Bonds. *Phys. Rev. Lett*. **95**, 225507 (2005).

[136] Q. Cao, S. Han, S. G. Tulevski, Y. Zhu, D. L. Darsen and H. Wilfried; Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics. *Nature Nanotecnol*. **8**, 180 (2013).

[137] F. H. Yang, A. J. Lachawiec, and R. T. Yang; Adsorption of spillover hydrogen atoms on single-wall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **110**, 6236 (2006).

[138] A. K. Kyung, S. Kwanyong and H. L. Young; Adsorption of Atomic Hydrogen on Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **109**, 8967 (2005).

[139] T. C. Dinadayalane, A. Kaczmarek, J. Lukaszewicz, and J. Leszczynski; Chemisorption of Hydrogen Atoms on the Sidewalls of Armchair Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **111**, 7376 (2007).

[140] A. D. Pablo, I. Federico and F. Ricardo; Hydrogenated double wall carbon nanotubes. *J. Chem. Phys.* **130**, 194704 (2009).

[141] R. Z. Ma, Y. Bando, H. W. Zhu, T. Sato, C. L. Xu, D. H. Wu; Catalyzed Collapse and Enhanced Hydrogen Storage of BN Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc*. **124**, 7672 (2002).

[142] C. C. Tang, Y. Bando, X. X. Ding, S. R. Qi, D. Golberg; Hydrogen Uptake in Boron Nitride Nanotubes at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc*. **124**, 14550 (2002).

[143] Lena K. Razvozov, R. Yusupov and O. Hod; Effects of Partial Hydrogenation on the Structure and Electronic Properties of Boron Nitride Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* (2013).

[144] Z. Zhou, J. Zhao, Z. Chen, G. Xueping, Y. Tianying, W. Bin and P. V. R. Schleyer. Comparative Study of Hydrogen Adsorption on Carbon and BN Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (2006).

Este volume foi tipografado em LaTeX na classe UEFSThesis-DFIS.