

Ramon Sampaio Ferreira

Estudo computacional do *cross-linking* entre cadeias lineares de carbono e nanotubos quando submetidos a altas pressões

Teresina - PI
20 de julho de 2018

Ramon Sampaio Ferreira

Estudo computacional do *cross-linking* entre cadeias lineares de carbono e nanotubos quando submetidos a altas pressões

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Acrísio Lins de Aguiar

Universidade Federal do Piauí - Departamento de Física

Teresina - PI
20 de julho de 2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Divisão de Processos Técnicos

F383e Ferreira, Ramon Sampaio.
 Estudo computacional do *cross-linking* entre cadeias lineares de carbono e nanotubos quando submetidos a altas pressões / Ramon Sampaio Ferreira. -- 2018.
 77 f.

 Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em Física, Teresina, 2018.
 “Orientação: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar.”

 1. Nanotubos de carbono. 2. Carbinas. 3. Poliinas. I. Título.

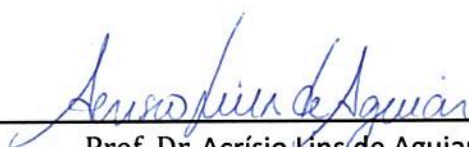
CDD 546.681

“Estudo computacional do cross-linking entre cadeias lineares de carbono e nanotubos quando submetidos a altas pressões”

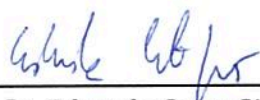
Ramon Sampaio Ferreira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza - CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:



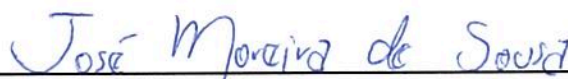
Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar (Orientador)



Prof. Dr. Eduardo Costa Girão/UFPI



Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho/UFPI



Prof. Dr. José Moreira de Sousa/UFPI

Aprovada em 20/07/2018

“I do not fear computers. I fear the lack of them.”

Isaac Asimov

Agradecimentos

Acima de tudo, gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Acrísio Lins, pelo apoio contínuo nessa jornada, por sua paciência, motivação, entusiasmo e conhecimento. Por causa de sua orientação fui capaz de desenvolver uma pesquisa científica e enfim conseguir concluir essa dissertação. Eu não poderia imaginar um melhor conselheiro e mentor para essa caminhada.

Agradeço aos demais professores da UFPI por todo o conhecimento passado e aos outros funcionários da instituição pelo seus trabalhos que tornaram possível minha formação e dos demais estudantes.

Agradeço aos meus companheiros da UFPI: Alexandre, Carlos, David, Fabrício, Gil, Maria, Mário e Lucas, pelas estimulantes discussões, pelas noites adentro em que trabalhávamos juntos antes de prazos finais e por toda diversão e alegria que tivemos nesses dois anos.

Agradeço a UFPI, ao CNPq e a CAPES pela formação, pesquisa, apoio financeiro e espaço físico.

Por fim, e não menos importante, agradeço a minha família, principalmente meus pais por tornarem possível minha vinda a esse mundo e na formação do meu caráter. Meu irmão por todo apoio, conselhos e amor incondicional. E aos demais familiares que fizeram, fazem e farão parte da minha vida.

Resumo

Nessa dissertação estudamos as propriedades mecânicas, vibracionais e eletrônicas de cadeias lineares de carbono (carbinas) confinadas em nanotubos de carbono (8, 0) e (5, 5) submetidos a *strain* uniaxial e pressão hidrostática. Para isso, foram utilizados cálculos *ab initio* implementados no código SIESTA, realizados via DFT (Teoria do Funcional da Densidade). Estudamos o efeito da deformação dos nanotubos sobre cadeias lineares de carbono de diversos comprimentos e observamos que com aumento dessa deformação, houve uma variação significativa nas ligações $C - C$ e $C \equiv C$ da cadeia devido à acentuada transferência de carga. Observamos que o comprimento das ligações triplas ($C \equiv C$) aumentou enquanto o comprimento das ligações simples ($C - C$) foi reduzido. Observou-se também que após uma certa deformação crítica, a cadeia deixa de ser linear (hibridização sp) e torna-se *zigzag* (hibridização sp^2) ligada ainda à parede do nanotubo. Também foi analisado o comportamento dos modos vibracionais da cadeia, e verificou-se que as frequências desses modos da molécula tendem a diminuir significativamente com o aumento da taxa de compressão. Então, mostramos que, de forma geral, se uma cadeia linear de carbono é confinada dentro de um nanotubo de carbono, devido à interação deste nanotubo com a cadeia, as ligações simples irão sofrer uma redução nos seus comprimentos e as ligações triplas um acréscimo em seus comprimentos. É possível observar ligações covalentes entre os átomos da cadeia e os átomos do nanotubo quando a taxa de deformação é relativamente alta. Além disso, notamos uma forte interação do nanotubo de carbono com a carbina, interação essa responsável por modificar substancialmente a estrutura eletrônica da carbina, diminuindo seu *gap* eletrônico à medida que o nanotubo de carbono é deformado. Realizamos também simulações com feixes de nanotubos submetidos à pressão hidrostática para validarmos nossa metodologia de *strain* empregada no nosso trabalho. Nossos resultados teóricos explicam qualitativamente recentes experimentos de espectroscopia Raman realizados em cadeias lineares no interior de MWCNTs submetidos à condições extremas de pressão, onde foi observado coeficientes de pressão negativos para os modos vibracionais das cadeias e uma evidência indireta de formação de ligação nanotubo-cadeia para nanotubos fortemente deformados.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, carbinas, poliinas, *bundles*, *strain* e altas pressões.

Abstract

In this dissertation we studied the mechanical, vibrational and electronic properties of linear carbon chains (carbynes) confined in carbon nanotubes (8,0) and (5,5) subjected to uniaxial strain and hydrostatic pressure. We performed ab initio calculations via DFT (Density Functional Theory) implemented in the SIESTA code. We studied the effect of nanotube deformation in these linear carbon chains and it was observed a significative change in $C - C$ and $C \equiv C$ bonds of the chain by increasing the deformation of the nanotube due to a charge transfer process. We observed that the length of triple $C \equiv C$ bonds increases while the length of the single $C - C$ bonds decreases as the deformation of the nanotubes increases. It was also observed that after a certain critical deformation, the chain is no longer linear (sp) and become zigzag (sp^2) and also linked to the inner surface of the nanotube. It was also analyzed the behavior of the vibrational modes of the chain, and we found that the frequencies of the vibrational modes decreases by increasing compression ratio. We show that if a carbon linear chain is confined inside a carbon nanotube, due to the interaction with the nanotube, the single bonds length will decrease and triple bonds length will increase. It is possible to predict covalent bonds between the chain and the carbon atoms of nanotube surface when the strain rate is relatively high. A strong interaction between the carbon nanotube and carbyne, wich is responsible for substantially change the carbyne electronic structure, wich reduces its gap as the carbon nanotube is deformed. We performed atomistic simulations by using bundles of nanotubes submitted to hydrostatic pressure, aiming to purpose validate the use of uniaxial strain methodology employed previosly. Our results can be used to explain recent high - pressure Raman experiments on carbon linear chains inside MWCNTs under extreme pressure conditions, where it was observed negative pressure slopes for carbon chains vibrational modes and an indirect evidence of nanotube-chain cross-linking.

Keywords: Carbon nanotubes, carbynes, polyynes, bundles, strain and high pressures.

Sumário

Sumário	vii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Tabelas	xiv
1 Introdução	1
2 O Carbono	3
2.1 Formas Alotrópicas do Carbono	5
2.2 O Nanotubo de Carbono	7
2.3 Cadeias Lineares de Carbono Sob Pressão	10
3 Nanotubos de Carbono Submetidos a Condições Extremas de Pressão	14
4 Metodologia	16
4.1 Introdução	16
4.2 Aproximação de Born - Oppenheimer	17
4.3 Teoria do Funcional da Densidade	19
4.3.1 Equações de Kohn - Sham	21
4.3.2 O Funcional de Troca e Correlação	22
4.3.3 Aproximação GGA	23
4.3.4 Teoria do Pseudopotencial	24
4.4 Vibrações Acopladas: Modos Normais de Vibração	25
4.5 Método da Matriz de Constante de Força	26
4.6 Implementação da Metodologia	28
4.6.1 Minimização de Energia	28

4.6.2	Cálculo Vibracional - Modos Normais Moleculares das Vibrações Moleculares	30
4.6.3	Cálculo de Estrutura Eletrônica	30
4.6.4	Cálculos de Feixes de $C_nH_2@SWCNT$	31
5	Sistemas Híbridos $C_nH_2@SWCNT$ Sob Deformação Uniaxial	32
5.1	Análise Estrutural e Transferência de Carga	32
5.2	Propriedades Vibracionais	42
5.3	Propriedades Eletrônicas	47
6	Feixes de $C_nH_2@SWCNT$ Sob Pressão Hidrostática	52
6.1	Análise Estrutural - Nanotubos de Carbono Puros	52
6.2	Análise Estrutural - Sistemas Híbridos $C_nH_2@SWCNT$	54
7	Conclusão e Perspectivas	60
	Trabalhos Publicados	62
A	Hibridização do Carbono	63
B	Sistema Massa-Mola Acoplado - Vibrações Moleculares	66
C	Injeção de Carga em Carbinas Isoladas	69
	Referências Bibliográficas	71

Lista de Figuras

2.1	Representação dos orbitais s e p e as suas respectivas hibridizações a) sp , b) sp^2 e c) sp^3	4
2.2	a) Estrutura cristalina do grafite na fase hexagonal. b) Estrutura cristalina do diamante. c) Representação de fulerenos C_{20} , C_{60} e C_{70} . d) Gráfico representando o número de átomos em cada <i>cluster</i> onde destaca-se a predominância de C_{60} . e) Estrutura do grafeno. - Adaptado de [5].	6
2.3	a) Imagens de MWCNTs observadas por Iijima através de um microscópio eletrônico de transmissão TEM e imagens de b) <i>bundles</i> de SWCNTs e partículas de cementita - Adaptado de [13, 14].	8
2.4	a) A projeção no plano do grafeno da célula unitária do nanotubo (6,3) é formada pela área do retângulo entre os vetores \vec{T} e \vec{C}_h . b) Exemplos de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades, i) nanotubo <i>armchair</i> (6,6), ii) nanotubo <i>zigzag</i> (7,0) e iii) nanotubo quiral (10,4).	9
2.5	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão TEM mostraram a formação e conseqüentemente a quebra de uma cadeia linear de carbono através da remoção de linhas de átomos de uma nanofita de carbono - Adaptado de [25].	11
2.6	Estrutura de banda para cumuleno infinito (<i>plot</i> esquerdo) e para poliina infinita (<i>plot</i> direito). Resultados obtidos via DFTB[30]	12
2.7	a) Imagem de STEM da amostra de $C_n@MWCNT$. b) Comportamento da frequência dos modos das cadeias em função do aumento da pressão durante o ciclo de compressão (símbolos cheios) e o ciclo de descompressão (símbolos vazios) - Adaptado de [32].	13
2.8	Algumas cadeias lineares de carbono utilizadas nas simulações realizadas nesse trabalho. As ligações com cores verdes representam as ligações triplas da cadeia. a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) $C_{14}H_2$. Cálculos <i>ab initio</i> sugerem que a distância média das ligações são: $C - H = 1,09 \text{ \AA}$, as ligações $C \equiv C = 1,24 \text{ \AA}$, e $C - C = 1,38 \text{ \AA}$ [33].	13

3.1	a) Estruturas e rotas propostas para evolução da seção transversal encontradas usando diversos estudos teóricos. i) À pressão ambiente, a seção transversal dos nanotubos permanece circular. ii) Com o aumento da pressão aplicada, os nanotubos de grande diâmetro tendem a se deformarem ficando a seção transversal na forma hexagonal quando arranjados em <i>bundles</i> . iii) Nanotubos de pequeno diâmetro tendem a sofrer uma transição circular-oval. iv) Finalmente, com o aumento considerável da pressão, os nanotubos tendem a colapsar numa estrutura do tipo <i>peanut</i> - Figura adaptada de [46]. b) Pressão de colapso de SWCNT em função do diâmetro calculados usando resultados de dinâmica molecular - Adaptado de [43].	15
4.1	Esquema de um ciclo autoconsistente para o cálculo do funcional da densidade. .	22
4.2	Representação da parte radial da função de onda e da pseudofunção de onda para o átomo de carbono e seu respectivo pseudopotencial, para $l = 0$ e $l = 1$. Onde AE wfn é a função de onda utilizando todos os elétrons e PS wfn é a pseudofunção de onda.	25
4.3	As posições de equilíbrio são representadas pelos círculos brancos (rede quadrada) enquanto os círculos pretos são as posições instantâneas dos átomos levemente deslocados do equilíbrio- Adaptado de [71].	27
4.4	Representação de como o <i>strain</i> foi aplicado, nos nanotubos de carbono de ambas as quiralidades (<i>zigzag</i> e <i>armchair</i>). Os átomos em vermelho são os átomos que foram fixados e deslocados da sua posição original.	29
5.1	Sistemas híbrido $C_6H_2@(8,0)$ simulados em diferentes níveis de <i>strain</i> uniaxial. a) $\epsilon_y = 0,0$, b) $\epsilon_y = 0,18$, c) $\epsilon_y = 0,27$, d) $\epsilon_y = 0,30$, e) $\epsilon_y = 0,34$. Uma visão lateral desses sistemas mostra o comportamento da carбина quando o nível de <i>strain</i> é de f) $\epsilon_y = 0,0$ e g) $\epsilon_y = 0,34$. Para melhorar a visualização, alguns átomos foram retirados e a coloração dos átomos da carбина foi alterada.	34
5.2	Sistemas híbrido $C_4H_2@(8,0)$ em regime de altos valores de deformação. a) $\epsilon_y = 0,34$, b) $\epsilon_y = 0,37$. O sistema híbrido $C_6H_2@(8,0)$ sob um <i>strain</i> de $\epsilon_y = 0,37$ é mostrado em c). <i>Plot</i> da densidade de carga para a estrutura $C_4H_2@(8,0)$ para valores de d) $\epsilon_y = 0,34$ e e) $\epsilon_y = 0,37$ e para a estrutura $C_6H_2@(8,0)$ com <i>strain</i> d) $\epsilon_y = 0,37$. Os valores máximos (regiões vermelhas) usados foram de $0,15e^-/\text{Å}^3$ para ambas estruturas híbridas. g) Visão lateral e h) frontal da estrutura $C_6H_2@(8,0)$ estável, após ser liberada depois de deformada com $\epsilon_y = 0,40$	35

5.3	Evolução no comprimento das ligações dos átomos de carbono das carbinas em função do <i>strain</i> uniaxial. a) $C_4H_2@(8,0)$, b) $C_6H_2@(8,0)$, c) $C_8H_2@(8,0)$ e d) $C_{10}H_2@(8,0)$	36
5.4	a) Carga de Mulliken transferida do nanotubo (8,0) para diferentes carbinas C_nH_2 em função do <i>strain</i> . Densidade de carga para o sistema $C_{12}H_2@(8,0)$ submetidos a diferentes valores de <i>strain</i> . b) $\epsilon_y = 0,00$, c) $\epsilon_y = 0,09$, d) $\epsilon_y = 0,18$ e e) $\epsilon_y = 0,27$. Os valores máximos (regiões vermelhas) usados para os <i>plots</i> foram de $0,10e^-/\text{Å}^3$	38
5.5	Sistemas híbridos $C_4H_2@(5,5)$ simulados em diferentes níveis de <i>strain</i> uniaxial. <i>Strain</i> a) $\epsilon_y = 0,0$, b) $\epsilon_y = 0,17$, c) $\epsilon_y = 0,26$, d) $\epsilon_y = 0,37$. Visão lateral dos sistemas em um <i>strain</i> de e) $\epsilon_y = 0,0$ e f) $\epsilon_y = 0,37$. Para uma melhor visualização alguns átomos foram retirados e a coloração dos átomos da carbina foi alterada. Sistemas híbridos $C_6H_2@(5,5)$ e $C_{14}H_2@(5,5)$ simulados em diferentes níveis de <i>strain</i> uniaxial. <i>Strain</i> g) $\epsilon_y = 0,317$, h) $\epsilon_y = 0,43$ e i) $\epsilon_y = 0,317$. . .	39
5.6	Representação do <i>overlapping</i> dos orbitais π para o sistema a) $C_nH_2@(8,0)$ e b) $C_nH_2@(5,5)$	40
5.7	Estrutura otimizada do sistema híbrido a) $C_4H_2@(5,5)$ e b) $C_6H_2@(5,5)$ após a liberação do <i>strain</i> e do <i>stress</i> residual nos átomos.	40
5.8	Evolução no comprimento das ligações dos átomos de carbono das carbinas em função do <i>strain</i> uniaxial. a) $C_4H_2@(5,5)$, b) $C_6H_2@(5,5)$, c) $C_{14}H_2@(5,5)$. . .	41
5.9	Transferência de carga dos nanotubos (5,5) e (8,0) para diferentes carbinas C_nH_2 em função do a) <i>strain</i> , em função da b) distância entre as paredes do nanotubo. As setas representam o limite da conformação linear das moléculas.	42
5.10	Modos vibracionais da carbina C_4H_2 com frequências em torno de 2000 cm^{-1} confinadas no nanotubo (8,0). a) Modo A_{1g} e modo A_{2u} e a b) relação da frequência de vibração da carbina pelo <i>strain</i> . Modos vibracionais da carbina C_6H_2 com frequências em torno de 2000 cm^{-1} . c) Modos A_{1g} e A_{2u} e a d) relação da frequência de vibração da carbina pelo <i>strain</i> . Usamos uma função parabólica para o ajuste dos dados.	43
5.11	Modos vibracionais das carbinas C_8H_2 e $C_{10}H_2$ com frequências em torno de 2000 cm^{-1} confinadas no nanotubo (8,0). a) e c) Modos A_{1g} e A_{2u} , b) e d) relação da frequência de vibração da carbina pelo <i>strain</i> . Usamos uma função parabólica para o ajuste dos dados.	45

5.12	a) Modos vibracionais simétricos e antissimétricos puros da carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo <i>armchair</i> (5, 5) em regime de baixo <i>strain</i> . b) Modos vibracionais simétricos e antissimétricos puros da carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo <i>armchair</i> (5, 5) após a liberação da pressão em regime de alto <i>strain</i> .	46
5.13	Modos vibracionais simétricos puros da carbina C_6H_2 confinada em um nanotubo <i>armchair</i> (5, 5). †Disposição da estrutura após a retirada do <i>strain</i> (no valor explicitado na figura) sobre os átomos, se estabilizando com essa conformidade..	46
5.14	PDOS sobre carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo a) (8, 0) e c) (5, 5) com suas respectivas estimativas de <i>gap</i> b) e d). PDOS sobre carbina $C_{14}H_2$ confinada em um nanotubo e) (8, 0) e g) (5, 5) com suas respectivas estimativas de <i>gap</i> f) e h).	48
5.15	a) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_4H_2@$ (8, 0) (preta). b) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_{14}H_2@$ (8, 0) (preta) em diferentes níveis de <i>strain</i> . c) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_4H_2@$ (5, 5) (preta). d) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_{14}H_2@$ (5, 5) (preta) em diferentes níveis de <i>strain</i> .	51
6.1	Gráfico $V \times p$ do feixe de nanotubos de carbono submetidos a altas pressões com seus respectivos valores do módulo de <i>bulk</i> são listados nas Figuras.	53
6.2	Feixes de nanotubos (8, 0) e (5, 5), respectivamente. Disposição dos mesmos após atingir a pressão de colapso, 17, 0 GPa para (8, 0) e 11, 87 GPa para o (5, 5).	54
6.3	Gráficos $V \times p$ do feixe de sistemas híbridos $C_nH_2@$ (8, 0) (preto) e um feixe de nanotubo (8, 0) (vermelho) submetidos a altas pressões. Os respectivos valores do módulo de <i>bulk</i> foram obtidos das curvas para a) $n = 4$ e b) $n = 6$. Representação dos sistemas híbridos $C_nH_2@$ (8, 0) quando submetidos a altas pressões. Na região entre 28, 0 GPa e 36 GPa, ambas as estruturas c) polimerizaram e as carbinas confinadas promoveram novas ligações com os nanotubos de carbono. Ambas as carbinas d) C_4H_2 e e) C_6H_2 adquiriram uma conformidade <i>zigzag</i> . Os átomos da carbina tiveram sua coloração modificada para facilitar a visualização.	57

- 6.4 Gráficos $V \times p$ do feixe de sistemas híbridos $C_nH_2@(5,5)$ (preto) e um feixe de nanotubo (5,5) (vermelho) submetidos a altas pressões. Os respectivos valores do módulo de *bulk* (B_1 e B_2) foram obtidos das curvas para a) $n = 4$ (B_1 e B_2 é o módulo de *bulk* antes da primeira e da segunda descontinuidade, respectivamente) e b) $n = 6$. Representação do sistema híbrido $C_4H_2@(5,5)$ quando submetidos a altas pressões. Na região entre 32,0 GPa e 35 GPa, as estruturas c) polimerizaram e as carbinas confinadas promoveram novas ligações com os nanotubos de carbono. Conforme previsto, as d) C_4H_2 adquiriram uma conformação *zigzag*. Os átomos da carbina tiveram sua coloração modificada para facilitar a visualização. 58
- 6.5 Evolução no comprimento das ligações dos átomos de carbono das carbinas em função da pressão aplicada. a) $C_4H_2@(8,0)$, b) $C_6H_2@(8,0)$, c) $C_4H_2@(5,5)$, d) $C_6H_2@(5,5)$ e e) o valor do *bond length alternation* (BLA) em função da pressão. 59
- B.1 Sistema três massas iguais conectadas por duas molas de constantes k . Este é um sistema de movimento acoplado em uma dimensão para modelar uma molécula triatômica linear. 66
- B.2 a) Modo vibracional da frequência ω_1 (assimétrico) b) Modo vibracional da frequência ω_2 (simétrico) 68
- C.1 Gráfico do comprimento das ligações da carbina em função da transferência de carga. a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 e d) $C_{10}H_2$ 69
- C.2 *Plot* do comportamento da estimativa do *gap* em função da transferência de carga. a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 e d) $C_{10}H_2$ 70

Lista de Tabelas

5.1	Taxas de variações dos sistemas híbridos $C_nH_2@SWCNT$	49
6.1	Feixes de nanotubos puros e estruturas híbridas com seus respectivos módulos de <i>bulk</i> , calculados pouco antes das transições estruturais.	56

Capítulo 1

Introdução

Se digitarmos a palavra *nano* na ferramenta de pesquisa *Google*, encontraremos aproximadamente 278.000.000 de resultados com esse verbete. Então, o que torna essa palavra tão importante que possui essa quantidade massiva de resultados? Bem, *nano* é um prefixo utilizado nas diversas áreas da ciência para se referir a um bilionésimo de algo, isto é, $1/1.000.000.000$ ou 10^{-9} . Em nosso caso particular, estamos interessados no que se trata de ciência e tecnologia, isto é, a nanociência/nanotecnologia. Nanociência pode ser entendida, de maneira simples, como a ciência que estuda átomos, moléculas e objetos com dimensões na escala do nanômetro ($10^{-9}m$). A nanociência engloba outros campos, como por exemplo a química, biologia, engenharia de materiais entre outras.

O conceito da nanociência foi abordado de forma pioneira em 1959, por Richard P. Feynman, laureado em 1965 com o Nobel de Física, em uma de suas célebres palestras, que explorou o universo da manipulação de átomos e a criação de minúsculos componentes invisíveis aos olhos dos humanos[1]. Nos tópicos finais de sua palestra, Feynman teoriza sobre a manipulação individual de átomos, onde ele cita que não possui receio nenhum em considerar que no futuro os cientistas poderiam manipular átomos da maneira que quisessem. Para alguns presentes ou leitores da época, essas afirmações podem ter passadas apenas de sandices, mas em 1989, Donald Eigler e Erhard Schweizer, dois físicos à serviço da IBM, conseguiram manipular 35 átomos de xenônio individualmente com o intuito de escrever o logotipo da empresa sobre uma superfície metálica[2]. Em 2013, a mesma empresa criou uma animação em *stop-motion* intitulada *A Boy and His Atom*, a qual foi criada através da manipulação de moléculas de monóxido de carbono. Infelizmente, Feynman não viveu o suficiente pra ver suas ideias tornando-se realidade. Isto mostra que ele era um visionário, estava além do seu tempo e estava correto ao proferir que não existiria nenhum limite teórico para se construir componentes cada vez menores através da manipulação de átomos.

Um dos marcos mais importantes para o desenvolvimento da nanociência, foi a criação do microscópio de varredura por tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscope*) em 1981 nos laboratórios da IBM em Zurique por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, onde estes foram laureados com o Nobel de 1986. Através desse microscópio, a visualização em escala nanométrica tornou-se possível. Com isso a área da nanociência passou a ser estudada em larga escala por pesquisadores e estudantes em diversas partes do mundo.

Então, no contexto da nanociência, esta dissertação tem como objetivo estudar e compreender teoricamente o comportamento de sistemas híbridos $C_nH_2@SWCNT$, isto é, cadeias lineares de carbono (saturadas em suas extremidades por átomos de hidrogênio) confinadas em nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT). Este trabalho está dividido da seguinte maneira: Capítulo 1, possui uma breve introdução sobre nosso trabalho. No Capítulo 2 fazemos uma breve explanação do carbono e de suas formas alotrópicas, com uma discussão mais elaborada sobre os nanotubos de carbono e as cadeias lineares de carbono. No Capítulo 3 tratamos dos nanotubos de carbono quando são submetidos à altas pressões. No Capítulo 4 inserimos a metodologia do trabalho, desde a fundamentação teórica da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) e toda a descrição computacional do código SIESTA. Nos dois capítulos seguintes (Capítulos 5 e 6) discutimos os resultados obtidos para esses sistemas híbridos. Finalizamos com Capítulo 7, expondo nossa conclusão e as perspectivas do trabalho.

Capítulo 2

O Carbono

O carbono é um elemento químico indispensável para que exista a vida que conhecemos, tanto na forma vegetal como na forma animal, além de ser o quarto elemento mais abundante no universo. A etimologia do seu nome vem do latim *carbo* que significa carvão. De símbolo **C**, número atômico $Z = 6$, massa atômica $12u$ e pertencente ao grupo 14 da tabela periódica, pode ser encontrado em várias formas alotrópicas na natureza (sendo as mais conhecidas grafite e diamante), dependendo da sua estrutura cristalina em nível molecular.

O carbono é um elemento único devido à quantidade de compostos químicos que ele pode formar (combinações com hidrogênio, oxigênio, entre outros elementos), que são a base biológica para a vida. No âmbito dos materiais, o carbono na forma de grafite e diamante possui inúmeras aplicações, incluindo a elaboração de materiais leves e resistentes[3].

No seu estado fundamental, o átomo de carbono possui seis elétrons, onde dois deles ocupam os orbitais $1s$ e $2s$ e os outros dois ocupam o orbital $2p$. A distribuição eletrônica é dada por $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Esse átomo possui quatro elétrons na camada de valência, como todos os outros átomos do seu grupo. Esses quatro elétrons da camada de valência estão preenchendo os orbitais $2s$ e $2p$, sendo estes que irão participar diretamente das ligações químicas, devido ao fato da energia de ligação com o núcleo ser bem mais fraca do que a dos elétrons mais próximos ao núcleo, isto é, os elétrons de caroço (orbital $1s$).

Era de se esperar que apenas para os elétrons do último orbital fossem permitido o compartilhamento, isto é, o orbital $2p$. Entretanto, o carbono pode fazer até quatro ligações covalentes. Para se entender como o átomo de carbono faz quatro ligações, devemos considerar o princípio de exclusão de Pauli e da Regra de Hund, onde podemos dizer que um dos elétrons do orbital $2s$ é deslocado para o orbital $2p$ (o carbono passa para um estado excitado), agora ficando com a seguinte distribuição eletrônica $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, podendo formar quatro ligações. Isso só é possível devido à pequena diferença de energia entre os orbitais $2s$ e $2p$, levando à hibridização,

que é a formação de orbitais eletrônicos híbridos. Neste caso, os orbitais s e p ao se unirem dão origem aos orbitais híbridos sp , sp^2 e sp^3 (ver Apêndice A). O exemplo citado anteriormente para justificar as quatro ligações do carbono é conhecido como hibridização sp^3 , presente por exemplo na molécula CH_4 , o metano (2.1(c)).

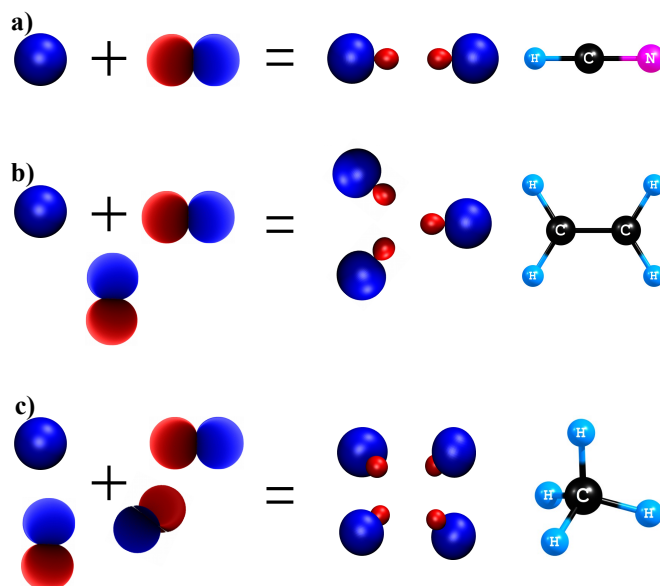


Fig. 2.1: Representação dos orbitais s e p e as suas respectivas hibridizações a) sp , b) sp^2 e c) sp^3

A hibridização sp ocorre quando os orbitais $2s$ e $2p_x$ se misturam. Esse tipo de hibridização aparece em estruturas atômicas lineares, como as carbinas ou a molécula do cianeto de hidrogênio da Figura 2.1(a). Os orbitais híbridos sp são mostrados na Figura 2.1(a).

A hibridização sp^2 acontece quando os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ se unem. Esses orbitais híbridos devem estar no mesmo plano e formando um ângulo de 120° entre si. Esse tipo de hibridização surge quando o carbono forma uma ligação π e três ligações σ (uma ligação dupla e duas ligações simples) (Figura 2.1(b)).

Da mesma forma como foi visto para as hibridizações anteriores, pode se concluir então que a hibridização do tipo sp^3 acontece quando os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ se unem. Esses orbitais formam ângulos de $109,5^\circ$ entre si e o átomo de carbono permanece no centro da estrutura. Esse tipo de hibridização é comum em estruturas nas quais o carbono realiza quatro ligações σ com mais quatro outros átomos (Figura 2.1(c)).

2.1 Formas Alotrópicas do Carbono

O grafite é uma das principais formas cristalinas do carbono mais abundante e também a mais estável. Seu arranjo é de forma planar e constituído por camadas de carbono sobrepostas. Em cada camada os átomos de carbono são arranjados em uma rede hexagonal ou *honeycomb lattice* formando o sistema chamado de grafeno. As interações entre as camadas são do tipo π e são fracas. A estabilidade do grafite é proporcionada pela interação de van der Waals, que permite manter essas camadas unidas mas com boa flexibilidade de cisalhamento.

O grafite é bastante comum na natureza, e por possuir excelentes propriedades físicas, é bastante utilizado na indústria, desde a fabricação de lápis, lubrificantes, cátodos de baterias alcalinas, elétrodos de lâmpadas entre outras. Seu arranjo cristalino está representado na Figura 2.2(a).

No diamante, cada átomo de carbono faz quatro ligações covalentes. É considerado um dos materiais mais resistente à compressão da natureza, possuindo um módulo de *bulk* em torno de 443 GPa, alguns estudos teóricos afirmam que possam existir materiais com mesmo módulo de *bulk* ou maior que o do diamante[4]. A estrutura cristalina é do tipo FCC (do inglês, *Face-Centered Cubic*), e do ponto de vista de condutividade o diamante é um excelente isolante elétrico. Fora o seu uso estético na indústria de confecção de jóias, ele também é usado em larga escala para a confecção de ferramentas de corte e de perfuração na indústria e no uso em laboratórios de pesquisas experimentais. Na Figura 2.2(b) podemos observar a representação da estrutura cristalina do diamante.

Em 1985, com o intuito de compreender como cadeias lineares de carbono eram formadas no espaço sideral, Kroto, Heath, Curl e Smalley fizeram experimentos com a evaporação do grafite através de irradiação via laser, produzindo assim, estruturas estáveis formadas por 60 átomos de carbono[5]. Eles então sugeriram que essas estruturas estáveis formadas por 60 átomos seriam icosaedros, contendo 60 vértices e 32 faces, onde essas faces seriam 12 pentágonos e 20 hexágonos.

Durante o experimento, eles observaram que o surgimento de estruturas com mais e menos de 60 átomos. Após um refinamento do método experimental, essas estruturas sumiam em decorrência de um maior surgimento do C_{60} (conhecido como *buckminsterfullerene*). Os resultados consistiam basicamente do aparecimento de C_{60} e C_{70} , sendo o primeiro mais abundante, conforme visto nas Figuras 2.2(c-d).

O grafite, como já foi dito, tem um arranjo formado por diversas superfícies planares onde os átomos são arranjados em forma hexagonal. Cada plano recebe o nome de grafeno. Apesar do grafite ser conhecido e estudado há muito tempo, apenas em 2004 foi possível isolar poucas camadas componentes do grafite. Essa descoberta foi realizada na Universidade de Manchester

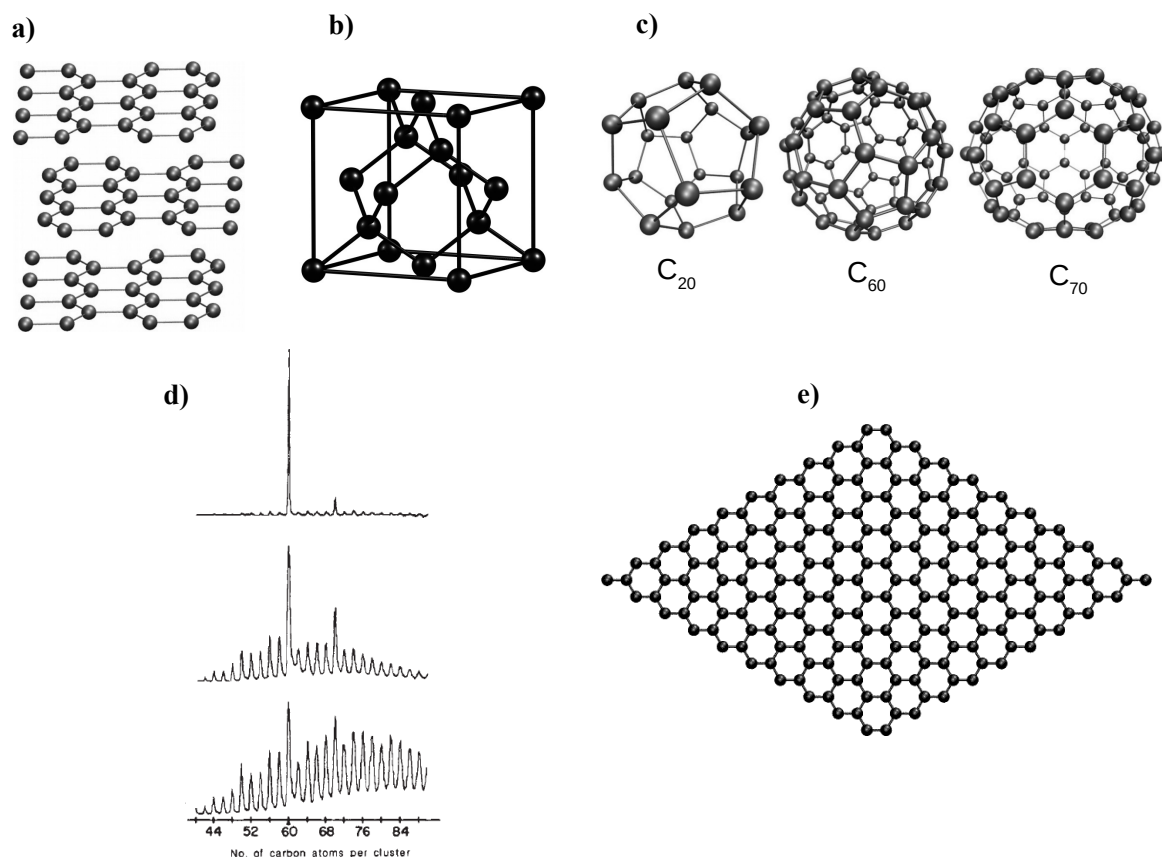


Fig. 2.2: a) Estrutura cristalina do grafite na fase hexagonal. b) Estrutura cristalina do diamante. c) Representação de fulerenos C_{20} , C_{60} e C_{70} . d) Gráfico representando o número de átomos em cada *cluster* onde destaca-se a predominância de C_{60} . e) Estrutura do grafeno. - Adaptado de [5].

por Novoselov, Geim e sua equipe[6], que foram laureados em 2010 com o Prêmio Nobel de Física, pelas “experiências inovadoras em relação ao material bidimensional grafeno”.

Esse material possui hibridização sp^2 onde cada átomo de carbono promove três ligações σ que são dispostas no plano. Essas ligações são constituídas pela hibridização sp^2 , onde o orbital p_z , perpendicular ao plano de grafeno, promove uma ligação π , de natureza mais fraca que a anterior. O que atrai a atenção de diversos físicos teóricos e experimentais para o estudo do grafeno são suas propriedades eletrônicas e mecânicas, como a constatação que o grafeno é um semicondutor de *gap* nulo, logo os portadores de cargas movem-se com altas velocidades e também existe a possibilidade de controle dos mesmo em uma temperatura ambiente[7–9].

Estudos recentes apontam o grafeno como um material que possui um futuro promissor para o auxílio do ser humano, como a conversão do CO_2 em combustível, a dessalinização da água,

sensores e a possibilidade do transporte de fármacos visando o tratamento do câncer[10–12]. Na Figura 2.2(e) temos uma representação geométrica da rede hexagonal do grafeno.

2.2 O Nanotubo de Carbono

O nanotubo de carbono (CNT - *Carbon Nanotube*) é uma das formas alotrópicas do carbono. Uma de suas classificações - que foi o alvo desse trabalho - é o nanotubo de carbono de parede simples (SWCNT - *Single Walled Carbon Nanotube*), que geometricamente consiste apenas de uma folha de grafeno enrolada no formato de um cilindro com proporções nanométricas no diâmetro e micrométricas no comprimento. Existem também os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT - *Multi Walled Carbon Nanotube*), que nada mais são que o agrupamento coaxial de diversos nanotubos. Este tipo de nanotubos é mais comum de serem sintetizados em laboratórios.

MWCNTs tiveram sua estrutura atômica minuciosamente detalhada em 1991 por Sumio Iijima[13]. Dois anos depois, a síntese de SWCNTs também foi realizada pelos grupos de Iijima[14] e Bethune[15]. Na Figura 2.3 pode-se observar os nanotubos de carbono de paredes múltiplas e parede simples nos experimentos realizados por Iijima. Esses trabalhos relataram importantes descobertas para a ciência, pois os nanotubos apresentam diversas propriedades dependendo do seu diâmetro ou quiralidade. Os CNTs podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da forma na qual os átomos estão organizados na estrutura. Além disso, nanotubos semicondutores deformados tem sido propostos ter sua resistividade e gap eletrônico reduzido tanto do ponto de vista teórico como do ponto de vista experimental. Nanotubos de carbono condutores podem transportar elétrons com uma eficiência maior que os tradicionais fios de cobre e outros metais[16]; os semicondutores podem ser usados na fabricação de circuitos eletrônicos, sendo um dos prováveis sucessores do *microchip* à base de silício, reduzindo ainda mais as dimensões dos circuitos eletrônicos. Os CNTs são bastante resistentes, e podem suportar grandes forças de tensão até a ruptura. Devido a essa propriedade peculiar, os nanotubos tem sido usados como elemento de reforço estrutural na construção civil, na construção de aviões, carros, navios, ônibus espaciais, etc[17].

Na Figura 2.4(a) é mostrada a projeção planar da célula unitária de um SWCNT, cuja área é delimitada pelo vetor quiral \vec{C}_h e o vetor translacional \vec{T} . O vetor quiral determina a circunferência do nanotubo, pois ele conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes na rede hexagonal, sendo quantificado na forma (n, m) , onde n e m são números inteiros. Desta forma, se define o vetor quiral como $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, sendo que \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representam os vetores de base da rede hexagonal do grafeno ($|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3} a_{C-C} \approx 2,46 \text{ \AA}$, onde

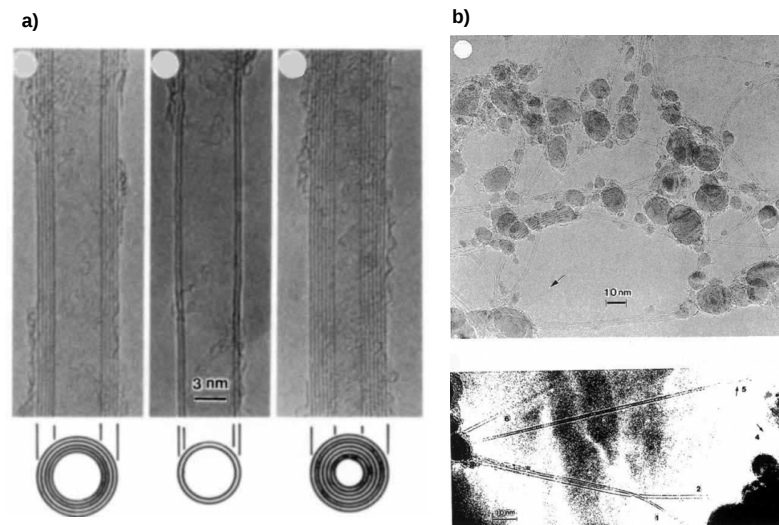


Fig. 2.3: a) Imagens de MWCNTs observadas por Iijima através de um microscópio eletrônico de transmissão TEM e imagens de b) *bundles* de SWCNTs e partículas de cementita - Adaptado de [13, 14].

a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono na rede de grafeno). Como $|\vec{C}_h|$ representa o comprimento da circunferência do nanotubo, o diâmetro é expresso como:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a(n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}}}{\pi}. \quad (2.1)$$

Um outro elemento importante para a identificação estrutural do nanotubo é o ângulo quiral θ , ele é definido como o ângulo entre o vetor quiral e o vetor \vec{a}_1 . Assim, podemos facilmente deduzir que:

$$\theta = \arccos \left\{ \left(\frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \right\} = \arctan \left\{ \frac{\sqrt{3}m}{(2n + m)} \right\}. \quad (2.2)$$

Dependendo do valor do ângulo quiral, os nanotubos são classificados como *zigzag* ($\theta = 0^\circ$), *armchair* ($\theta = 30^\circ$) e quirais ($0^\circ < \theta < 30^\circ$)[18]. A Figura 2.4(b) mostra três nanotubos, sendo um *armchair* de quiralidade $\theta = 30^\circ$, um *zigzag* de quiralidade $\theta = 0^\circ$ e por último, um nanotubo com quiralidade $\theta = 16,1^\circ$.

Podemos definir a norma do vetor translacional \vec{T} como o comprimento da célula unitária ao longo do eixo cilíndrico do nanotubo, expresso na forma (t_1, t_2) , onde t_1 e t_2 são números inteiros. O vetor \vec{T} deve ser perpendicular ao vetor quiral \vec{C}_h de tal forma que também podemos

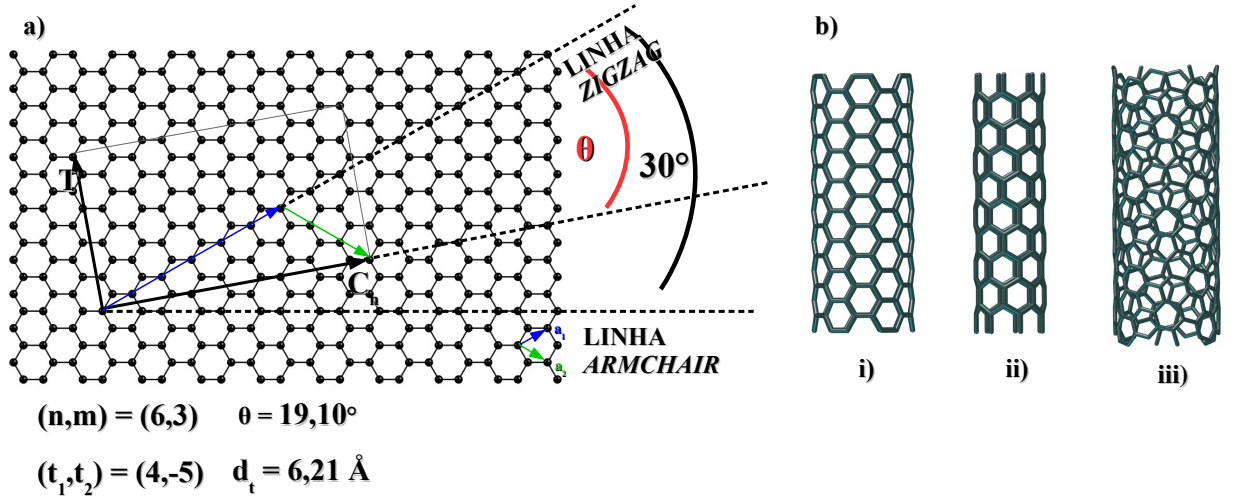


Fig. 2.4: a) A projeção no plano do grafeno da célula unitária do nanotubo (6,3) é formada pela área do retângulo entre os vetores \vec{T} e \vec{C}_h . b) Exemplos de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades, i) nanotubo *armchair* (6,6), ii) nanotubo *zigzag* (7,0) e iii) nanotubo quiral (10,4).

escrever o vetor translacional como uma combinação linear dos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , ou seja,

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2. \quad (2.3)$$

Como o vetor translacional é perpendicular ao vetor quiral, $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$. Partindo dessa relação, é possível obter as expressões para t_1 e t_2

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}. \quad (2.4)$$

Onde d_R é o máximo divisor comum de $(2m+n)$ e $(2n+m)$. O módulo do vetor translacional é definido como

$$|\vec{T}| = \sqrt{3} \frac{|\vec{C}_h|}{d_R}. \quad (2.5)$$

Para se determinar a quantidade de hexágonos que existem em uma célula unitária, precisa-se calcular a razão entre a área da célula unitária que é definida pela área do retângulo formado pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h , e a área de um hexágono $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$, ou seja:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 2 \frac{(n+m+mn)}{d_r}. \quad (2.6)$$

2.3 Cadeias Lineares de Carbono Sob Pressão

O estudo das cadeias lineares de carbono (também chamadas de carbinas) vem se destacando nos últimos anos. As primeiras evidências encontradas dessas estruturas foram no campo da astrofísica[19], onde no espaço sideral (mais especificamente em estrelas frias de carbono) foram encontradas a presença dessas cadeias através do uso da espectroscopia. Nesse ambiente, elas encontram condições físico-químicas para permanecerem estáveis em uma configuração linear devido à ausência de elementos que poderiam impedir esta configuração, como exemplo o oxigênio. Na Terra, essas estruturas foram encontradas na Alemanha, em uma cratera provocada pelo impacto de um meteoro[20, 21]. Um outro local onde essas cadeias lineares podem ser encontradas é no vapor de carbono aquecido à 5000 K. De fato, essa descoberta foi um avanço no campo da física do estado sólido, e atraiu a atenção de vários pesquisadores, pois representou o primeiro alótropo do carbono a apresentar uma hibridização do tipo sp , sendo que até então apenas eram bem conhecidos os alótropos do carbono com hibridização sp_2 e sp_3 , tais como grafite e diamante.

As cadeias lineares de carbono são estruturas unidimensionais possuindo espessura de apenas um átomo. As cadeias ideais são estruturas infinitas e são encontradas em duas conformações[22]: Cumulênicas, que são cadeias formadas por ligações duplas de comprimentos iguais (distância média de 1,23 Å) entre os átomos de carbono ($\dots = C = C = \dots$) e as poliinas, que são cadeias que possuem ligações simples e triplas (com distância média de 1,38 Å para as ligações simples e 1,24 Å para as ligações triplas) alternadas entre si com comprimentos diferentes ($\dots - C \equiv C - \dots$). As ligações entre os carbonos são fortes pelo conjunto de ligações do tipo σ e ligações do tipo π . Em sistemas reais, as cadeias apresentam um tamanho finito e suas extremidades são em geral saturadas com determinados átomos ou grupos funcionais.

O mérito da primeira síntese dessas estruturas é atribuído a Kudryavtsev[23], mas desde então novas técnicas para a síntese das cadeias lineares de carbono vem sendo desenvolvida. Tsuji *et al.* sintetizaram poliinas saturadas com hidrogênio através do método de ablação por laser de partículas de grafite[24]. Uma outra forma de síntese foi proposta por Jin *et al.* onde as cadeias lineares são obtidas a partir de nanofitas de grafeno[25], removendo os átomos de carbono linha por linha, usando uma irradiação controlada de elétrons na câmara de um microscópio eletrônico de transmissão. As imagens obtidas por Jin *et al.* podem ser vistas na Figura 2.5.

As carbinas possuem excelentes propriedades mecânicas, tais como uma ótima resistência à tensão, alta rigidez, baixa densidade, entre outras. Na literatura encontra-se valores para o módulo de Young de 0,760 TPa para as cumulênicas e 1,304 TPa para as poliinas[26]. Tomando outras nanoestruturas como referência, o módulo de Young do nanotubo seria de 0,805 TPa e

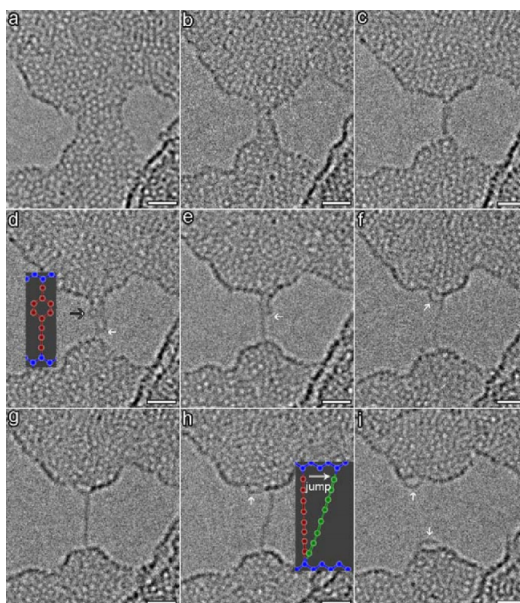


Fig. 2.5: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão TEM mostraram a formação e consequentemente a quebra de uma cadeia linear de carbono através da remoção de linhas de átomos de uma nanofita de carbono - Adaptado de [25].

do diamante de 1,050 TPa. Então, as carbinas possuem uma maior resistência à tensão que o diamante e o nanotubo de carbono. Além do mais, a densidade das carbinas também é menor do que a dessas estruturas. Com essas propriedades mecânicas interessantes, as carbinas se encapsuladas podem despertar o interesse para o desenvolvimento de nanodispositivos leves e extremamente resistentes na indústria de materiais.

Cálculos baseados em técnicas *ab initio*[27] sugerem que as carbinas do tipo poliinas são semicondutoras com um *gap* eletrônico em torno de 2,158 eV, enquanto as do tipo cumulênicas (essas estruturas são vulneráveis à instabilidade de Peierls[28]) são consideradas metálicas. Se compararmos a mobilidade eletrônica das carbinas com a mobilidade eletrônica de um nanotubo de carbono condutor, espera-se que a mobilidade eletrônica das carbinas seja bem maior, pois essa mobilidade está ligada ao confinamento quântico, isto é, estruturas mais compactas tendem a ter uma maior mobilidade eletrônica devido o fato de que o espalhamento eletrônico tem uma menor possibilidade de ocorrer[29]. Na Figura 2.6, temos a dispersão dos níveis eletrônicos para esses dois tipos de carbinas.

Nesse trabalho, usamos nas simulações computacionais as cadeias com a configuração poliina e as extremidades das cadeias são saturadas por átomos de hidrogênio, pois esta configuração mostrou-se energeticamente mais favorável. Cálculos preliminares de DFT mostraram que cadeias não-hidrogenadas isoladas tem a tendência a formar a estrutura cumuleno, enquanto

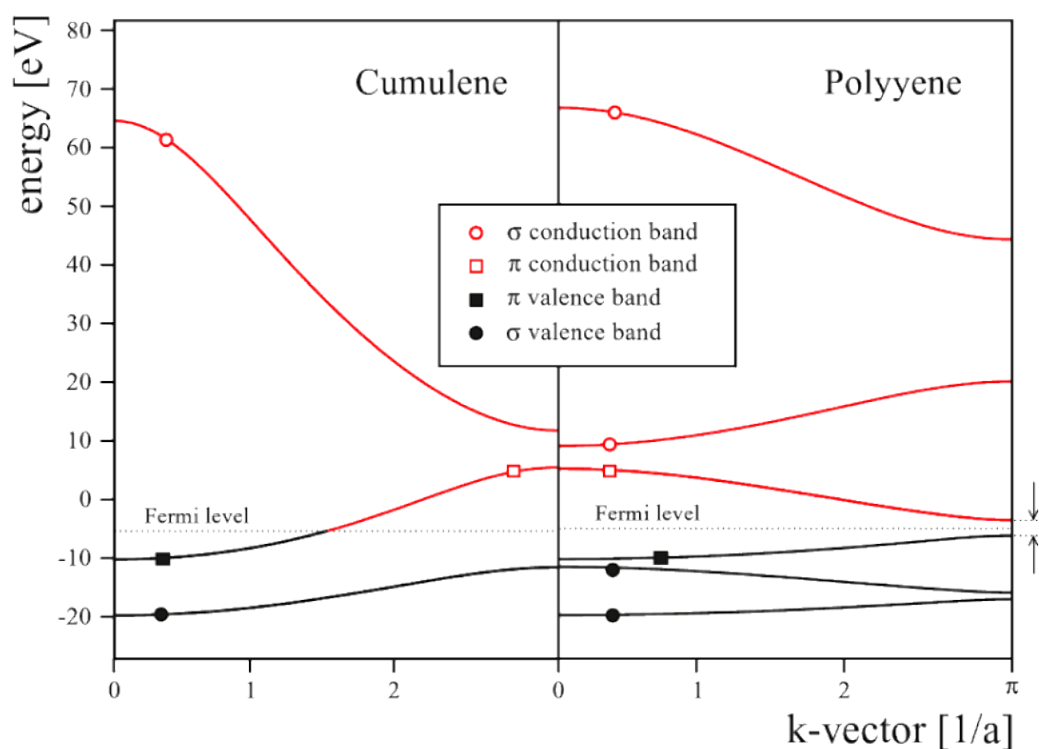


Fig. 2.6: Estrutura de banda para cumuleno infinito (*plot* esquerdo) e para poliina infinita (*plot* direito). Resultados obtidos via DFTB[30]

estruturas hidrogenadas convergem para a configuração poliina. A motivação de estudar cadeias poliinas são recentes experimentos realizados em MWCNTs contendo cadeias lineares de carbono no seu interior. Através do uso de STEM (*Scanning Transmission Electron Microscope*), Andrade *et al.* sugeriram a existência de uma cadeia linear confinada no nanotubo mais interno dos MWCNTs (Figura 2.7(a)). Os resultados revelaram uma redução nas frequências dos modos vibracionais dessas cadeias com o aumento da pressão aplicada. Tal comportamento foi explicado pela coalescência entre cadeias curtas para a formação de cadeias maiores[31, 32]. O estudo experimental feito por Andrade *et al.*[32] foi a motivação principal para essa pesquisa, no sentido de elucidar outros mecanismos que podem justificar a diminuição do valor das frequências à medida que a pressão aumenta.

Os autores também analisaram o comportamento vibracional das cadeias com o aumento da pressão, e constataram que as frequências dessas vibrações reduzem com o aumento da pressão no nanotubo (ver Figura 2.7(b)). Foi sugerido que as cadeias lineares dentro dos nanotubos iniciam um processo de ligação entre si à medida que a pressão aplicada no nanotubo. Cadeias maiores são conhecidas por possuir frequências vibracionais menores que as cadeias com menos átomos, levando a concluir que essa redução na vibração é devida ao surgimento contínuo de

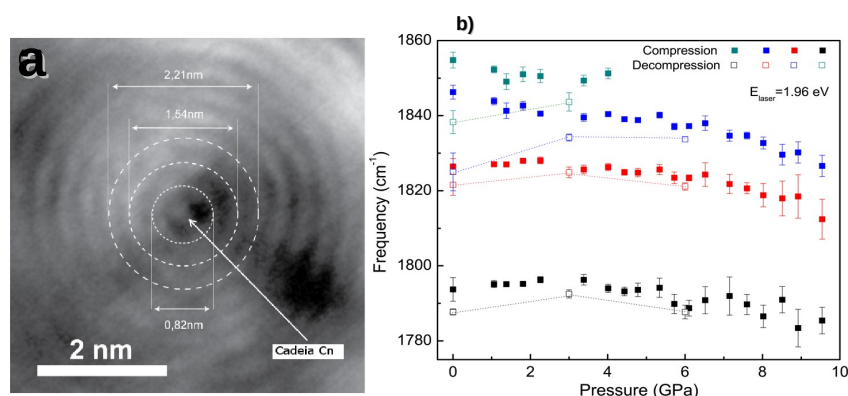


Fig. 2.7: a) Imagem de STEM da amostra de $C_n@MWCNT$. b) Comportamento da frequência dos modos das cadeias em função do aumento da pressão durante o ciclo de compressão (símbolos cheios) e o ciclo de decompressão (símbolos vazios) - Adaptado de [32].

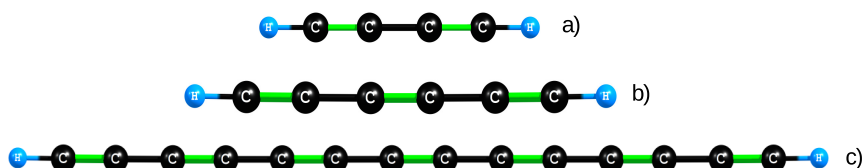


Fig. 2.8: Algumas cadeias lineares de carbono utilizadas nas simulações realizadas nesse trabalho. As ligações com cores verdes representam as ligações triplas da cadeia. a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) $C_{14}H_2$. Cálculos *ab initio* sugerem que a distância média das ligações são: $C - H = 1,09 \text{ \AA}$, as ligações $C \equiv C = 1,24 \text{ \AA}$, e $C - C = 1,38 \text{ \AA}$ [33].

longas cadeias confinadas no nanotubo.

Na Figura 2.8 temos três cadeias lineares representativas que foram estudadas neste trabalho onde propomos uma interpretação alternativa para o decréscimo dos modos vibracionais, sem a necessidade de transformações moleculares abruptas.

Capítulo 3

Nanotubos de Carbono Submetidos a Condições Extremas de Pressão

Pouco tempo após sua descoberta, os nanotubos de carbono foram bastante estudados em condições extremas de pressão por meio de espectroscopia Raman ressonante[34–38] e outras técnicas[39–41]. Entretanto, a espectroscopia Raman revelou-se ser uma das mais poderosas para caracterizar esses materiais, pois é a técnica que mais fornece informações físicas sobre as amostras sondadas. Estudos experimentais e teóricos mostram que, os nanotubos ao enfrentarem condições de extrema pressão, sofrem uma transição de fase estrutural[36, 42–45]. Nesse contexto, podemos destacar algumas características notáveis acerca dos nanotubos em feixes quando no que diz respeito as propriedades mecânicas e as transições de fase que acontecem à medida que a pressão aumenta. Segundo Zang *et al.*[42], se tomarmos a razão entre as áreas da seção circular da segunda transição de fase pela área da seção circular da primeira transição de fase, obteremos uma constante, um resultado bastante interessante.

Essas transições de fases relacionadas ao arranjo estrutural do feixe de nanotubos e as mudanças que ocorrem na seção transversal dos nanotubos são caracterizadas como transição circular-oval e oval-*peanut*. Essas formas podem ser visualizadas de maneira simples na Figura 3.1(a), onde os nanotubos tendem a colapsar nessas formas devido à atração entre as paredes opostas do nanotubo pelas forças de van der Waals, mas pode-se argumentar também que despende muito menos energia alterar o ângulo das ligações do que o comprimento.

Sabe-se também que a pressão crítica, isto é, a pressão de colapso da estrutura cilíndrica, é proporcional ao inverso do cubo do diâmetro $P_c \sim d^{-3}$ [47]. Podemos então concluir que quanto maior for o diâmetro do nanotubo, menor será a pressão necessária para colapsar a estrutura. Esse comportamento pode ser melhor compreendido na Figura 3.1(b).

A utilização de condições extremas de pressão, tem um grande potencial na pesquisa dos na-

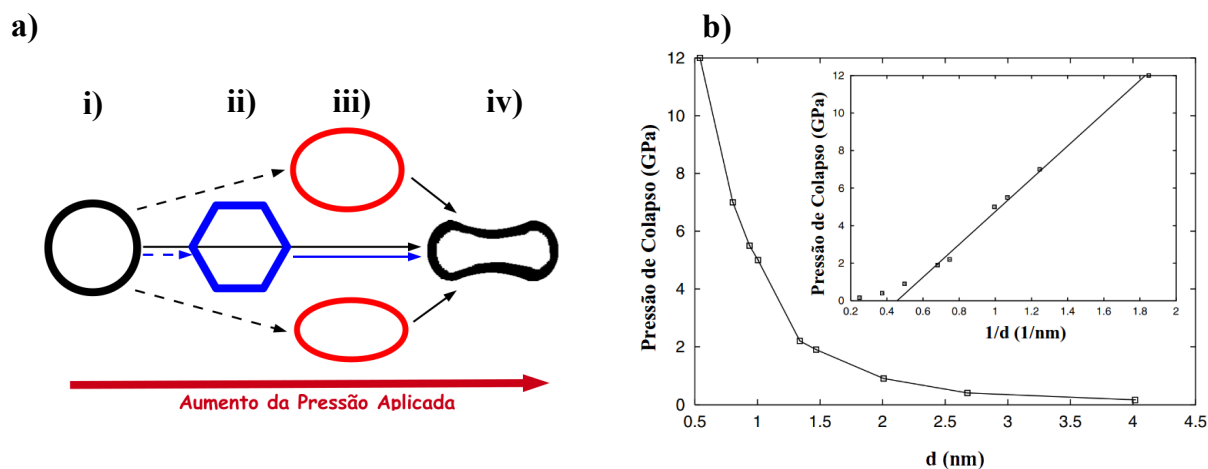


Fig. 3.1: a) Estruturas e rotas propostas para evolução da seção transversal encontradas usando diversos estudos téóricos. i) À pressão ambiente, a seção transversal dos nanotubos permanece circular. ii) Com o aumento da pressão aplicada, os nanotubos de grande diâmetro tendem a se deformarem ficando a seção transversal na forma hexagonal quando arranjados em *bundles*. iii) Nanotubos de pequeno diâmetro tendem a sofrer uma transição circular-oval. iv) Finalmente, com o aumento considerável da pressão, os nanotubos tendem a colapsar numa estrutura do tipo *peanut* - Figura adaptada de [46]. b) Pressão de colapso de SWCNT em função do diâmetro calculados usando resultados de dinâmica molecular - Adaptado de [43].

nomateriais à base de carbono, pois a aplicação de pressão é utilizada para se obter novas fases carbonosas, aumentar as interações entre as nanoestruturas, átomos ou moléculas nas proximidades [48] e modificar de forma reversível ou irreversível suas propriedades óticas, eletrônicas, térmicas, etc[49, 50].

Capítulo 4

Metodologia

4.1 Introdução

A mecânica clássica tem como objetivo determinar a posição $\vec{r}(t)$ dessa partícula em qualquer instante de tempo. Por outro lado, a mecânica quântica, que é a formulação usada para estudar os sistemas físicos em nível molecular (como o caso dos nanotubos de carbono, grafenos, cadeias lineares de carbono entre outros), propõe uma abordagem diferente para esse problema, pois neste caso procura-se a função de onda da partícula, $\Psi(\vec{r}, t)$, que é determinada pela equação de Schrödinger, isso será através da seguinte equação de autovalores dada por

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (4.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano total não relativístico. Para o caso de sistemas de muitos núcleos e muitos elétrons o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^n \frac{\nabla_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^n \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \leq \beta}^n \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \leq j}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (4.2)$$

ou

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e}. \quad (4.3)$$

Na Equação 4.3, o termo \hat{T}_n representa o operador energia cinética nuclear, \hat{T}_e é o operador energia cinética eletrônica, e \hat{V}_{e-n} é o potencial eletrostático da interação entre os elétrons e os núcleos. Os dois últimos termos \hat{V}_{n-n} e \hat{V}_{e-e} são, respectivamente, o potencial de interação

nuclear e o potencial de interação eletrônica.

A equação 4.1 possui solução exata apenas para o átomo de hidrogênio, se fazendo necessário o uso de aproximações em problemas envolvendo muitos corpos, e tais aproximações auxiliam na resolução da equação de Schrödinger.

4.2 Aproximação de Born - Oppenheimer

Devido às dificuldades de se resolver exatamente a equação de Schrödinger para sistemas moleculares, não sendo possível obter soluções exatas de um sistema com várias equações acopladas, faz-se necessário o uso de aproximações, dentro de certos limites de aplicabilidade.

Uma aproximação bastante usada é a aproximação de Born - Oppenheimer (ou aproximação adiabática)[51], a qual se fundamenta no fato da massa do núcleo ser bem maior que a massa do elétron (de 10^3 a 10^4 vezes maior). Assim, os movimentos eletrônicos são bem mais rápidos que os movimentos nucleares, isto é, os elétrons se ajustam instantaneamente às novas posições nucleares. É permitido então afirmar que os elétrons estão movendo-se em um campo de núcleos fixos e os núcleos estão movendo-se em um campo de potencial efetivo. Com base nessa aproximação, pode-se concluir que o termo da energia cinética nuclear é desprezível se comparado aos outros termos. Então, a equação 4.3 torna-se

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{n-n}, \quad (4.4)$$

onde $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e}$ é identificado como hamiltoniano eletrônico. Uma importante propriedade do hamiltoniano eletrônico é a comutatividade com as coordenadas das posições nucleares, ou seja

$$[\hat{H}_e, \vec{R}] = 0. \quad (4.5)$$

Portanto, eles formam um CSCO (*Compleat Set of Commuting Observables*) e podem assim ser diagonalizados simultaneamente, isto é, possuem os mesmos autovetores,

$$\hat{H}_e |\phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)\rangle = \epsilon_m(\vec{R}_\alpha) |\phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)\rangle, \quad (4.6)$$

onde $|\phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)\rangle$ é a função de onda eletrônica e ϵ_m a energia associada à esse estado. Podemos expandir o estado total da seguinte forma

$$|\Psi\rangle = \sum_m |\chi_m(\vec{R}_\alpha)\rangle \otimes |\phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)\rangle, \quad (4.7)$$

sendo $|\chi_m(\vec{R}_\alpha)\rangle$ a função de onda nuclear. Isso só é possível pois a função de onda eletrônica forma uma base completa de autovetores. Aplicando a equação anterior na equação 4.1 obtemos a seguinte expressão:

$$\hat{H} \sum_m |\chi_m(\vec{R}_\alpha), \phi_m(\vec{r}_j)\rangle = E \sum_m |\chi_m(\vec{R}_\alpha), \phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)\rangle. \quad (4.8)$$

Substituindo o hamiltoniano total e utilizando a equação 4.6 concluímos que

$$\sum_m (\hat{T}_n + E_m(\vec{R}_\alpha) - E) |\chi_m(\vec{R}_\alpha), \phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha)\rangle = 0, \quad (4.9)$$

sendo $E_m = \epsilon_m + \hat{V}_n$ a energia total, isto é, o autovalor de \hat{H} . Atuando o operador \hat{T}_n e, logo após, aplicando $\langle \phi_m(\vec{r}_j, \vec{R}_\alpha) |$, segue-se que:

$$(\hat{T}_n + E_n) |\chi_n(\vec{R}_\alpha)\rangle = E |\chi_n(\vec{R}_\alpha)\rangle + \sum_m C_{nm}(\vec{R}_\alpha) |\chi_m(\vec{R}_\alpha)\rangle. \quad (4.10)$$

Fazendo todos os C_{nm} nulos, a equação acima se torna a equação de Schrödinger para o movimento nuclear (sendo E_n um potencial efetivo sentido pelos núcleos). Essa equação é independente da equação de Schrödinger eletrônica.

Portanto, o estudo do movimento nuclear e eletrônico pode ser feito de forma separada, onde a função de onda do sistema molecular pode ser expressa como o produto direto de uma função de onda nuclear pela função de onda eletrônica, desacoplando assim o sistema. Temos então o seguinte *ansatz*

$$|\Psi\rangle = |\chi_n(\vec{R}_\alpha)\rangle \otimes |\phi_e(\vec{r}_j)\rangle, \quad (4.11)$$

onde \vec{R}_α representa as coordenadas nucleares e \vec{r}_j as coordenadas eletrônicas (incluindo os spins). Nesse cenário, os núcleos estão sujeitos à um potencial efetivo

$$v_{eff}(\vec{R}_\alpha) = E_n(\vec{R}_\alpha). \quad (4.12)$$

Essas duas últimas expressões podem ser consideradas como a representação matemática da aproximação de Born - Oppenheimer, e o seu principal papel é o desacoplamento da equação de Schrödinger, resultando em duas equações distintas (uma nuclear e outra eletrônica). Nesse caso, o movimento eletrônico pode ser resolvido por métodos *ab initio* enquanto o movimento nuclear pode ser resolvido por métodos clássicos (dinâmica molecular) ou usando algoritmos numéricos de minimização de funções de várias variáveis, como, por exemplo, técnicas de gradiente conjugado (CG).

4.3 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT (*Density Functional Theory*) é uma teoria da mecânica quântica usada para resolver problemas envolvendo muitos elétrons, como é o caso de sistemas moleculares. Tornou-se uma ferramenta importante para os cálculos de estrutura eletrônica, onde a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ desempenha um papel principal nos cálculos ao invés da função de onda que possui $3N$ variáveis (desconsiderando o spin). É considerada o estado da arte do cálculo quântico e no que diz respeito a previsão das mais diversas propriedades dos nanomateriais. Os pioneiros no uso da densidade eletrônica como ponto central para resolver o problema de muitos elétrons foram Thomas[52] e Fermi[53], que fizeram trabalhos independentes e são responsáveis pela chamada aproximação de Thomas-Fermi. A DFT é iniciada com os trabalhos teóricos de Hohenberg e Kohn[54] em 1964 e na sequência por Kohn e Sham[55] em 1965.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn são os pilares principais da DFT, e foram enunciados da seguinte maneira:

Teorema 1: “Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $v(\vec{r})$, o potencial $v(\vec{r})$ é determinado unicamente, a menos de uma constante, pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental.” **Corolário 1:** Uma vez que o hamiltoniano tenha sido totalmente determinado, exceto por uma constante de energia, conclui-se então que as funções de onda de muitos corpos para todos os estados podem a princípio ser conhecidas. Portanto, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas, a princípio, apenas com a densidade eletrônica do estado fundamental.

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

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle. \quad (4.13)$$

Podemos, reescrever o último termo da seguinte forma

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle, \quad (4.14)$$

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = E'_0 + \int d^3r [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}). \quad (4.15)$$

Substituindo na equação 4.13 temos então:

$$E_0 < E'_0 + \int d^3r [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] \rho(\vec{r}). \quad (4.16)$$

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

$$E'_0 < E_0 + \int d^3r [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] \rho(\vec{r}). \quad (4.17)$$

Somando as equações 4.16 e 4.17 obtêm-se uma desigualdade absurda, isto é

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (4.18)$$

Assim, então podemos provar o primeiro teorema, isto é, não pode existir dois potenciais externos diferentes por mais de uma constante que possuam a mesma densidade eletrônica do estado fundamental.

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

O funcional da energia total pode ser escrito como

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho] + \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}). \quad (4.19)$$

Definindo um funcional universal por construção $F[\rho] = T[\rho] + E_{e-e}[\rho]$ (se diz universal devido a independência com o potencial externo $v(\vec{r})$), onde $T[\rho]$ é a energia cinética eletrônica e $E_{e-e}[\rho]$ é a energia de interação eletrônica. Estes, são funcionais apenas da densidade eletrônica, de modo a equação acima torna-se então

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}). \quad (4.20)$$

O funcional $F[\rho]$ é válido para qualquer sistema coulombiano, mas o termo $\int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r})$ dependerá do sistema (caroço iônico) em questão. De maneira análoga à equação 4.20 temos

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \int d^3r v(\vec{r})\rho_0(\vec{r}). \quad (4.21)$$

Aplicando o teorema variacional nas equações 4.20 e 4.21, têm-se

$$F[\rho_0] + \int d^3r v(\vec{r})\rho_0(\vec{r}) < F[\rho] + \int d^3r v(\vec{r})\rho(\vec{r}). \quad (4.22)$$

Ou seja, devemos ter sempre

$$E[\rho_0] < E[\rho]. \quad (4.23)$$

Uma outra alternativa para a prova deste teorema foi dada de forma concisa na chamada “busca vinculada” proposta por Levy[56] e Lieb[57].

4.3.1 Equações de Kohn - Sham

As equações de Kohn-Sham obtidas em 1965, servem como um meio prático para se obter a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema através da solução de uma equação alternativa do tipo Schrödinger, mas que pode ser resolvida de forma autoconsistente. A ideia central de Kohn e Sham[55] é trocar um sistema de muitos corpos, complicado de ser solucionado de forma exata, por um outro sistema alternativo em que não há interações explícitas entre os corpos, o que o torna mais simples. Nesse caso, o sistema alternativo de elétrons independentes seria corrigido mediante a inclusão de termos adicionais no potencial externo efetivo (núcleos iônicos + *exchange* + correlação). Assume-se também que a densidade do estado fundamental do sistema no qual os elétrons interagem entre si, é igual a densidade do estado fundamental do sistema alternativo em que seus elétrons não interagem entre si. A equação que descreve esse sistema onde os elétrons não interagem entre si é a seguinte

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i, \quad (4.24)$$

onde v_{eff} é chamado de potencial efetivo e dado por

$$v_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \quad (4.25)$$

e a densidade de carga dada por $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2$.

A equação 4.24 é conhecida como Equação de autovalor-autovetor de Kohn-Sham. Os valores de $\psi_i(\vec{r})$ e ϵ_i não representariam diretamente entidades físicas e sim entidades de um sistema paralelo auxiliar e por isso, são chamados, respectivamente, de orbitais e autovalores de Kohn-Sham. O primeiro termo do potencial efetivo é conhecido como potencial de Hartree, o segundo termo é a soma dos potenciais nucleares e por último o termo $v_{xc}(\vec{r})$ é chamado de potencial de troca e correlação. Este potencial é definido como a derivada funcional da energia de troca e correlação

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (4.26)$$

O processo de solução da equação de Kohn-Sham é feito através de um cálculo autoconsistente, conforme mostrado na Figura 4.1. Primeiramente devemos escolher funções tentativas (ρ_{in}) para calcular o potencial efetivo de Kohn-Sham (v_{eff}), resolve-se a equação de autovalores de Kohn-Sham. Obtêm-se um novo conjunto de funções (ρ_{out}), compara-se com o conjunto inicial, se obedecer certos critérios de convergência então obtemos a convergência do problema, se não obedecer esses critérios então o conjunto que obtemos será usado como novo conjunto tentativa, refazendo esse ciclo até alcançar a convergência.

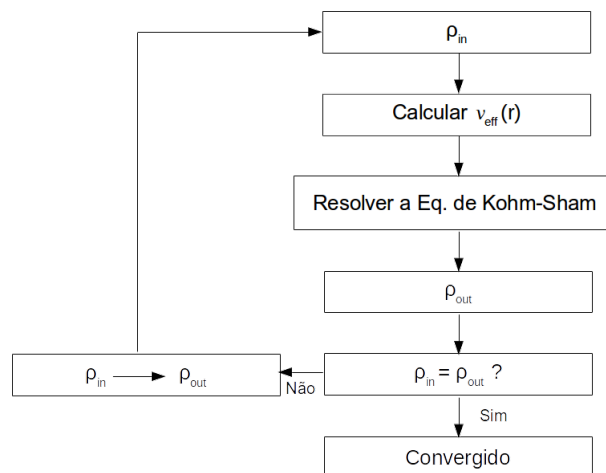


Fig. 4.1: Esquema de um ciclo autoconsistente para o cálculo do funcional da densidade.

4.3.2 O Funcional de Troca e Correlação

A energia de troca e correlação $E_{xc}[\rho]$ é uma grandeza crucial para solucionar a equação de Kohn - Sham, porém o valor exato dessa grandeza não é conhecido analiticamente. Se o contrário fosse verdadeiro, então todos os efeitos de um sistema de muitos corpos e a exata densidade eletrônica do estado fundamental seriam conhecidos e contabilizados na DFT. Devido a esse termo ser um tanto obscuro e dependente das entidades envolvidas, diversas aproximações foram criadas para tentar solucionar esse problema. Dentre elas: a LDA (*Local Density Approximation*) e a GGA (*Generalized Gradient Approximation*). Nesse sentido, deve-se sempre usar aproximações para esse termo, o qual deve englobar a antissimetria dos estados eletrônicos e o grau de correlação num sistema de muitas partículas.

Aproximação LDA

Essa aproximação consiste em, considerar um gás de elétrons não-homogêneo onde a densidade é $\rho(\vec{r})$, e a energia $\epsilon_{xc}[\rho]$ em um ponto \vec{r} é igual á $\epsilon_{xc}[\rho]$ de um gás de elétrons homogêneo

de mesma densidade $\rho(\vec{r})$. Esta aproximação é escrita como

$$E_{xc}^{LDA} = \int d^3r \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r}), \quad (4.27)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ é a energia de troca e correlação por partícula em um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ . O primeiro a estimar um valor para o termo de correlação foi Wigner[58], mas Cerpeley e Alder[59] através do método de Monte - Carlo quântico estimaram com uma precisão maior esse termo. Perdew e Zunger [60] parametrizaram esses resultados em função do raio de corte de Wigner $r_s = (\frac{3}{4\pi\rho})^{1/3}$. Os resultados obtidos por eles foram os seguintes:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c, \quad (4.28)$$

$$\epsilon_x = \frac{-0,4582}{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)}, \quad (4.29)$$

$$\epsilon_c = -\frac{-0,1423}{\left(1 + 1,9529\sqrt{\left(\frac{r_s}{a_0}\right)} + 0,3334\left(\frac{r_s}{a_0}\right)\right)}; \quad r_s \geq 1, \quad (4.30)$$

$$\epsilon_c = -0,0480 + 0,0311\ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right) - 0,0116\left(\frac{r_s}{a_0}\right) + 0,0020r_s\ln\left(\frac{r_s}{a_0}\right); \quad r_s < 1. \quad (4.31)$$

4.3.3 Aproximação GGA

Como o sistema estudado não se trata de um sistema de densidade eletrônica completamente homogênea, fez-se uso da aproximação GGA, onde o funcional de densidade de troca e correlação é expresso da seguinte maneira

$$E_{xc}^{GGA} = \int d^3r \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)\rho(\vec{r}) \quad (4.32)$$

Na aproximação GGA, a energia de troca e correlação por partícula não é só escrita como um funcional da densidade eletrônica, mas também um funcional do gradiente dessa densidade.

Devido a forma arbitrária da dependência com o módulo do gradiente, foram feitas diversas parametrizações para essa aproximação, sendo as principais chamadas de parametrização de Lee, Yang, Parr e Becke[61, 62], de Perdew e Wang[63], de Perdew[64] e de Becke[65], e a mais utilizada, de Perdew, Burke e Ernzerhoff (PBE)[66].

4.3.4 Teoria do Pseudopotencial

Os elétrons de um determinado átomo são classificados de duas maneiras: elétrons de valência (*valence electrons*) e elétrons de caroço (*core electrons*). Os elétrons de valência são aqueles mais fracamente ligados ao núcleo, estando em níveis maiores de energia e sendo os principais responsáveis pelas ligações químicas, sendo também os responsáveis pela maioria das propriedades físico-químicas do material. Os elétrons de caroço são aqueles que estão nas regiões mais internas do átomo, sofrendo uma maior força atrativa do núcleo e estando em níveis mais baixos de energia do que os elétrons de valência, possuindo pouco papel nas ligações químicas.

A teoria do pseudopotencial fundamenta-se principalmente em trocar o forte potencial Coulombiano dos núcleos e os efeitos da forte ligação dos elétrons de caroço por um potencial efetivo iônico atuante apenas nos elétrons de valência. Do ponto de vista computacional as funções de onda de um sólido cristalino podem ser expandidas em termos de ondas planas (PW - *Plane Waves*). Se usarmos um número relativamente grande de ondas planas, o sistema será bem descrito, mas isso torna a solução do problema computacionalmente muito cara. Em 1940, um artigo foi publicado por Herring[67] com a proposta de representar as funções de onda desses elétrons de valência como a combinação linear dos estados dos elétrons de caroço. Usa-se então as ondas planas ortogonalizadas (OPW - *Orthogonalized Plane Waves*), que consistem em superposições de ondas planas e os estados de caroço. Mesmo após o progresso obtido por Herring, ainda existiam problemas de convergência. Em 1959, Phillips e Kleinman[68] conseguiram obter os mesmos resultados obtidos anteriormente por Herring de maneira mais simples.

A construção do pseudopotencial pode ser feita através de vários métodos. Esses pseudopotenciais podem ser separados em dois grandes grupos, os pseudopotenciais empíricos e os pseudopotenciais *ab initio*. A primeira categoria sempre envolve um conjunto de dados experimentais e a segunda é construída de tal forma que se obtenha a solução da equação de Schrödinger para um átomo isolado via DFT. Na literatura, esse segundo grupo é o mais utilizado, de forma particular nos trabalhos de Bachelet *et al.*[69] e de Troullier e Martins[70]. Nesta dissertação consideraremos apenas a segunda categoria, mais especificamente os pseudopotenciais de norma conservada. Os pseudopotenciais de norma conservada podem ser caracterizados da seguinte forma:

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

- A derivada logarítmica da função real e da pseudofunção são idênticas para $r > r_c$

A Figura 4.2 mostra uma representação da comparação entre a parte radial de uma função de onda real e uma pseudofunção para o átomo de carbono, onde essa pseudofunção de onda coincide com a função de onda real após o raio de corte r_c ($\approx 1,5$ bohr). A ideia é deixar o potencial experimentado pelos elétrons de valência mais “suave” tornando as funções de onda destes elétrons mais “bem comportadas” na região do caroço. Isso reduz o custo computacional do cálculo quântico de sistemas cristalinos e moleculares em detrimento da não descrição quântica do “caroço” do átomo.

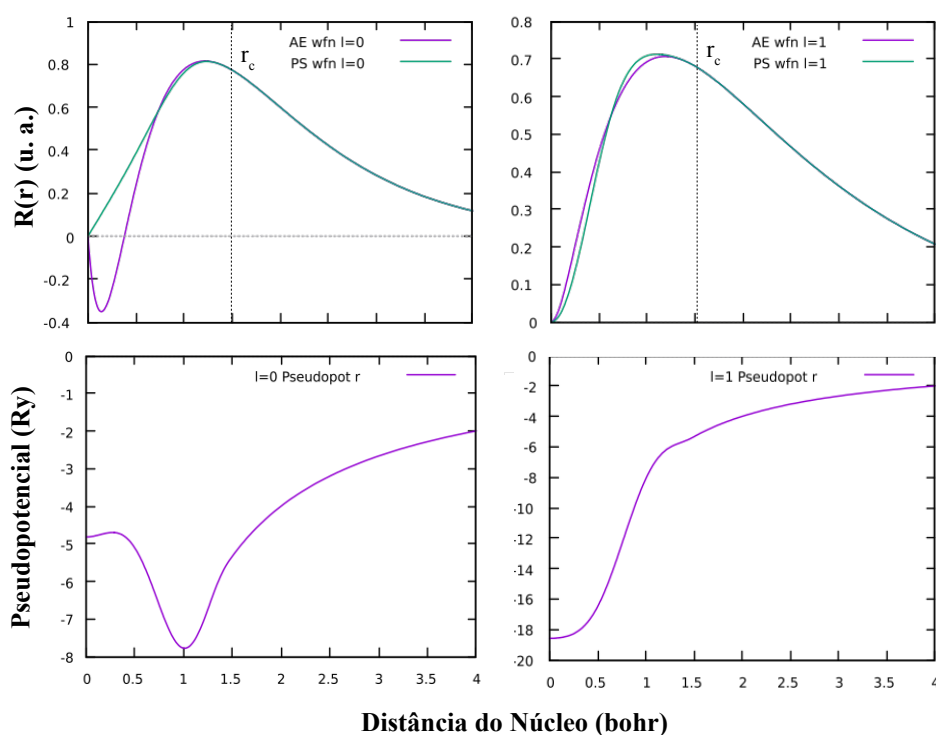


Fig. 4.2: Representação da parte radial da função de onda e da pseudofunção de onda para o átomo de carbono e seu respectivo pseudopotencial, para $l = 0$ e $l = 1$. Onde AE wfn é a função de onda utilizando todos os elétrons e PS wfn é a pseudofunção de onda.

4.4 Vibrações Acopladas: Modos Normais de Vibração

Na natureza, todos os sistemas interagem de alguma maneira com outros sistemas, isto é, em nível atômico, não existe sistema perfeitamente isolado. Sistemas isolados servem de modelo

como abordagem de um estudo inicial para depois aplicar para sistemas reais mais complexos. Essas interações entre os sistemas recebem a nomenclatura tradicional de acoplamento, e devido a esses acoplamentos, uma gama de novos fenômenos podem ocorrer. O estudo das vibrações acopladas é utilizado por exemplo quando se deseja entender o comportamento de uma cadeia linear de átomos ligados entre si, onde as ligações químicas entre os átomos podem ser representadas simbolicamente por molas com uma certa constante de força.

4.5 Método da Matriz de Constante de Força

Seja um cristal com N_{atom} átomos arranjados através de condições periódicas de contorno. Em cada uma das p células unitárias existem N átomos, de tal forma que $N_{atom} = pN$. Cada uma dessas células unitárias do cristal é localizada por um vetor \vec{R} na rede de Bravais e cada vetor da base por $\vec{\tau}$. Cada posição dos átomos do cristal é localizado por um vetor \vec{r} . Para mapear toda a dinâmica do sistema, precisa-se localizar cada átomo em qualquer instante de tempo, de tal forma que designamos um vetor $\vec{r}_{\vec{R},\vec{\tau}}(t)$.

A energia potencial total do cristal é descrita em função do vetor \vec{r} , logo

$$U = U(\vec{r}). \quad (4.33)$$

Na posição de equilíbrio $\vec{r}_{\vec{R},\vec{\tau}} = \vec{R} + \vec{\tau} \equiv \vec{r}_0_{\vec{R},\vec{\tau}}$, o cristal se encontra no seu mínimo de energia, isto é, $U(\vec{r}_0) = U_0$. A partir dessa posição cada átomo pode experimentar um pequeno deslocamento $\vec{q}_{\vec{R},\vec{\tau}}$, e o vetor posição será

$$\vec{r}_{\vec{R},\vec{\tau}} = \vec{r}_0_{\vec{R},\vec{\tau}} + \vec{q}_{\vec{R},\vec{\tau}}. \quad (4.34)$$

Esse deslocamento atômico está representado na Figura 4.4

De maneira que a Equação 4.34 torne-se simples, impomos que os vetores \vec{r} , \vec{r}_0 e \vec{q} tenham $3N$ coordenadas

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{q}. \quad (4.35)$$

A energia potencial total terá portanto uma dependência da variável dinâmica \vec{q} . Como se trata de um cristal no qual seus átomos sofrem apenas pequenos deslocamentos das suas posições de equilíbrio (tipicamente da ordem de $0,02 \text{ \AA}$), então pode-se expandir a energia potencial $U(\vec{r})$ em uma série de Taylor com $3N$ coordenadas em torno de seu valor de equilíbrio, isto é

$$U(\vec{r}) = U(\vec{r}_0 + \vec{q}) = U(\vec{r}_0) + (\vec{q} \cdot \nabla)U|_0 + \frac{1}{2}(\vec{q} \cdot \nabla)^2U|_0 + \dots \quad (4.36)$$

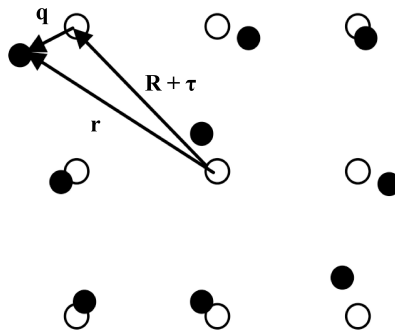


Fig. 4.3: As posições de equilíbrio são representadas pelos círculos brancos (rede quadrada) enquanto os círculos pretos são as posições instantâneas dos átomos levemente deslocados do equilíbrio- Adaptado de [71].

O primeiro termo é a energia potencial na posição de equilíbrio, $U(\vec{r}_0) = U_0$. O segundo termo é expresso como

$$(\vec{q} \cdot \nabla)U|_0 = \left(q_1 \frac{\partial U}{\partial q_1} + \dots + q_{3N} \frac{\partial U}{\partial q_{3N}} \right) \Big|_0 = 0. \quad (4.37)$$

Como o sistema encontra-se em equilíbrio, todas as derivadas de primeiras ordem (força exercida sobre um átomo devido aos demais átomos) devem ser nulas, não existem forças resultantes sobre os átomos quando no equilíbrio, conforme visto acima. O terceiro termo é expresso como

$$\frac{1}{2}(\vec{q} \cdot \nabla)^2 U|_0 = \frac{1}{2} \left(q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} + \dots + q_{3N} \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right) \left(q_1 \frac{\partial}{\partial q_1} + \dots + q_{3N} \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right) U \Big|_0 \quad (4.38)$$

ou seja,

$$\frac{1}{2}(\vec{q} \cdot \nabla)^2 U|_0 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \sum_{k=1}^{3N} q_j \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_j \partial q_k} \right) \Big|_0 q_k. \quad (4.39)$$

A Equação 4.39 pode ser reescrita na notação matricial, isto é, $\frac{1}{2}\vec{q} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{q}$, onde \mathbf{A} é uma matriz de ordem $3N \times 3N$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_1} \right|_0 & \cdots & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_1 \partial q_{3N}} \right|_0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N} \partial q_1} \right|_0 & \cdots & \left. \frac{\partial^2 U}{\partial q_{3N} \partial q_{3N}} \right|_0 \end{bmatrix}, \quad (4.40)$$

onde \mathbf{A} é conhecida como matriz das constantes de força. Para o caso unidimensional do oscilador harmônico, a derivada de segunda ordem da energia resulta na constante de força ou melhor, constante da “mola”. A expansão em Taylor da energia assume a seguinte forma simplificada

$$U = U_o + \frac{1}{2} \vec{q} \bullet \mathbf{A} \bullet \vec{q}. \quad (4.41)$$

A diagonalização da matriz \mathbf{A} produz um conjunto de valores que representam o quão forte são as interações atômicas. Tais valores são numericamente equivalentes aos modos normais de vibração de um material.

Este procedimento realizado nessa seção é chamado de aproximação harmônica e obtemos $3N$ frequências dentre as quais as 3 menores devem ser zero (modos de translação). No nosso caso, fazemos deslocamentos $|\vec{q}|$ da ordem de $0,02 \text{ \AA}$ nas direções x, y e z positivas e negativas ($6N \times 6N$) a fim de eliminar erros devido a possíveis anarmonicidades dos potenciais. As forças dos elementos da matriz \mathbf{A} são calculadas no contexto da DFT por meio do teorema de Hellman-Feymann.

4.6 Implementação da Metodologia

Neste trabalho realizamos cálculos de primeiros princípios usando o código SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*)[72]. Toda a metodologia descrita até aqui é implementada nesse pacote de programas para efetuar os cálculos de otimização de estruturas atômicas e estrutura eletrônica. O SIESTA resolve de maneira autoconsistente a equação de Kohm - Sham. No decorrer do trabalho usamos diversos parâmetros no código SIESTA, se adequando ao tipo de cálculo, onde foram realizados cálculos de minimização de energia, cálculos de modos normais de vibração e cálculos de estrutura eletrônica.

4.6.1 Minimização de Energia

Foram realizados diversos cálculos de minimização de energia, utilizamos nanotubos de carbono $(8,0)$ com diâmetro $d_0 = 0,646nm$ e $(5,5)$ com diâmetro $d_0 = 0,692nm$, nanotubos

esses em que as cadeias lineares de carbono C_nH_2 ($n = 4, 6, 8, 12$ e 14) foram confinadas. Para o caso dos sistemas híbridos $C_nH_2@(8, 0)$ usamos nanotubos de 3, 6 e 8 células unitárias com 96, 192 e 256 átomos, respectivamente, dentro de supercélulas de dimensões $(20 \times 20 \times 12, 94)$ Å (3 células unitárias), $(20 \times 20 \times 25, 89)$ Å (6 células unitárias) e $(20 \times 20 \times 34, 53)$ Å (8 células unitárias), os cálculos foram realizados usando um *kgrid* de Monkhorst-Pack $1 \times 1 \times 4$ e um *Energy Cutoff* de $400 Ry$. Para os sistemas $C_nH_2@(5, 5)$ usamos nanotubos de 5 e 14 células unitárias com 100 e 282 átomos, respectivamente, dentro de supercélulas de dimensões $(20 \times 20 \times 12, 46)$ Å (5 células unitárias) e $(20 \times 20 \times 34, 91)$ Å (14 células unitárias), com um *kgrid* $1 \times 1 \times 4$ e um *Energy Cutoff* de $400 Ry$. Para todos os sistemas estudados as funções de base utilizadas foram DZP (double-zeta + polarização) com um *Energy Shift* de 0,05 eV e aproximação do funcional de troca e correlação do tipo GGA (PBE). Utilizamos o método dos Gradientes Conjugados (CG) para convergir as posições nucleares do sistema. Para descrição da interação do caroço iônico com elétrons de valência utilizamos o pseudopotencial de Troulier-Martins em todos os cálculos.

Num primeiro momento, a pressão uniaxial foi induzida fixando uma linha superior e inferior de átomos de carbono para cada nível de deformação ϵ_y . Desta forma, o processo de convergência das forças ($0,05 eV/\text{Å}$) não foi aplicado para estes átomos, deixando uma força residual (na direção contrária à “pressão” localmente aplicada) que aumenta à medida que à deformação ϵ_y aumenta. A taxa de deformação é definida pela seguinte expressão:

$$\epsilon_y = \frac{d_0 - d}{d_0}, \quad (4.42)$$

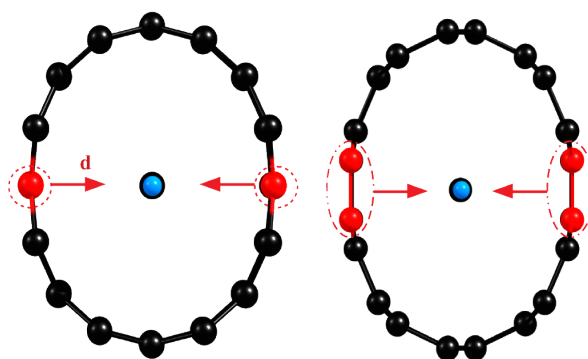


Fig. 4.4: Representação de como o *strain* foi aplicado, nos nanotubos de carbono de ambas as quiralidades (*zigzag* e *armchair*). Os átomos em vermelho são os átomos que foram fixados e deslocados da sua posição original.

onde d_0 é o diâmetro do nanotubo sem deformação e d é o menor diâmetro do nanotubo deformado (semieixo menor).

4.6.2 Cálculo Vibracional - Modos Normais Moleculares das Vibrações Moleculares

Para os cálculos das vibrações moleculares, utilizamos nanotubos de carbono (8,0) e (5,5), onde cadeias lineares de carbono C_nH_2 ($n = 4, 6, 8$ e 10) foram confinadas. Para o caso dos sistemas híbridos $C_nH_2@(8, 0)$ usamos nanotubos de 3 e 6 células unitárias com 96 e 192 átomos respectivamente dentro de supercélulas de dimensões $(20 \times 20 \times 12, 94)$ Å (3 células unitárias) e $(20 \times 20 \times 25, 89)$ Å (6 células unitárias), com um *kgrid* $1 \times 1 \times 4$, *Energy Cutoff* de 400 Ry e um deslocamento atômico de 0,04 bohr durante o cálculo da matriz de constante de força. No entanto, para os sistemas $C_nH_2@(5, 5)$ usamos nanotubos de 5 células unitárias com 106 átomos dentro de supercélulas de dimensões $(20 \times 20 \times 12, 46)$ Å, com um *kgrid* $1 \times 1 \times 4$, *Energy Cutoff* de 400 Ry e um deslocamento atômico de 0,04 bohr. Para todos os sistemas as funções de base utilizadas foram DZP (orbitais numéricos) com um *Energy Shift* de 0,05 eV e aproximação do funcional de troca e correlação do tipo GGA (PBE). Utilizamos novamente o método dos Gradientes Conjugados (CG) para convergir o sistema. Pseudopotencial de Troulier-Martins novamente em todos os cálculos.

4.6.3 Cálculo de Estrutura Eletrônica

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados nos nanotubos de carbono (8,0) e (5,5), preenchidos com cadeias lineares de carbono C_nH_2 ($n = 4$ e 14). Escolhemos estas a fim de diferenciar o efeito do tamanho da cadeia nas propriedades eletrônicas dos sistemas híbridos. Para o caso dos sistemas híbridos $C_nH_2@(8, 0)$ usamos nanotubos de 3, e 8 células unitárias com 96 e 256 átomos, as dimensões para as supercélulas são idênticas as usadas no cálculo de vibrações, mas as dimensões para o caso de 8 células unitárias são $(20 \times 20 \times 34, 53)$ Å, para uma melhor descrição das propriedades eletrônicas usamos um *kgrid* de $1 \times 1 \times 50$ e *Energy Cutoff* de 400 Ry.

Para os sistemas $C_nH_2@(5, 5)$ usamos nanotubos de 5 e 14 células unitárias com 100 e 282 átomos, respectivamente. As dimensões das supercélulas são as mesmas utilizadas anteriormente, no cálculo vibracional, porém a dimensão da supercélula para o caso de 14 células unitárias foi de $(20 \times 20 \times 34, 91)$ Å. Os valores do *kgrid* e *Energy Cutoff* utilizados foram os mesmos para as estruturas $C_nH_2@(8, 0)$. Também foram efetuados cálculos de estrutura eletrônica com os mesmos parâmetros para os nanotubos de carbono sem a cadeia de carbono (*pristine nanotube*), a fim de observar o efeito da presença da molécula na evolução da estrutura eletrônica dos nanotubos deformados. Para todos os sistemas as funções de base utilizadas foram DZP com um *Energy Shift* de 0,05 eV, aproximação do funcional de troca e correlação

do tipo GGA (PBE) e utilizamos o método dos Gradientes Conjugados (CG) para convergir o sistema. Além disso, o pseudopotencial de Troulier-Martins em todos os cálculos.

4.6.4 Cálculos de Feixes de $C_nH_2@SWCNT$

Para os cálculos de minimização de energia e altas pressões de feixes de $C_nH_2@SWCNT$, utilizamos nanotubos de carbono (8,0) com diâmetro $d_0 = 0,646nm$ e (5,5) com diâmetro $d_0 = 0,692nm$, onde as cadeias lineares de carbono C_nH_2 ($n = 4e6$) foram confinadas. Para o caso das estruturas híbridas $C_nH_2@(8,0)$ usamos nanotubos de 3 células unitárias com 96 átomos e para o caso das estruturas híbridas $C_nH_2@(5,5)$ usamos nanotubos de 5 células unitárias com 100 átomos. Todas elas dentro de supercélulas com um arranjo hexagonal (rede de Bravais triangular), os vetores da rede formam um ângulo de $60,0^\circ$ entre si, com norma igual à $d_0 + d_{graf}$, onde d_{graf} é a distância entre os planos de grafeno no grafite ($d_{graf} \approx 0,335$ nm). Com um *kgrid* de Monkhorst-Pack $4 \times 4 \times 4$ e um *textitEnergy Cutoff* de $400 Ry$. Para todos os sistemas as funções de base utilizadas foram DZP (double-zeta + polarização) com um *Energy Shift* de $0,05$ eV e aproximação do funcional de troca e correlação do tipo GGA (PBE). Utilizamos o método dos Gradientes Conjugados (CG) para convergir as posições nucleares do sistema. Para descrição da interação do caroço iônico com elétrons de valência utilizamos o pseudopotencial de Troulier-Martins em todos os cálculos. Foi permitido à caixa de simulação variar durante a simulação, a máxima tolerância do *stress* sobre os átomos foi de $0,1$ GPa e a pressão foi introduzida hidrostáticamente (apenas os termos da diagonal principal do tensor de *stress* são não-nulos).

Capítulo 5

Sistemas Híbridos $C_nH_2@SWCNT$ Sob Deformação Uniaxial

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos da análise estrutural, vibracional e eletrônica para os sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ e $C_nH_2@(5,5)$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$ e 14) com deformação uniaxial. As simulações computacionais para obter a configuração geométrica de energia mínima, os valores de frequências dos modos vibracionais das cadeias C_nH_2 e as propriedades eletrônicas foram realizadas fazendo o uso do método da DFT[54, 55] implementado no pacote SIESTA[72]. Como passo inicial, todas as estruturas foram relaxadas para o mínimo de energia, de acordo com os critérios de tolerância citados no capítulo anterior. Com essas estruturas otimizadas no mínimo de energia o passo seguinte foi aplicar um *strain* uniaxial de forma gradativa no eixo perpendicular ao comprimento do nanotubo. Foi possível observar a existência de uma variação no comprimento das ligações covalentes das carbinas. As ligações simples sofrem em média um decréscimo no seu comprimento enquanto as ligações triplas sofrem um acréscimo no seu comprimento em função do aumento *strain* sofrido pelo nanotubo. O cálculo das vibrações das carbinas mostraram que as frequências dos modos normais de vibração das mesmas sofrem um *downshift* à medida que o nanotubo é comprimido. Analisamos também as propriedades eletrônicas (especialmente o *gap*) das carbinas à medida que os nanotubos são submetidos ao *strain*.

5.1 Análise Estrutural e Transferência de Carga

Inicialmente realizamos simulações atomísticas com uma carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo *zigzag* (8,0) [sistema híbrido $C_4H_2@(8,0)$]. Nessa etapa, após os cálculos de minimização de energia, efetuou-se uma deformação uniaxial gradativa no nanotubo à um passo de

0, 20 Å para cada ponto de *strain* estudado. Primeiramente, foi simulado o sistema $C_nH_2@(8, 0)$ sem deformação. Logo após o término dessa simulação, as coordenadas atômicas obtidas foram usadas em um novo *input*, sendo que dessa vez aplicou-se a deformação na estrutura e assim foi efetuado o processo de minimização de energia. Mais uma vez, as novas coordenadas otimizadas foram obtidas e foi aplicado uma nova deformação e realizou-se um novo cálculo e assim por diante (ver Figura 5.1).

Inicialmente, para um valor de *strain* $\epsilon_y = 0, 0$, a estrutura não apresenta nenhuma alteração significativa nas posições dos átomos. Desta forma, o fato da carbina ser confinada no nanotubo não promove alterações estruturais relevantes em ambos sistemas. Entretanto, para valores de *strain* $\epsilon_y = 0, 18$ e $\epsilon_y = 0, 27$ o nanotubo de carbono já apresenta uma forma ovalizada enquanto a carbina continua em sua conformação linear. Atingindo um valor de $\epsilon_y = 0, 30$, a seção transversal do nanotubo ainda continua com a forma do tipo *racetrack* (circuito), mas a carbina deixa de manter sua estrutura linear e observamos uma primeira ligação covalente com o nanotubo. Por fim, para um *strain* $\epsilon_y = 0, 34$ a carbina realiza mais ligações covalentes com as paredes internas do nanotubo e adquirindo uma forma *zigzag* (ou *kinked*), conforme visto nas Figuras 5.1(a-e).

Portanto, observou-se que para *strain* $\epsilon_y = 0, 30$, a carbina começa a apresentar uma forte reibridização dos orbitais π promovendo assim a primeira ligação covalente com um átomo do nanotubo. Desta forma, a carbina deixa de apresentar uma estrutura linear e inicia uma transição para uma forma *zigzag*, agora com átomos hibridizados do tipo sp e sp^2 . Este comportamento é entendido como resultado da aproximação dos átomos do nanotubo com os átomos da carbina, esses átomos interagem fortemente e tendem a realizar ligações covalentes, o que ocorre quando o *strain* continua a aumentar e para $\epsilon_y = 0, 34$ (Figura 5.2(a)), a carbina promove uma nova ligação com a parede do nanotubo (essas novas ligações possuem um comprimento de 1, 65 Å).

Na Figura 5.2, podemos observar as diferentes conformações para um regime alto de *strain* como também um *plot* dos orbitais eletrônicos desses sistemas para evidenciar uma terceira ligação covalente no sistema com *strain* de $\epsilon_y = 0, 37$, onde essa ligação $C - C$ possui um comprimento em torno de 1, 70 Å. Em um *strain* $\epsilon_y = 0, 40$, o número de ligações não se altera. O *plot* da densidade de carga para as estruturas submetidas ao *strain* de $\epsilon_y = 0, 34$ (Figura 5.2(d)) e $\epsilon_y = 0, 37$ (Figura 5.2(e)) evidenciam a existência das ligações covalentes.

Foram efetuados cálculos do processo de descompressão para todos os sistemas em que a carbina se encontrava ligada ao nanotubo, com o intuito de averiguar a estabilidade desses novos sistemas híbridos, na ausência de deformação. Os átomos que estavam fixos durante as simulações anteriores foram liberados, reduzindo assim a pressão exercida sobre o nanotubo,

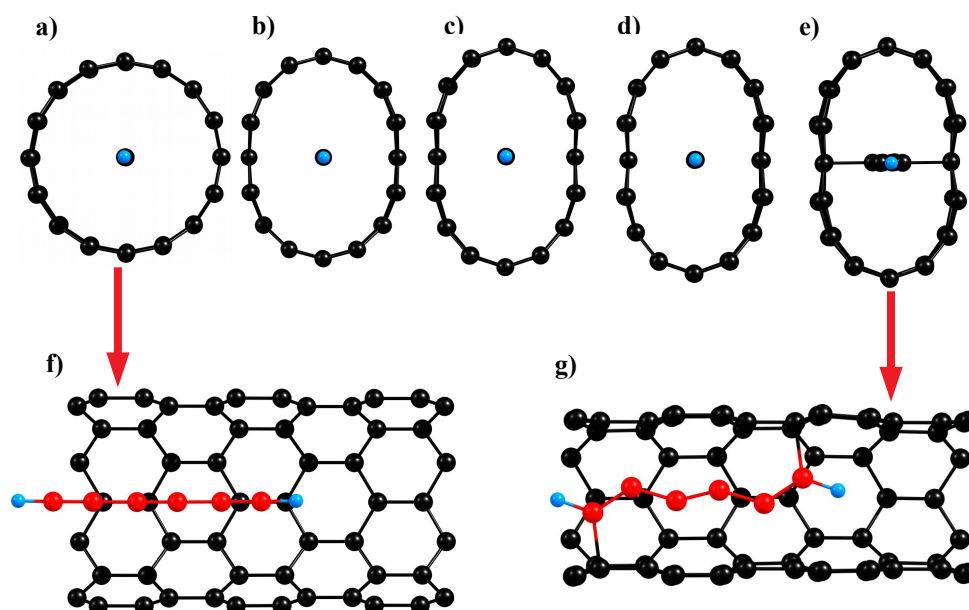


Fig. 5.1: Sistemas híbrido $C_6H_2@(8,0)$ simulados em diferentes níveis de *strain* uniaxial. a) $\epsilon_y = 0,0$, b) $\epsilon_y = 0,18$, c) $\epsilon_y = 0,27$, d) $\epsilon_y = 0,30$, e) $\epsilon_y = 0,34$. Uma visão lateral desses sistemas mostra o comportamento da carbina quando o nível de *strain* é de f) $\epsilon_y = 0,0$ e g) $\epsilon_y = 0,34$. Para melhorar a visualização, alguns átomos foram retirados e a coloração dos átomos da carbina foi alterada.

objetivando analisar a reversibilidade das ligações nanotubo-cadeia promovidas durante o aumento da deformação. Como resultado, observou-se que para $\epsilon_y \geq 0,40$ o sistema é estável e irreversível, isto é, a carbina continua ligada às paredes do nanotubo quando as restrições nos átomos são retiradas (Figura 5.2(g-h)).

Para o sistema híbrido $C_6H_2@(8,0)$, a mesma metodologia anterior foi adotada, e os resultados são semelhantes aos descritos para o sistema $C_nH_2@(8,0)$ (levando em conta o refinamento do cálculo e pequenas flutuações numéricas), tanto para o início do *cross-linking* como para a estabilidade das estruturas. Para $\epsilon_y = 0,0$ o sistema não apresenta nenhuma alteração significativa nas suas posições geométricas, tal como aconteceu para a carbina menor C_4H_2 . Para $\epsilon_y = 0,18$ e para $\epsilon_y = 0,27$, o nanotubo de carbono apresenta uma forma ovalizada enquanto a carbina continua linear. Com a evolução do aumento de *strain* e atingindo um valor de $\epsilon_y = 0,30$, o nanotubo ainda continua com sua forma oval, ligeiramente diferente do caso anterior, e para esse nível de *strain* a molécula ainda continuar linear. Em $\epsilon_y = 0,34$, a carbina inicia o *cross-linking*, realizando novas ligações com os átomos do nanotubo, dando início à transição para conformação *zigzag* (Figura 5.1).

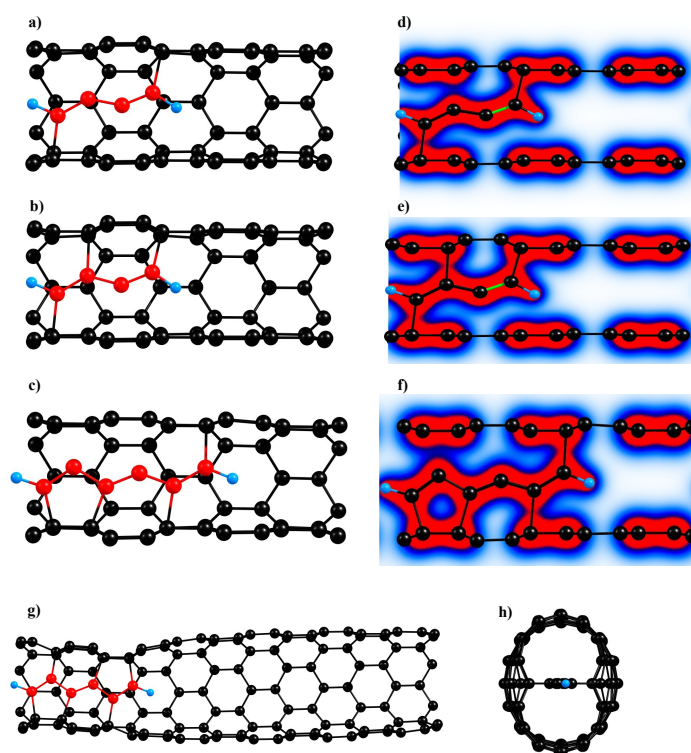


Fig. 5.2: Sistemas híbrido $C_4H_2@(8,0)$ em regime de altos valores de deformação. a) $\epsilon_y = 0,34$, b) $\epsilon_y = 0,37$. O sistema híbrido $C_6H_2@(8,0)$ sob um *strain* de $\epsilon_y = 0,37$ é mostrado em c). *Plot* da densidade de carga para a estrutura $C_4H_2@(8,0)$ para valores de d) $\epsilon_y = 0,34$ e e) $\epsilon_y = 0,37$ e para a estrutura $C_6H_2@(8,0)$ com *strain* d) $\epsilon_y = 0,37$. Os valores máximos (regiões vermelhas) usados foram de $0,15e^-/\text{\AA}^3$ para ambas estruturas híbridas. g) Visão lateral e h) frontal da estrutura $C_6H_2@(8,0)$ estável, após ser liberada depois de deformada com $\epsilon_y = 0,40$

Em um regime de alto *strain*, o comportamento dessa estrutura é semelhante à anterior. Em $\epsilon_y = 0,37$, a carbina se torna na forma *zigzag* e promove novas ligações com os átomos do nanotubo. Comprimindo mais ainda para atingir um valor $\epsilon_y = 0,40$, a carbina não sofre mudanças drásticas em sua estrutura, apenas alterações sutis no comprimento de suas ligações, tanto entre os átomos da carbina como entre os átomos do nanotubo. Essas estruturas são mostradas na Figura 5.2. O *plot* da densidade de cargas para a estrutura $C_6H_2@(8,0)$ com $\epsilon_y = 0,37$ foi feito com a finalidade de confirmar a existência das ligações covalentes (Figura 5.2(f)).

De forma análoga ao sistema anterior, foram efetuadas novas simulações para todos os sistemas em que a carbina se encontrava ligada ao nanotubo, com o mesmo objetivo de conferir a reversibilidade desses novos sistemas criados, liberando novamente os átomos dos vínculos. Como resultado, observou-se que novamente para *strains* a partir de $\epsilon_y = 0,40$ o sistema

é estável e irreversível, isto é, a carbina continua ligada às paredes do nanotubo quando as restrições nos átomos são retiradas (Figura 5.2(g-h)).

Para as estruturas restantes, $C_8H_2@(8,0)$, $C_{10}H_2@(8,0)$ e $C_{14}H_2@(8,0)$, não foram realizados cálculos de reversibilidade dos sistemas híbridos formados no regime de alto *strain*. Entretanto, realizamos cálculos para a estrutura $C_{12}H_2@(8,0)$ e os resultados obtidos apontam um comportamento semelhante ao que já foi discutido para os sistemas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(8,0)$ [33]. Então, podemos imaginar que esse comportamento se estende para todas as outras estruturas e sugerir que o início do processo de ligações sp^2 da molécula com o nanotubo acontece quando o nanotubo (8,0) sofre uma deformação a partir de $\epsilon_y = 0,30$, independente do tamanho da carbina.

Um outro efeito do alto confinamento no qual as carbinas estão sujeitas é a indução de uma mudança no comprimento das ligações $C - C$ e $C \equiv C$, onde podemos observar um aumento no comprimento das ligações triplas e uma redução no comprimento das ligações simples. Essa mudança no comprimento das ligações é observada para $\epsilon_y < 0,30$ (antes do *cross-linking*). Após $\approx 0,20$, o comprimento das ligações da carbina sofre mudanças mais acentuadas. Reforçamos que na faixa de *strain* acima de $\epsilon_y = 0,30$ a carbina tende a deixar de ser linear e passa a ter uma estrutura *zigzag*, ligada às paredes do nanotubo, perdendo o caráter sp das carbinas e a alternância de ligações. Na Figura 5.3 mostramos o comportamento do tamanho das ligações da carbina em função do *strain*.

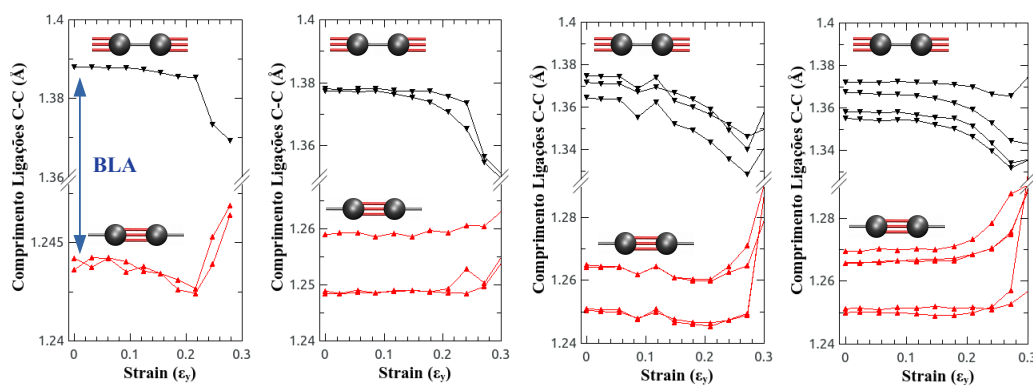


Fig. 5.3: Evolução no comprimento das ligações dos átomos de carbono das carbinas em função do *strain* uniaxial. a) $C_4H_2@(8,0)$, b) $C_6H_2@(8,0)$, c) $C_8H_2@(8,0)$ e d) $C_{10}H_2@(8,0)$.

Para todas as estruturas observa-se um comportamento análogo, ou seja, as ligações $C - C$ ($C \equiv C$) sofrem uma redução (aumento) no comprimento. Isto significa que o valor do BLA

(do inglês: *bond length alternation*, parâmetro que é definido como a diferença entre a maior e a menor ligação entre os carbonos da cadeia) é reduzido devido ao confinamento e o *strain* uniaxial. Os cálculos realizados para as duas carbinas com maior comprimento [$C_8H_2@(8,0)$ e $C_{10}H_2@(8,0)$], diferem apenas na quantidade de células unitárias utilizadas. Para essas simulações, foram usadas 6 células unitárias, totalizando 202 e 204 átomos, respectivamente.

Essa análise do tamanho das ligações foi estendida assim para carbinas maiores. Independente do tamanho da carbina, o tamanho das ligações sofre mudanças da mesma forma que as estruturas mostradas, isto é, redução no tamanho das ligações simples e acréscimo no tamanho das ligações triplas. Para todas essas estruturas, notamos uma relevante transferência de carga dos átomos do nanotubo para os átomos da carbina à medida que o nanotubo vai sofrendo *strain*. Na Figura 5.4(e) temos um *plot* dessa transferência de carga (população de Mulliken). Fica claro que carbina maiores tendem a receber mais carga do nanotubo em comparação com as carbinas menores. Nota-se a significativa diferença na quantidade de carga recebida entre as estruturas $C_4H_2@(8,0)$ e $C_{14}H_2@(8,0)$. A estrutura maior, mesmo em uma situação sem *strain*, já recebe uma certa quantidade de carga, apenas por efeito de confinamento. Quanto mais deformamos o nanotubo, mais carga a carbina recebe, onde, podemos notar que após $\epsilon_y = 0,20$ ocorre uma saturação na carga líquida transferida em todas as estruturas. Nota-se portanto, que a quantidade de carga transferida é proporcional ao tamanho da molécula. Uma análise feita com moléculas isoladas de C_nH_2 fortalece a ideia que a transferência de carga é fundamental para mudança do comprimento das ligações (ver Apêndice C).

Observamos que essa carga adicional na carbina é responsável pela mudança no comprimento das ligações triplas e simples da mesma. Podemos sugerir que o forte *overlapping* entre os orbitais π do nanotubo com os da carbina está contribuindo fortemente para a transferência de carga. Isso pode ser comprovado ao olharmos para o *plot* da densidade de cargas na Figura 5.4(a)-(d), onde o *overlapping* é mais claro.

Para o sistema híbrido $C_nH_2@(5,5)$, foram feitas simulações com a mesma metodologia utilizada para o caso das carbinas confinadas no nanotubo *zigzag* (8,0). Em um *strain* $\epsilon_y = 0,00$, o sistema não apresenta alteração significativa nas suas posições geométricas. Então, podemos sugerir que independente da quiralidade do nanotubo, o efeito de confinar uma carbina não promove mudanças relevantes na estrutura da molécula. Alcançando um *strain* $\epsilon_y = 0,17$ e $\epsilon_y = 0,26$, o nanotubo de carbono confinante apresenta uma forma ovalizada enquanto a carbina continua em sua conformidade linear. Continuando com o processo de *strain* e atingindo um valor de $\epsilon_y = 0,37$, o nanotubo ainda continua com sua forma oval e a carbina deixa de manter sua estrutura linear apresentando as primeiras ligações covalentes com o nanotubo. Nesse caso, os átomos da carbina se ligam com dois átomos do nanotubo simultaneamente, sugerindo uma

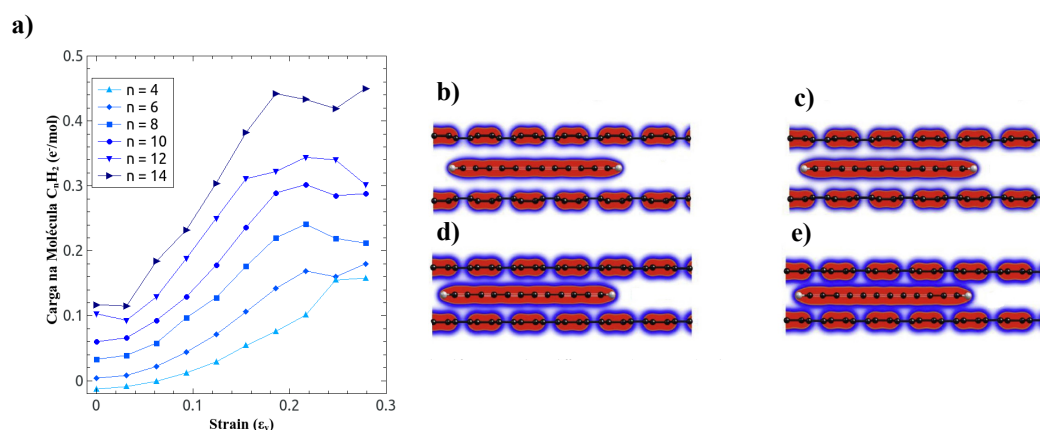


Fig. 5.4: a) Carga de Mulliken transferida do nanotubo $(8,0)$ para diferentes carbinas C_nH_2 em função do *strain*. Densidade de carga para o sistema $C_{12}H_2@(8,0)$ submetidos a diferentes valores de *strain*. b) $\epsilon_y = 0,00$, c) $\epsilon_y = 0,09$, d) $\epsilon_y = 0,18$ e e) $\epsilon_y = 0,27$. Os valores máximos (regiões vermelhas) usados para os *plots* foram de $0,10e^-/\text{\AA}^3$.

transição direta $sp - sp^2$ do átomo da carbina. Na Figura 5.5 temos a representação dessas estruturas. Diferente do observado anteriormente, a carbina promove as primeiras ligações covalentes com o nanotubo em um *strain* $\epsilon_y = 0,37$ (Figura 5.5(d) e 5.5(f)).

Como os nanotubos tem diâmetros relativamente próximos, uma possível explicação para o valor alto de *strain* necessário para o aparecimento da ligação nanotubo-cadeia é a forma como se dá o *overlapping* dos orbitais π nessas estruturas. Quando o nanotubo confinante é *zigzag* (Figura 5.6(a)) o *overlapping* dos orbitais se dá diretamente, os orbitais estão alinhados um acima do outro. Para o caso do *armchair* (Figura 5.6(b)) isso é diferente, o *overlapping* não acontece diretamente, o orbital π da carbina se posiciona entre os dois orbitais π de dois átomos do nanotubo. Podemos imaginar que se o nanotubo *armchair* fosse comprimido de tal forma que a sobreposição dos orbitais seja de forma semelhante ao *zigzag* como meio confinante, esse valor crítico de *strain* para a formação da ligação covalente provavelmente não seria tão alto.

A partir de um nível de *strain* $\epsilon_y = 0,37$ em diante, essa estrutura é estável (Figura 5.7(a)), tendo em vista que após liberarmos as restrições e o *stress* residual sobre os átomos fixos, a carbina continua ligada ao nanotubo, entretanto, de forma diferente ao visto anteriormente para o nanotubo *zigzag*. Apenas os átomos de carbono das extremidades que continuam ligados aos átomos do nanotubo. Essa disposição dos átomos da carbina se manteve para estruturas submetidas até o nível máximo de *strain* atingido, $\epsilon_y = 0,43$.

Para a estrutura $C_6H_2@(5,5)$, os resultados do processo de compressão uniaxial se asse-

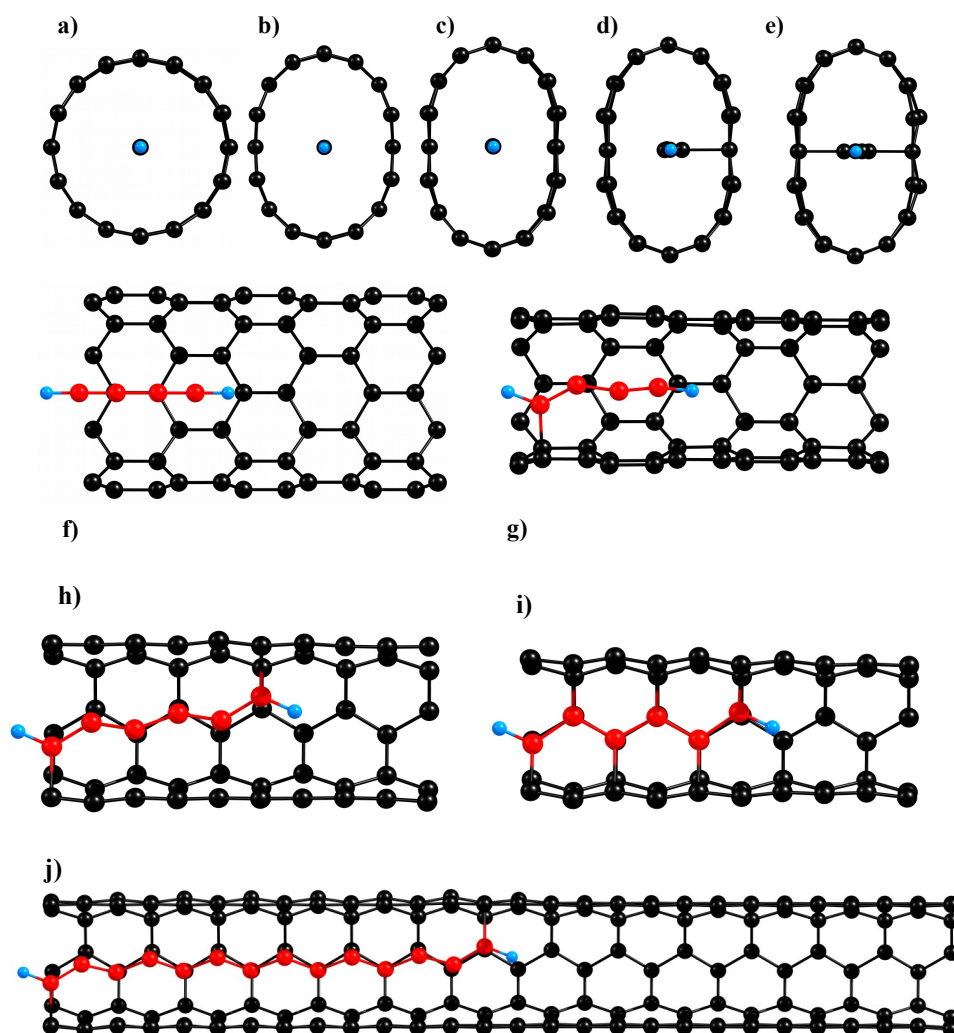


Fig. 5.5: Sistemas híbridos $C_4H_2@(5,5)$ simulados em diferentes níveis de *strain* uniaxial. *Strain* a) $\epsilon_y = 0,0$, b) $\epsilon_y = 0,17$, c) $\epsilon_y = 0,26$, d) $\epsilon_y = 0,37$. Visão lateral dos sistemas em um *strain* de e) $\epsilon_y = 0,0$ e f) $\epsilon_y = 0,37$. Para uma melhor visualização alguns átomos foram retirados e a coloração dos átomos da carbina foi alterada. Sistemas híbridos $C_6H_2@(5,5)$ e $C_{14}H_2@(5,5)$ simulados em diferentes níveis de *strain* uniaxial. *Strain* g) $\epsilon_y = 0,317$, h) $\epsilon_y = 0,43$ e i) $\epsilon_y = 0,317$

melham aos resultados obtidos nas estruturas $C_nH_2@(8,0)$ (a carbina promove as primeiras ligações covalentes para valores de *strain* em torno de $\epsilon_y = 0,30$). A carbina C_6H_2 confinada no nanotubo *armchair* (5,5) promove suas primeiras ligações em um *strain* $\epsilon_y = 0,31$, valor esse de *strain* em que a molécula dá início à sua transição conformacional, tornando-se *zigzag* (Figura 5.5(h)). Nesse nível de *strain* apenas dois átomos estão ligados covalentemente com o

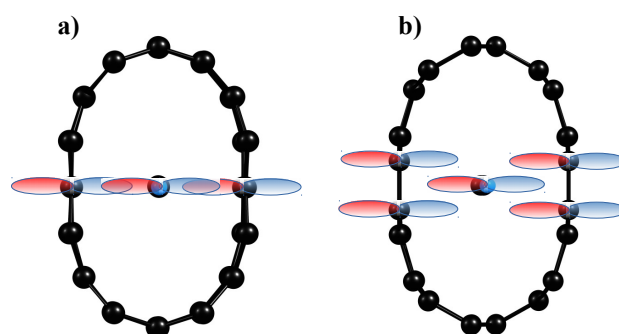


Fig. 5.6: Representação do *overlapping* dos orbitais π para o sistema a) $C_nH_2@(8,0)$ e b) $C_nH_2@(5,5)$.

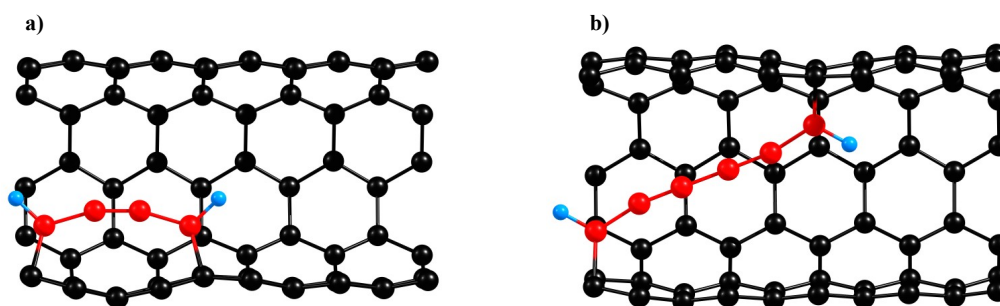


Fig. 5.7: Estrutura otimizada do sistema híbrido a) $C_4H_2@(5,5)$ e b) $C_6H_2@(5,5)$ após a liberação do *strain* e do *stress* residual nos átomos.

nanotubo. Para um alto nível de deformação ($\epsilon_y = 0,43$), a carbina promove ligações nanotubocadeia com todos seus átomos (Figura 5.5(i)). No caso da estrutura $C_{14}H_2@(5,5)$ os resultados obtidos são semelhantes ao resultados do sistema híbrido $C_4H_2@(5,5)$, pois novamente para um valor de *strain* $\epsilon_y = 0,31$ ocorre uma transição na carbina e ela torna-se *zigzag*. Nesse nível de deformação, diferente para a carbina C_6H_2 , todos os átomos da estrutura confinada não promovem ligações com os átomos do nanotubo. Cálculos com níveis mais altos de deformação não foram realizados, mas podemos imaginar que com o aumento da deformação, os átomos que não estão ligados com o nanotubo podem se ligar às paredes internas do nanotubo.

A irreversibilidade para o sistema $C_6H_2@(5,5)$ se dá a partir de $\epsilon_y = 0,375$, valor esse próximo para o caso $C_nH_2@(8,0)$. Todas as estruturas otimizadas do sistema $C_6H_2@(5,5)$ continuam com a carbina na disposição *zigzag* e presas ao nanotubo mesmo na ausência de

pressão, excetuando-se a estrutura que atingiu o $strain \epsilon_y = 0,43$. Nesse caso extremo, a cadeia tornou-se linear novamente, mas seus átomos de carbono das extremidades ligados (Figura 5.7(b)).

A modificação no comprimento das ligações em função do aumento do $strain$ também foi observada para o caso do *armchair* (5,5). Na Figura 5.8 podemos observar que o comportamento é o mesmo ao observado anteriormente, isto é, as ligações $C - C$ sofrem redução no tamanho enquanto as ligações $C \equiv C$ sofrem um aumento no tamanho. É possível observar um comportamento similar ao caso das estruturas $C_nH_2@(8,0)$.

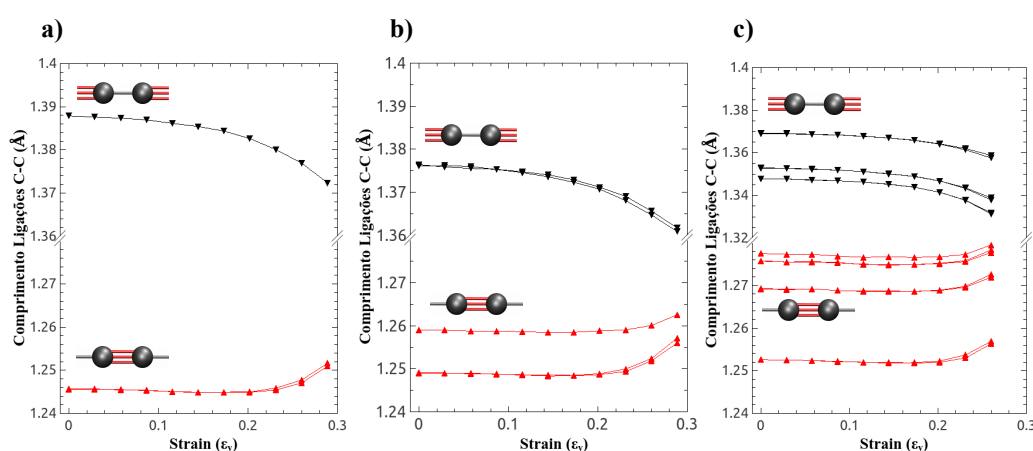


Fig. 5.8: Evolução no comprimento das ligações dos átomos de carbono das carbinas em função do $strain$ uniaxial. a) $C_4H_2@(5,5)$, b) $C_6H_2@(5,5)$, c) $C_{14}H_2@(5,5)$.

Com o intuito de investigar os efeitos de quiralidade dos nanotubos na transferência de carga para a carбина, superpomos os gráficos para ambas quiralidades (Figura 5.9). De início, observamos que as estruturas com quiralidade *armchair* tendem a ter uma saturação de carga em valores em torno de $\epsilon_y \approx 0,30$, valores esses maiores que o observado para as estruturas com quiralidade *zigzag* ($\epsilon_y \approx 0,20$). A Figura 5.9(a) sugere que quando a carбина é confinada em um nanotubo *zigzag*, ela tende a receber mais carga do que quando confinada em um nanotubo *armchair*, isto é, um nanotubo semicondutor está cedendo mais cargas que um nanotubo metálico. Entretanto, devido ao fato dos nanotubos utilizados possuírem valores ligeiramente diferentes de diâmetro (d_0), a comparação do $strain$ entre eles se torna mais complexa. Reescalamos o mesmo gráfico com a variável independente sendo a deformação d , isto é, a distância entre as paredes do nanotubo, pois esse valor pode ser comparado para todas as estruturas utilizadas (Figura 5.9(b)). Para as estruturas menores C_4H_2 e C_6H_2 , quando confinadas em

nanotubos metálicos elas recebem ligeiramente mais carga de que quando confinadas em nanotubos semicondutores. O efeito continua igual mesmo após a saturação de carga. Entretanto, para a carbina maior, $C_{14}H_2$, o efeito de quiralidade é praticamente irrelevante, tendo alguma relevância apenas após a saturação de carga da estrutura $C_{14}H_2@(8,0)$.

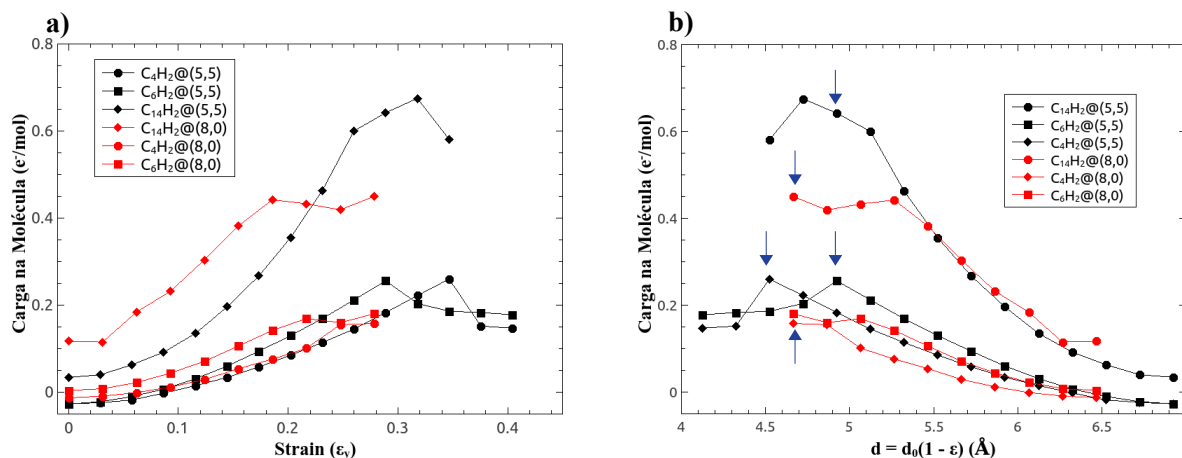


Fig. 5.9: Transferência de carga dos nanotubos (5,5) e (8,0) para diferentes carbinas C_nH_2 em função do a) *strain*, em função da b) distância entre as paredes do nanotubo. As setas representam o limite da conformação linear das moléculas.

5.2 Propriedades Vibracionais

Esta parte do trabalho consistiu em avaliar o comportamento vibracional das carbinas confinadas, isto é, verificar se, com o aumento da pressão uniaxial no nanotubo, as frequências dos modos vibracionais das carbinas poderiam diminuir conforme recentes experimentos sugerem[32]. Portanto, após o cálculo de otimização estrutural, foi realizado o cálculo dos modos vibracionais usando o método da diagonalização da matriz de constante de força.

Para o sistema híbrido $C_nH_2@(8,0)$, realizamos os cálculos dos modos normais para $n = 4, 6, 8$ e 10. As estruturas simuladas possuíam o mesmo número de átomos e células unitárias usadas anteriormente no cálculo de relaxamento de geometria. De fato, observamos um *redshift* nos valores das frequências dos modos vibracionais da carbina com o aumento do *strain*. Essa redução pode ser tratada como um comportamento anômalo, pois comumente com o aumento da pressão espera-se um *blueshift* como resposta da frequência vibracional dos materiais. Focamos nossa análise apenas nos modos com frequências em torno de 2000 cm^{-1} , pois é nessa

região do espectro que se encontram os modos vibracionais devidos ao estiramento das ligações $C \equiv C$ da molécula. Observou-se que para todos os sistemas analisados apenas o efeito do confinamento causa um *redshift* nas frequências, isto é, mesmo sem aplicar o *strain* no nanotubo, as frequências moleculares do C_nH_2 já sofrem leves reduções.

A carbina C_4H_2 possui dois modos vibracionais de estiramento (Figura 5.10(a)) longitudinal nas proximidades de 2000 cm^{-1} . O modo de maior frequência é simétrico e o outro antissimétrico (A_{1g} e A_{2u} , respectivamente). Os modos da molécula isolada possuem valores de frequências de 2180 cm^{-1} e 2005 cm^{-1} . Logo após a molécula ser confinada ocorre uma pequena redução na frequência mais alta enquanto a outra permanece praticamente constante, agora com valores de $2176,4\text{ cm}^{-1}$ e 2005 cm^{-1} . Na Figura 5.10(b) podemos observar a relação da frequência com o *strain* e assim percebemos o comportamento anômalo desses modos vibracionais, isto é, a frequência de vibração da carbina sofre um decréscimo com o aumento da compressão uniaxial do nanotubo.

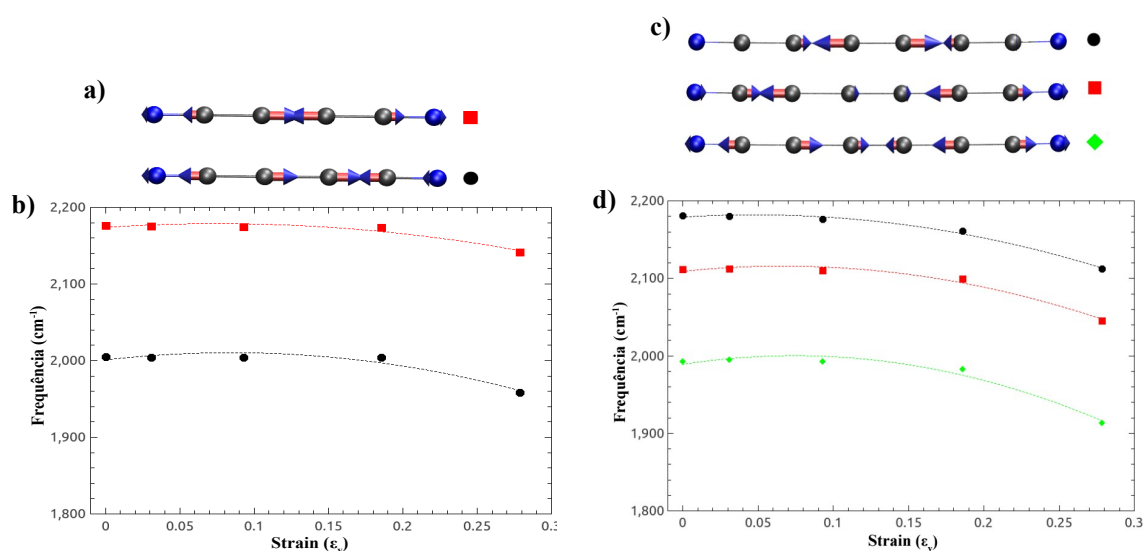


Fig. 5.10: Modos vibracionais da carbina C_4H_2 com frequências em torno de 2000 cm^{-1} confinadas no nanotubo (8, 0). a) Modo A_{1g} e modo A_{2u} e a b) relação da frequência de vibração da carbina pelo *strain*. Modos vibracionais da carbina C_6H_2 com frequências em torno de 2000 cm^{-1} . c) Modos A_{1g} e A_{2u} e a d) relação da frequência de vibração da carbina pelo *strain*. Usamos uma função parabólica para o ajuste dos dados.

Para a estrutura híbrida $C_6H_2@(8, 0)$ também observamos que as frequências dos modos vibracionais da carbina, tendem a diminuir com o aumento da taxa de compressão do nanotubo. Fizemos a análise dos três modos com frequências em torno de 2000 cm^{-1} , dois modos com

simetria A_{1g} e um modo com simetria A_{2u} . Os deslocamentos atômicos desses modos podem ser conferidos na Figura 5.10(c). A mesma metodologia empregada no sistema anterior também foi utilizada para o sistema $C_6H_2@(8,0)$. As três maiores frequências da molécula isolada, em ordem decrescente, são 2204 cm^{-1} , 2124 cm^{-1} e 1995 cm^{-1} . Esses três modos sofrem um *redshift* após a molécula ser confinada no nanotubo, para os seguintes valores de frequência, 2181 cm^{-1} , 2111 cm^{-1} e 1992 cm^{-1} . Na Figura 5.10(d) podemos observar o comportamento das frequências dos modos normais de vibração dessa estrutura. Notamos novamente o *redshift* quando a estrutura é comprimida. Nestas estruturas podemos notar que a variação dessas frequências até um valor de *strain* 0,20 se dá de maneira suave, mas após esse valor a variação de frequência tende a ser mais acentuada.

Para as moléculas maiores, C_8H_2 e $C_{10}H_2$ confinadas no nanotubo (8,0), o comportamento das frequências é análogo ao que ocorre para as duas menores moléculas (Figura 5.11), o que nos leva à uma generalização do comportamento das frequências com o *strain*. Podemos levantar a afirmação de que a ocorrência do *redshift* das frequências é independente do tamanho da carбина. Entretanto, a taxa na qual esse *redshift* ocorre é aparentemente diferente, pois ao observar a Figura 5.11, é possível notar que essas moléculas tem uma maior variação das frequências em comparação com as cadeias menores. Nas carbinas menores, apenas após *strain* de 0,20, foi observado uma mudança significativa no comportamento das frequências. Para as carbinas maiores (C_8H_2 e $C_{10}H_2$) essa redução significativa ocorre nos níveis iniciais de deformação.

Andrade *et al.*[32] sugeriram que uma redução nas frequências com o aumento da compressão poderia ser ocasionado devido a uma coalescência das carbinas confinadas, pois com o acréscimo do tamanho esses modos vão sofrendo um relaxamento e assim suas frequências diminuem. Em acréscimo à essa conclusão, podemos associar esse comportamento na redução da frequência à transferência de carga dos átomos do nanotubo para a carбина. Podemos também sugerir que quanto mais cargas são transferidas para a carбина, mais a frequência dos modos normais das cadeias de carbono é reduzida, pois conforme foi visto na Figura 5.4(e), quanto maior for a carбина, maior a quantidade de carga transferida do nanotubo de carbono.

Para o caso dos nanotubos *armchair* (5,5), devido ao alto custo computacional, os cálculos foram limitados à apenas duas estruturas, $C_4H_2@(5,5)$ e $C_6H_2@(5,5)$. Conforme visto anteriormente, a carбина C_4H_2 confinada no nanotubo (5,5) possui dois modos normais de vibração na região de 2000 cm^{-1} . Na Figura 5.12(a) podemos observar o comportamento desses dois modos, o simétrico e o antissimétrico em um regime de baixo *strain* (região em que a carбина não se ligou ao nanotubo).

Mais uma vez, os resultados concordam com o obtido anteriormente para o nanotubo (8,0). Os valores das frequências estão reduzindo com o aumento do *strain* e desta forma, indepen-

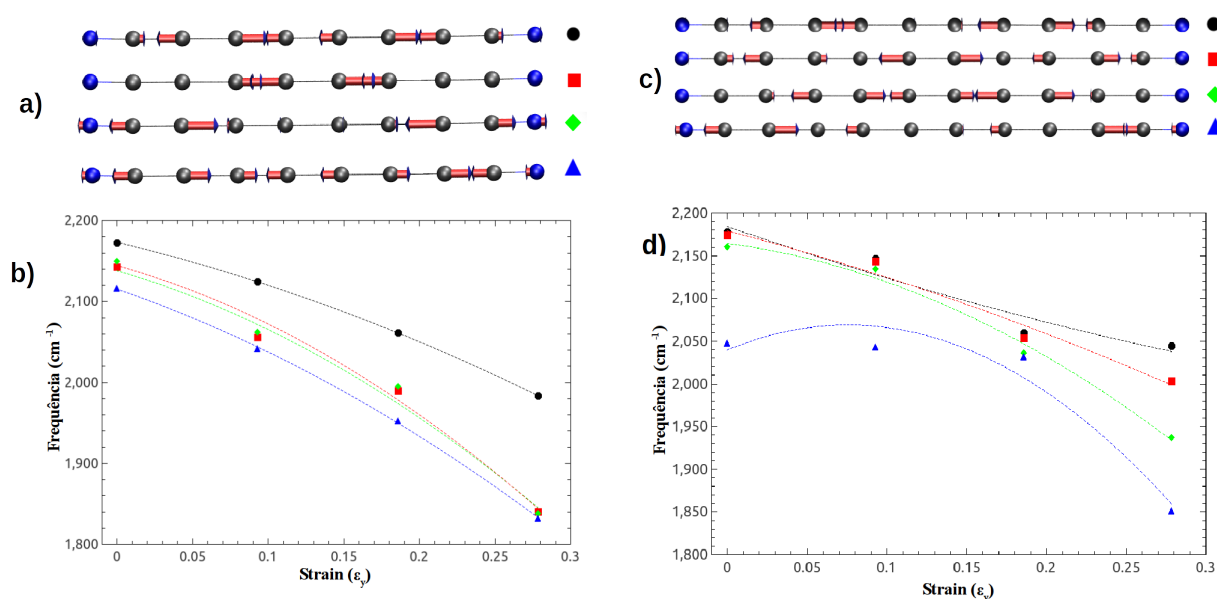


Fig. 5.11: Modos vibracionais das carbina C_8H_2 e $C_{10}H_2$ com frequências em torno de 2000 cm^{-1} confinadas no nanotubo $(8,0)$. a) e c) Modos A_{1g} e A_{2u} , b) e d) relação da frequência de vibração da carbina pelo *strain*. Usamos uma função parabólica para o ajuste dos dados.

dendo da quiralidade do nanotubo utilizado como meio confinante. Diferente da metodologia empregada anteriormente, focamos também no regime de alto *strain*, isto é, averiguamos o comportamento dos modos vibracionais da carbina quando ela está ligada ao nanotubo de carbono. Nosso interesse reside nos modos com frequências nas regiões de 2000 cm^{-1} . A análise desses modos em regiões de alto *strain* é um tanto quanto complicada, pois esses modos tendem a se sobrepor com os modos do nanotubo ou então pode ocorrer uma quebra de degenerescência dos modos vibracionais da carbina. Nas regiões mais altas de *strain*, o modo simétrico visto anteriormente desapareceu e apareceu um outro modo simétrico com frequência nas proximidades de 2000 cm^{-1} porém bem mais baixa que os valores anteriores. Um modo antissimétrico ainda se faz presente, mas houve um *redshift* considerável no seu valor de frequência. Essa forte redução está intimamente ligada ao fato de que nessa região de *strain* já ocorreu a formação de uma nova estrutura ligada híbrida (Figura 5.12(b)).

Na estrutura $C_6H_2@(5,5)$ focamos nos dois modos de maiores frequências, pois esses modos persistem até o valor máximo de *strain* atingido, $\epsilon_y = 0,43$. Na Figura 5.13 podemos conferir esses modos e confirmar que a simetria do modo permanece inalterada e mais uma vez os valores de frequência diminuem com o *strain* (no *strain* máximo esses valores aumentam). Portanto, observa-se que esse comportamento de redução de frequências independe do tamanho da carbina e também da quiralidade do nanotubo usado como meio confinante.

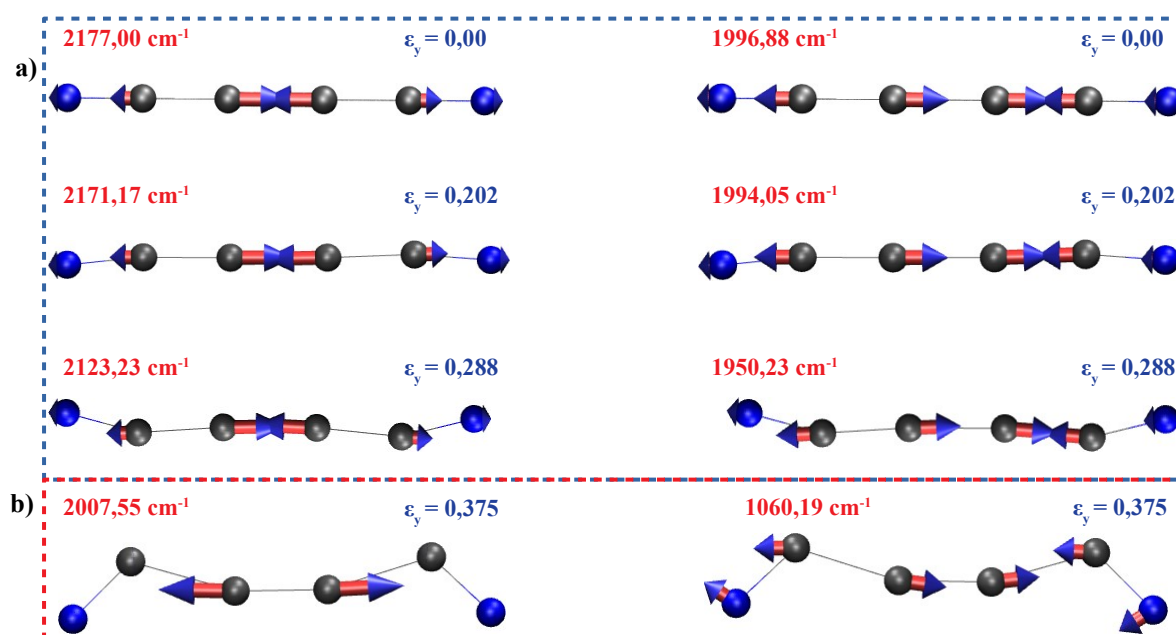


Fig. 5.12: a) Modos vibracionais simétricos e antissimétricos puros da carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo *armchair* (5,5) em regime de baixo *strain*. b) Modos vibracionais simétricos e antissimétricos puros da carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo *armchair* (5,5) após a liberação da pressão em regime de alto *strain*.

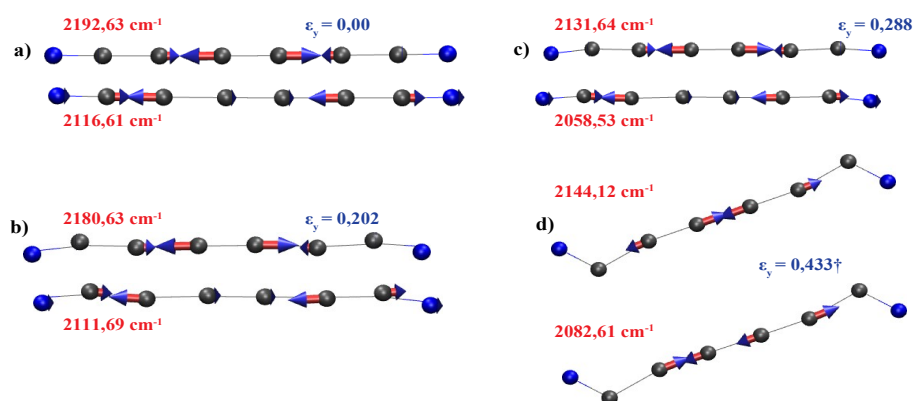


Fig. 5.13: Modos vibracionais simétricos puros da carbina C_6H_2 confinada em um nanotubo *armchair* (5,5). † Disposição da estrutura após a retirada do *strain* (no valor explicitado na figura) sobre os átomos, se estabilizando com essa conformidade..

5.3 Propriedades Eletrônicas

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os cálculos de estrutura eletrônica para os sistemas híbridos $C_nH_2@(8, 0)$ e $C_nH_2@(5, 5)$ ($n = 4$ e 14). Escolhemos tais estruturas a fim de observar o efeito do tamanho da cadeia nas propriedades eletrônicas dos nanotubos. Observamos que a estrutura eletrônica desses híbridos se alteram significativamente com o *strain* aplicado, modificando tanto da carbina como o nanotubo de carbono.

A reibridização dos orbitais é um fator importante na modificação da estrutura eletrônica de qualquer material nanoestruturado. Isso não é diferente para as estruturas em foco nesse trabalho. Conforme explicado anteriormente, com a aplicação do *strain*, os orbitais do nanotubo de carbono se aproximam dos orbitais da carbina, e tendem a se reibridizarem. Observamos que isso provoca uma redução no valor do *gap* eletrônico da carbina. Esse efeito ocorre para ambas C_4H_2 e $C_{14}H_2$, diferindo apenas na amplitude da variação desse *gap*.

Na Figura 5.14(a-b) mostramos a PDOS (*projected density of states*) e o comportamento da estimativa do *gap* em função do *strain* da estrutura $C_4H_2@(8, 0)$. No gráfico da PDOS sobre a cadeia de carbono podemos perceber uma forte reibridização dos orbitais a partir de um *strain* de 0,061, pois conforme observado, ocorre um *split* no HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) da molécula. Considerando os estados mais próximos do nível de Fermi como os valores representativos do HOMO e LUMO em função do *strain*, podemos estimar que o *gap* está diminuindo com o aumento de *strain*, pois percebemos que os níveis de valência estão se deslocando em direção ao nível de Fermi, mais rápido do que os níveis de condução se afastam do mesmo. Uma vez que foi definido esses pontos mais próximos do nível de Fermi como HOMO e LUMO, podemos tomar a diferença entre eles e obter o *gap*, que é exposto na Figura 5.14(b), evidenciando assim a redução do *gap* da carbina com o aumento do *strain*. Como forma de avaliarmos a variação do *gap* para moléculas e nanotubos diferentes, propomos uma taxa de variação do tipo $\frac{\Delta E_g}{\Delta d}$, onde E_g é o valor estimado do *gap* e d a distância entre as paredes do nanotubo que está se aproximando da carbina. Para o $C_4H_2@(8, 0)$, obtemos um variação $\frac{\Delta E_g}{\Delta d} = 0,535 \text{ eV/\AA}$.

Efeito semelhante ocorre para a carbina maior, $C_{14}H_2@(8, 0)$, mas com algumas pequenas diferenças. Primeiro, observamos uma maior reibridização dos orbitais moleculares (Figura 5.14(e)). O que pode ser justificado pelo fato da carbina ser maior. Segundo, a variação da estimativa do *gap* (Figura 5.14(f)) para essa estrutura é maior em comparação à anterior, pois observamos uma taxa de variação de $\frac{\Delta E_g}{\Delta d} = 0,972 \text{ eV/\AA}$. Para valores de *strain* maiores, os orbitais moleculares já estavam bastante reibridizados com as bandas dos nanotubos tornando difícil a estimativa do *gap*.

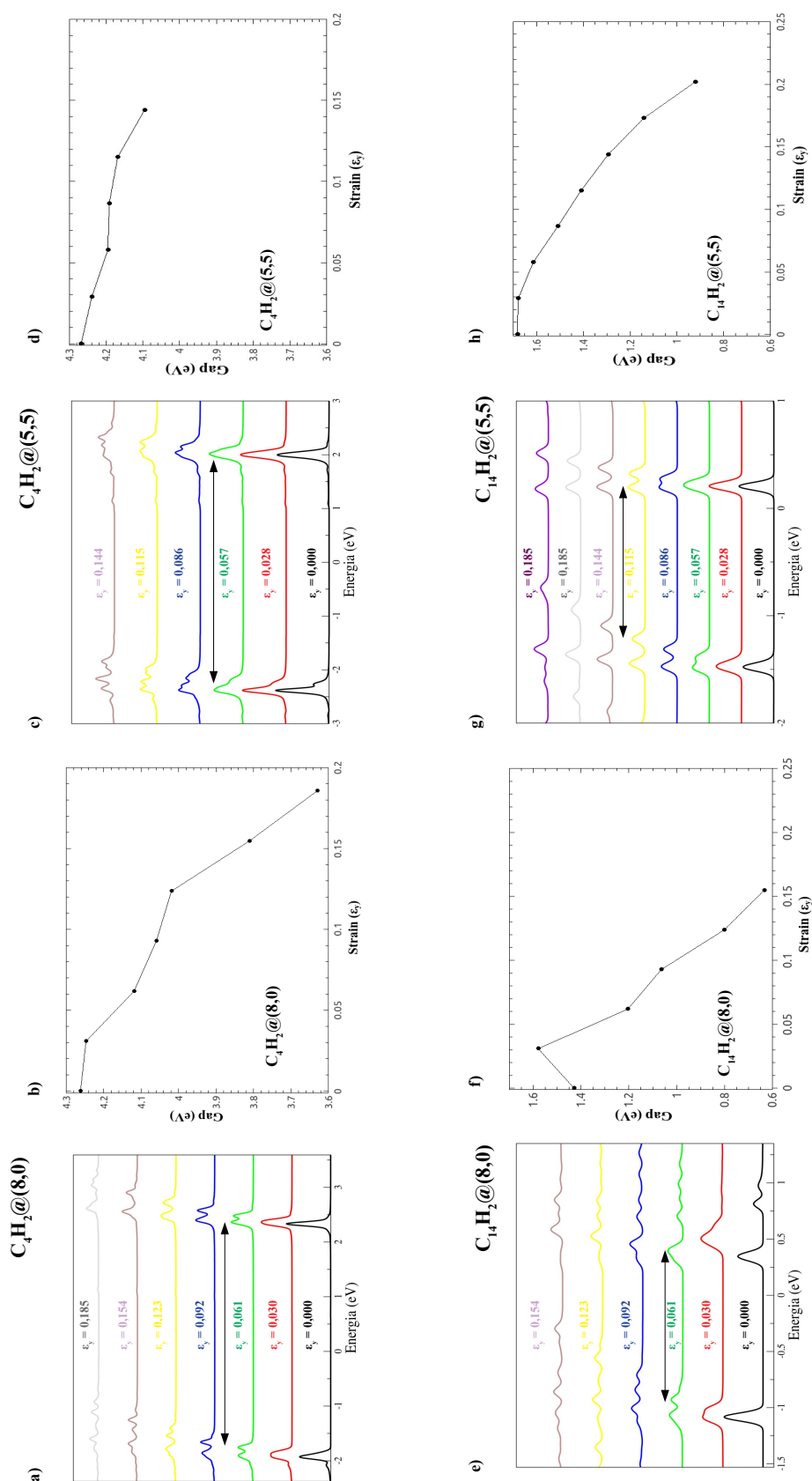


Fig. 5.14: PDOS sobre carbina C_4H_2 confinada em um nanotubo a) (8,0) e c) (5,5) com suas respectivas estimativas de *gap* b) e d). PDOS sobre carbina $C_{14}H_2$ confinada em um nanotubo e) (8,0) e g) (5,5) com suas respectivas estimativas de *gap* f) e h).

	$C_4H_2@(8,0)$	$C_{14}H_2@(8,0)$	$C_4H_2@(5,5)$	$C_{14}H_2@(5,5)$
$\frac{\Delta E_g}{\Delta \epsilon_y}$ (eV)	-3,310	-5,954	-1,070	-3,752
$\frac{\Delta \epsilon_y}{\Delta d}$ (1/Å)	-0,161	-0,163	-0,133	-0,135
$\frac{\Delta E_g}{\Delta d}$ (eV/Å)	0,535	0,972	0,143	0,507

Tab. 5.1: Taxas de variações dos sistemas híbridos $C_nH_2@SWCNT$.

Tal resultado sugere que independente do tamanho da carbina, o *gap* irá sofrer uma redução e essa redução é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia. Quanto à estrutura eletrônica do nanotubo de carbono, para esta não foram observadas mudanças significativas, principalmente no caso da carbina menor (Figura 5.15(a)). Observa-se apenas uma pequena modificação na banda de condução em um *strain* $\epsilon_y = 0,185$. Então, podemos afirmar que a carbina menor pouco modifica a estrutura eletrônica do nanotubo de carbono quando se aplica a deformação, enquanto que para a carbina maior já percebemos mudanças na banda de condução apenas devido o efeito de confinamento. Entretanto, essas mudanças estão relacionadas a forte reibridização dos orbitais dessas nanoestruturas. Quando comparado com o nanotubo puro, o *gap* do nanotubo (8,0) fecha com a mesma taxa, independente da presença da carbina. Então, podemos lançar a hipótese que a carbina é bastante afetada pelo nanotubo de carbono enquanto este é pouco afetado pela carbina, no que diz respeito à sua estrutura eletrônica.

Comportamento semelhante ocorre para o caso em que o nanotubo confinante é um condutor, isto é, o nanotubo *armchair* (5,5). Observamos entretanto, que a variação do *gap* da carbina é menor em comparação com as que são confinadas no nanotubo (8,0). Na Figura 5.14(c-d) podemos observar o comportamento da estrutura eletrônica do sistema híbrido $C_4H_2@(5,5)$ com o aumento do *strain*. Nota-se uma forte reibridização dos orbitais quando atinge-se um valor de *strain* em torno de 0,086. Conforme dito anteriormente, notamos que a variação do *gap* é menor em comparação com a mesma carbina confinada no nanotubo (8,0). Para essa estrutura encontramos uma taxa de variação em torno de $\frac{\Delta E_g}{\Delta d} = 0,143$ eV/Å.

Efeito semelhante ocorre para a carbina maior, mas aparentemente os estados apenas sofrem um *split* em um *strain* em torno de 0,086. A variação do *gap* para essa estrutura foi em torno de $\frac{\Delta E_g}{\Delta d} = 0,507$ eV/Å, que também é menor quando se compara a mesma carbina confinada no nanotubo (8,0). Na Tabela 5.1, dispomos os valores das respectivas variações do *gap* para cada sistema híbrido.

A redução do *gap* para as cadeias de carbono é esperado pois conforme visto na seção

anterior, há uma significativa redução do BLA. As poliinas ($BLA \neq 0$) são moléculas com *gap* finito, enquanto que o cumuleno ($BLA = 0$) é metálico[73]. Portanto, o forte confinamento na qual as moléculas são submetidas sugere uma transição poliina \rightarrow cumuleno, ou seja, uma tendência de metalização das cadeias de carbono.

Para entender a diferença na variação do *gap* para uma mesma carbina em nanotubos diferentes, podemos recorrer novamente a Figura 5.6, pois conforme a metodologia que adotamos para nossas simulações, notamos que o caso em que usa-se um nanotubo *zigzag* os orbitais do nanotubo e da carbina sofrem um *overlapping* de forma direta, diferente do caso em que usamos um nanotubo *armchair*. Tal efeito pode causar uma maior reibridização dos estados e ser o motivo pelo qual a variação de *gap* é maior no caso em que usamos o nanotubo (8, 0). Então, a forma como o *gap* e os estados da carbina vão se comportar, dependem ligeiramente da forma na qual o nanotubo é deformado.

No que se refere a estrutura eletrônica do nanotubo de carbono (5, 5), novamente não foram encontrado mudanças drásticas. As regiões onde se localizam as singularidades de Van Hove, permanecem praticamente inalteradas em função do *strain* aplicado. Podemos notar uma leve modificação na banda de valência e condução quando atingimos um *strain* em torno de 0,173. Essas mudanças não são tão significativas, de forma que concluir que a presença da carbina pouco modifica a estrutura eletrônica do nanotubo (5, 5) sob compressão, comportamento que é semelhante tanto pra carbina menor quanto pra maior.

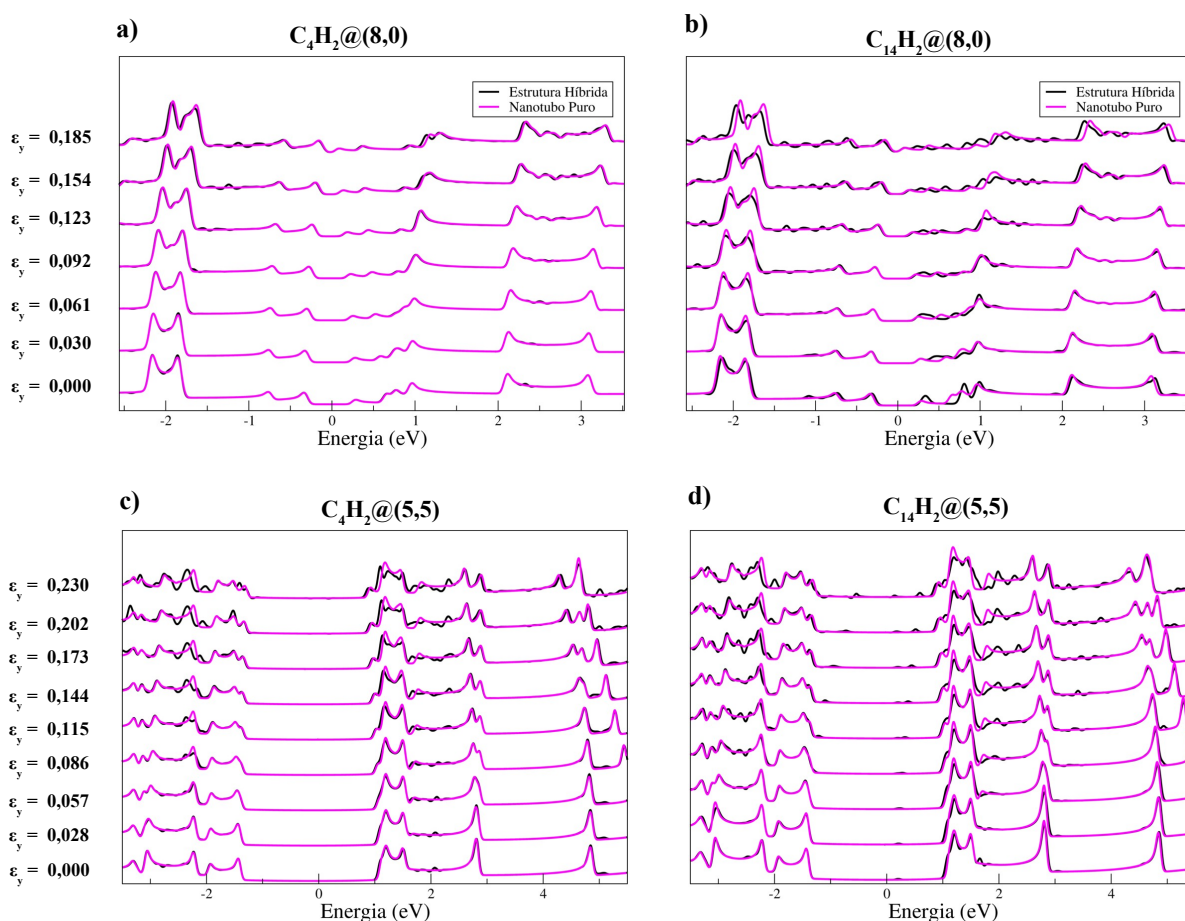


Fig. 5.15: a) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_4H_2@(8,0)$ (preta). b) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_{14}H_2@(8,0)$ em diferentes níveis de *strain*. c) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_4H_2@(5,5)$ (preta). d) PDOS do nanotubo de carbono puro (magenta) juntamente com a PDOS sobre o nanotubo do sistema híbrido $C_{14}H_2@(5,5)$ (preta) em diferentes níveis de *strain*.

Capítulo 6

Feixes de $C_nH_2@SWCNT$ Sob Pressão Hidrostática

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos da análise estrutural para os sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ e $C_nH_2@(5,5)$ ($n = 4$ e 6), dispostos em feixes (*bundles*) e submetidos à compressão. Nessa parte foi adotada uma nova metodologia, ao invés de utilizarmos *strain* para deformar as estruturas, aplicamos pressão de forma hidrostática com o auxílio da interação intertubular. Analisamos a variação do comprimento das ligações e percebemos o mesmo comportamento qualitativo observado para o caso em que as estruturas foram submetidas a um *strain* uniaxial, isso é, as ligações triplas aumentam e as simples diminuem (na média). Observamos também que em altas pressões ocorre *cross-linking* da carbina com o nanotubo de carbono e também uma subsequente polimerização entre os nanotubos do feixe. Com o intuito de buscar um paralelo entre os resultados, realizamos cálculos de altas pressões com feixes de nanotubos de carbono (8,0) e (5,5) puros (*pristine*).

6.1 Análise Estrutural - Nanotubos de Carbono Puros

Realizamos simulações com feixes nanotubos de carbonos *pristine* sob altas pressões. O objetivo dessa análise foi tentar buscar um paralelo entre as estruturas puras e híbridas. Essas estruturas foram submetidas a um aumento de pressão gradativa e cada simulação subsequente era realizada com um aumento de 2,0 GPa em relação a anterior. Buscamos identificar os valores críticos de pressão, isto é, a pressão na qual a estrutura sofre uma transição de fase estrutural. Como forma de identificarmos a região de pressão onde ocorre essa transição, colhemos o volume dessas estruturas em função da pressão aplicada (Figura 6.1).

Em cada um dos gráficos da Figura 6.1 podemos notar duas descontinuidade significativas.

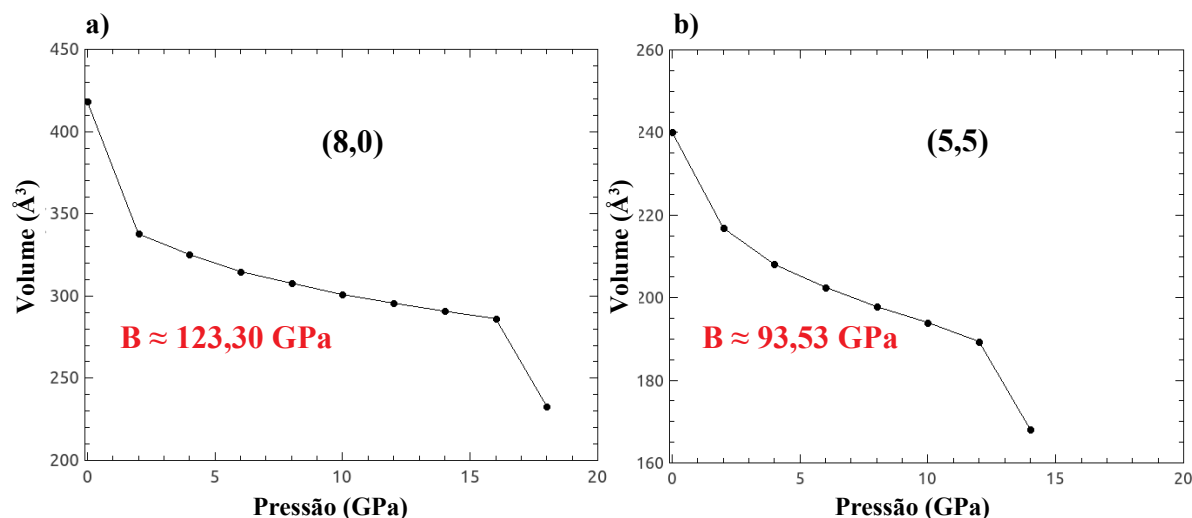


Fig. 6.1: Gráfico $V \times p$ do feixe de nanotubos de carbono submetidos a altas pressões com seus respectivos valores do módulo de *bulk* são listados nas Figuras.

A primeira ocorre em ambas estruturas entre 0,0 GPa e 2,0 GPa. Entretanto, esta transição não altera a estrutura circular dos nanotubos de carbono. Observamos na verdade, que ocorre um aumento no empacotamento, os nanotubos adjacentes tendem a se aproximarem mais um dos outros, diminuindo assim consideravelmente o volume da célula unitária. Tal comportamento é esperado pois os funcionais GGA são conhecidos por subestimar a atração de Van der Waals. Já a segunda transição é uma mudança radical na estrutura tubular dos nanotubos de carbono[74]. Na Figura 6.1(a), para o nanotubo *zigzag*, essa transição se caracteriza pela variação abrupta de volume na região de pressão entre 16,0 GPa e 18,0 GPa. Essa estrutura além do colapso, também polimerizou com os nanotubos adjacentes. Podemos estimar assim que a pressão de colapso dessa estrutura seja em torno de 17,0 GPa.

Para o feixe de nanotubos *armchair*, a região de pressão de colapso é menor que o caso anterior, o que já era esperado, pois o diâmetro do nanotubo (5,5) é ligeiramente maior que do nanotubo (8,0). A região crítica para essa estrutura foi aproximadamente entre 12,0 GPa e 14,0 GPa (Figura 6.1(b)). Essa estrutura não polimerizou como o feixe de nanotubos (8,0), e apenas sofreu um colapso estrutural. Através da inspeção da curva de entalpia e pressão[75], obtemos um valor de pressão de colapso de 11,87 GPa, valor menor que o obtido para o nanotubo *zigzag*, em conformidade com a lei de Lèvy-Carrier[47]. Essas estruturas colapsadas podem ser conferidas na Figura 6.2.

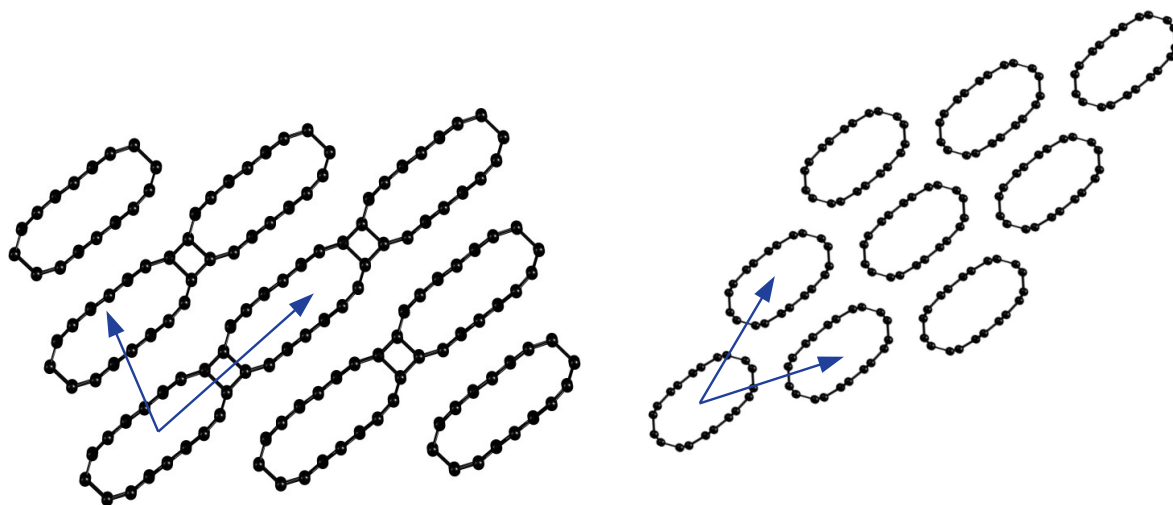


Fig. 6.2: Feixes de nanotubos (8, 0) e (5, 5), respectivamente. Disposição dos mesmos após atingir a pressão de colapso, 17, 0 GPa para (8, 0) e 11, 87 GPa para o (5, 5).

6.2 Análise Estrutural - Sistemas Híbridos $C_nH_2@SWCNT$

Nosso objetivo em submeter um feixe dos sistemas híbridos às altas pressões foi o de investigar se a presença da carбина influencia de alguma forma na deformação e conseqüentemente no colapso dos nanotubos. Esta metodologia é também esta é uma forma de validação da que usamos no capítulo anterior em relação ao *strain* uniaxial, a fim de verificar se comportamentos semelhantes são observados. Diferente do *strain* uniaxial em estruturas isoladas, onde tínhamos um maior controle sobre como a estrutura era deformada, no caso de pressão hidrostática sobre os feixes o controle se dá fixando a pressão e deixando as flutuações de volume e conformação geométrica dos nanotubos acontecerem.

Para o sistema híbrido $C_4H_2@(8, 0)$ e $C_6H_2@(8, 0)$ notamos uma diferença clara na região de pressão em que ocorre a segunda transição da estrutura (a primeira ocorre devido ao empacotamento do *bundle*). No gráfico $V \times p$ (Figura 6.3) observamos que esta transição se dá em uma região entre 28, 0 GPa e 30, 0 GPa para $C_4H_2@(8, 0)$ e 34, 0 GPa e 36, 0 GPa $C_6H_2@(8, 0)$.

Essa transição também é caracterizada pela polimerização dos nanotubos de carbono — da mesma forma que se deu para o nanotubo puro — com seus vizinhos e além do mais ocorre o *cross-linking* da carбина com o nanotubo de carbono (Figura 6.3). Para o sistema híbrido $C_nH_2@(5, 5)$ notamos que além das duas mudanças abruptas de volume, o empacotamento e

cross-linking observados nos sistemas anteriores, outra descontinuidade é observada na região de 20,0 GPa para ambas estruturas (Figura 6.4). Esta descontinuidade está associada a ovalização dos nanotubos de carbono, que no nanotubo *armchair*, se dá de forma abrupta, diferente do caso em que o nanotubo confinante é *zigzag*, onde a ovalização ocorre de forma contínua na curva $V \times p$. Isto se deve ao fato de o nanotubo (5,5) ter um diâmetro ligeiramente maior [75]. Além disso, percebemos que as estruturas com carbinas menores, $C_4H_2@(8,0)$ e $C_4H_2@(5,5)$ promovem o *cross-linking* em regiões ligeiramente mais baixas de pressão do que as carbinas maiores, $C_6H_2@(8,0)$ e $C_6H_2@(5,5)$. Percebemos ainda, que uma mesma carбина confinada no nanotubo de maior diâmetro (nanotubo (5,5)), promove o colapso e conseqüentemente o *cross-linking* em regiões ligeiramente mais altas de pressões que os nanotubos de diâmetro menor (nanotubo (8,0)). Esses resultados são semelhantes aos observados quando essas estruturas estavam sob *strain*, pois no capítulo anterior notamos que quando a carбина estava confinada no nanotubo (8,0) ela promovia as primeiras ligações com o nanotubo em regiões de *strain* ligeiramente mais baixas que no caso da carбина confinada no nanotubo (5,5), mesmo considerando a diferença entre o diâmetro de cada nanotubo. Entretanto, a carбина confinada no nanotubo (5,5) promove o *cross-linking* em uma distância d ligeiramente menor com o nanotubo do que quando confinada em um nanotubo *zigzag*.

No caso do nanotubo confinante (5,5) ocorreu um processo diferente do caso do nanotubo puro. No sistema híbrido, os nanotubos polimerizaram, comportamento esse que não ocorreu para os nanotubos puros. Entretanto, o processo de polimerização é diferente do usual, pois se dá pela formação de ligações covalentes nas regiões planas dos nanotubos colapsados. O comportamento da carбина em tornando-se *zigzag*, em altas pressões, é mantido (Figura 6.4). Nesse sentido, esperamos que o comportamento das carbinas maiores ($n > 6$) deve ser similar. Conforme observado nas Figuras 6.3 e 6.4, a presença da carбина afeta diretamente o módulo de *bulk* do nanotubo. Para todas as estruturas, a carбина aumentou o módulo de *bulk*, isto é, os sistemas híbridos apresentam uma maior resistência à compressão. Interessante notar que os átomos que participam desse processo de polimerização “*flat-flat*” (plano-plano) são os primeiros vizinhos dos átomos das paredes do nanotubo que se ligam a cadeia. Assim, a hibridização sp^3 produzida pelo *cross-linking* nanotubo-cadeia induz uma polimerização da superfície externa entre os nanotubos em *bundle*. Notamos que no caso do sistema híbrido $C_nH_2@(8,0)$, o módulo de *bulk* da estrutura é maior para o caso da carбина maior, C_6H_2 . Para a estrutura híbrida $C_4H_2@(8,0)$, encontramos um valor para o módulo de *bulk* em torno de $B = 179,60$ GPa. Enquanto para a estrutura $C_6H_2@(8,0)$, encontramos um valor em torno de $B = 204,67$ GPa. Esses valores do módulo de *bulk* são, evidentemente, maiores que para o caso do nanotubo (8,0) puro, que foi de $B = 123,30$ GPa.

Estrutura	B_1 (GPa)	B_2 (GPa)
(8, 0)	123, 30	N/A
(5, 5)	93, 53	N/A
$C_4H_2@(8, 0)$	179, 60	N/A
$C_6H_2@(8, 0)$	204, 67	N/A
$C_4H_2@(5, 5)$	153, 35	123, 81
$C_6H_2@(5, 5)$	123, 81	N/A

Tab. 6.1: Feixes de nanotubos puros e estruturas híbridas com seus respectivos módulos de *bulk*, calculados pouco antes das transições estruturais.

Para o sistema híbrido $C_nH_2@(5, 5)$, o comportamento foi similar – em parte – ao da estrutura anterior. Observamos que a carбина também afeta o módulo de *bulk* do nanotubo (5, 5), elevando seu valor. O módulo de *bulk* encontrado para o nanotubo (5, 5) puro foi de $B = 93, 53$ GPa. Para o caso da estrutura $C_4H_2@(5, 5)$, calculamos dois módulos de *bulks*, antes da cada uma das transições. O primeiro módulo de *bulk* (transição circular-oval) possui um valor de $B = 153, 35$ GPa, enquanto o segundo (transição oval-colapsada (*cross-linking*)) possui um valor de $B = 123, 81$ GPa. O efeito da carбина em causar um aumento no módulo de *bulk* também foi observado para a estrutura $C_6H_2@(5, 5)$, contudo, esse valor do módulo de *bulk* (antes da primeira transição) é menor quando comparado com o módulo da carбина menor confinada. Mas, observando a Figura 6.4(b), sugerimos que o módulo de *bulk* após a primeira transição será maior em comparação com a estrutura $C_4H_2@(5, 5)$. Na Tabela 6.1, dispomos os valores encontrados para o módulo de *bulk* de cada estrutura.

Da mesma forma que foi realizado para as estruturas submetidas a *strain*, também direcionamos nossa atenção para o comportamento das ligações $C - C$ e $C \equiv C$ das carbinas (Figura 6.5). Observamos que o comportamento médio das ligações simples é similar ao observado no caso das estruturas sofrendo *strain* uniaxial. O comprimento das ligações simples sofre uma redução para todas as estruturas. No caso das ligações triplas não foi observado uma variação significativa no seu comprimento. No entanto, o BLA de todas as estruturas diminui com o aumento da pressão (Figura 6.5(e)), isto é, as carbinas estão sofrendo a transição poliina \rightarrow cumuleno, conseqüentemente uma tendência para a metalização.

A análise da transferência de carga de Mulliken do nanotubo para a cadeia também foi analisado, porém, não observamos variação de carga significativa quando comparada ao caso do nanotubo isolado. A forte interação entre os nanotubos vizinhos surge como um possível fator na diferença entre os resultados obtidos com *bundles* e isolados, que se refere a carga de Mulliken.

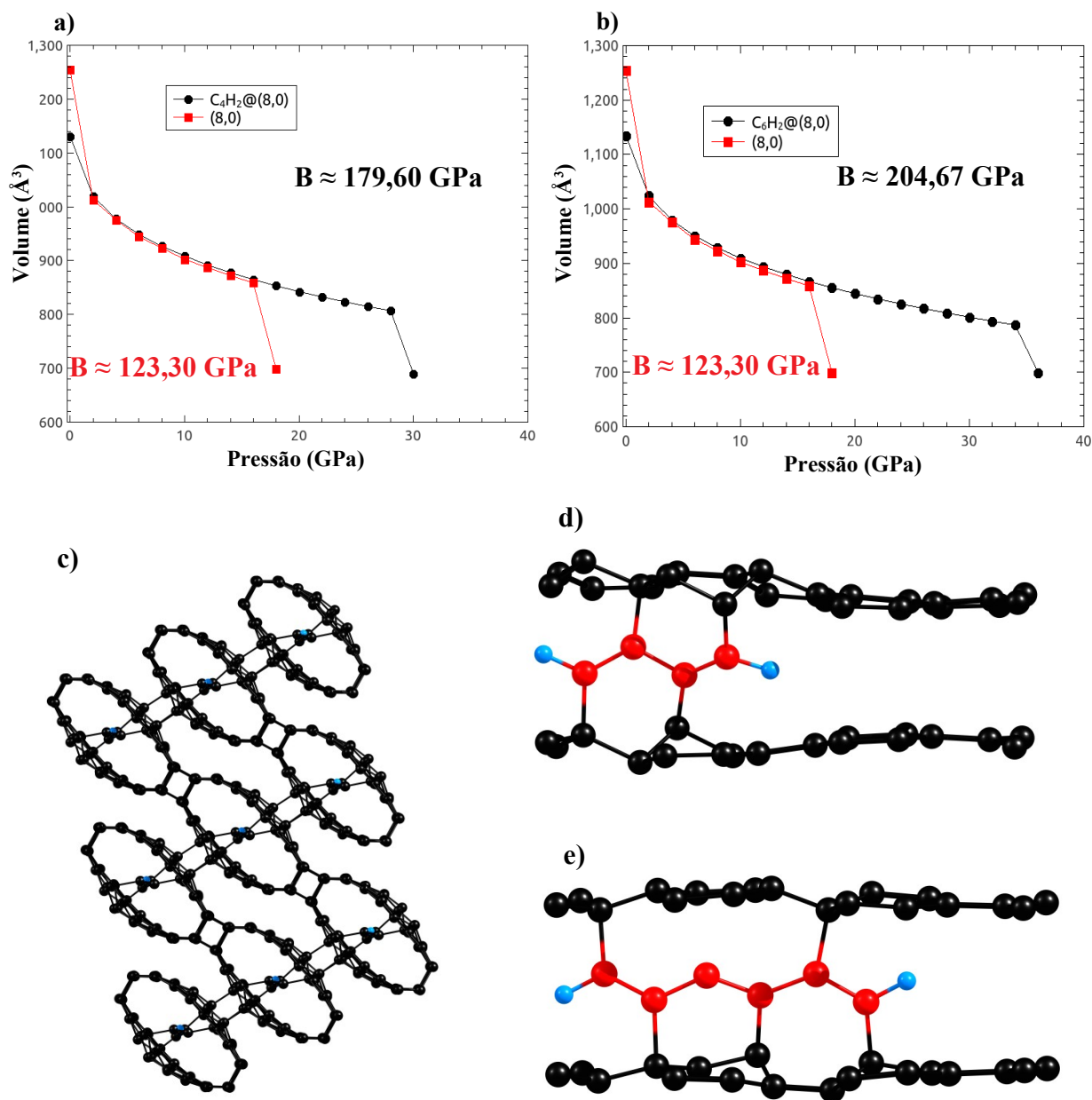


Fig. 6.3: Gráficos $V \times p$ do feixe de sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ (preto) e um feixe de nanotubo (8,0) (vermelho) submetidos a altas pressões. Os respectivos valores do módulo de *bulk* foram obtidos das curvas para a) $n = 4$ e b) $n = 6$. Representação dos sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ quando submetidos a altas pressões. Na região entre 28,0 GPa e 36 GPa, ambas as estruturas c) polimerizaram e as carbinas confinadas promoveram novas ligações com os nanotubos de carbono. Ambas as carbinas d) C_4H_2 e e) C_6H_2 adquiriram uma conformidade *zigzag*. Os átomos da carbina tiveram sua coloração modificada para facilitar a visualização.

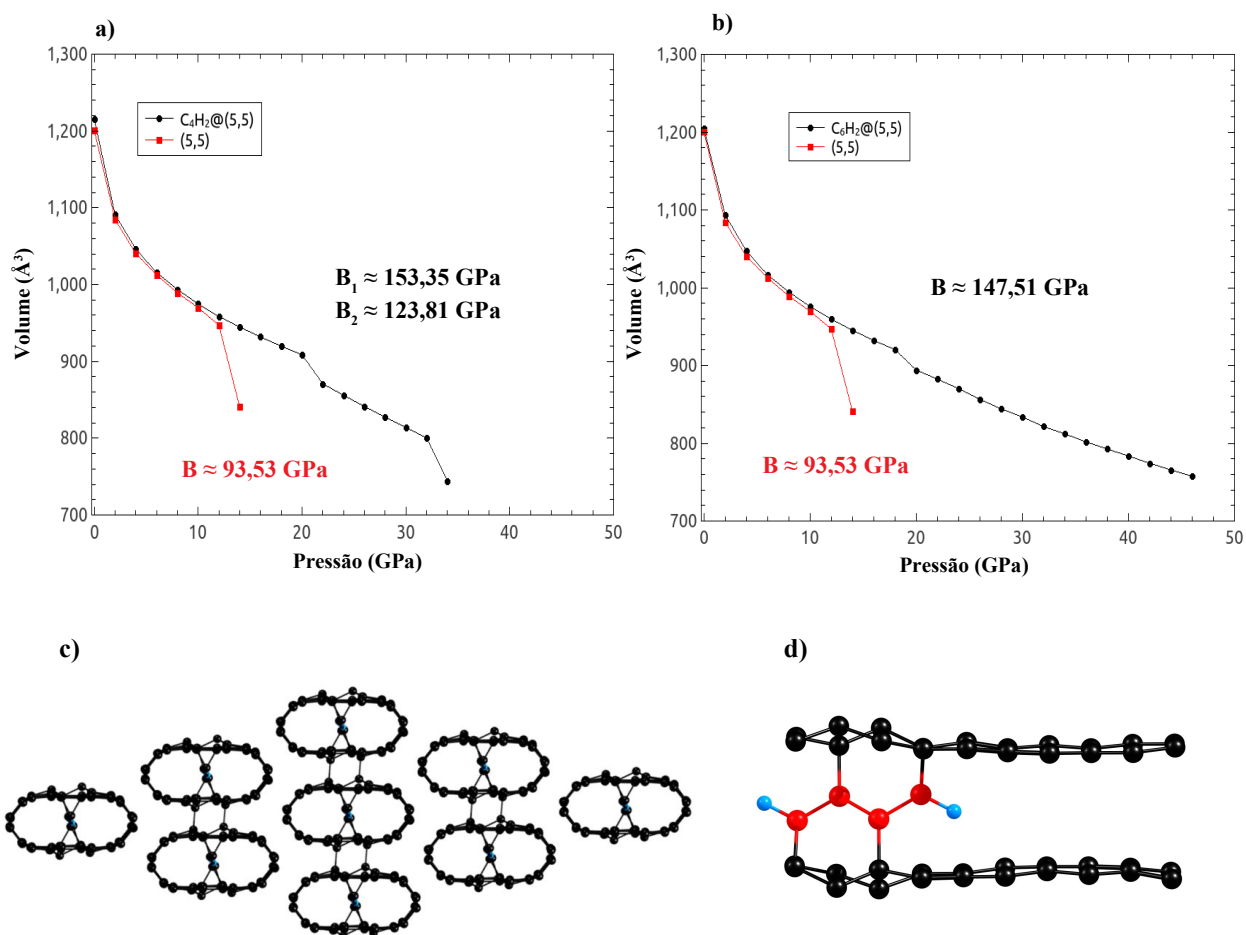


Fig. 6.4: Gráficos $V \times p$ do feixe de sistemas híbridos $C_nH_2@(5,5)$ (preto) e um feixe de nanotubo (5,5) (vermelho) submetidos a altas pressões. Os respectivos valores do módulo de *bulk* (B_1 e B_2) foram obtidos das curvas para a) $n = 4$ (B_1 e B_2 é o módulo de *bulk* antes da primeira e da segunda descontinuidade, respectivamente) e b) $n = 6$. Representação do sistema híbrido $C_4H_2@(5,5)$ quando submetidos a altas pressões. Na região entre 32,0 GPa e 35 GPa, as estruturas c) polimerizaram e as carbinas confinadas promoveram novas ligações com os nanotubos de carbono. Conforme previsto, as d) C_4H_2 adquiriram uma conformação *zigzag*. Os átomos da carbinas tiveram sua coloração modificada para facilitar a visualização.

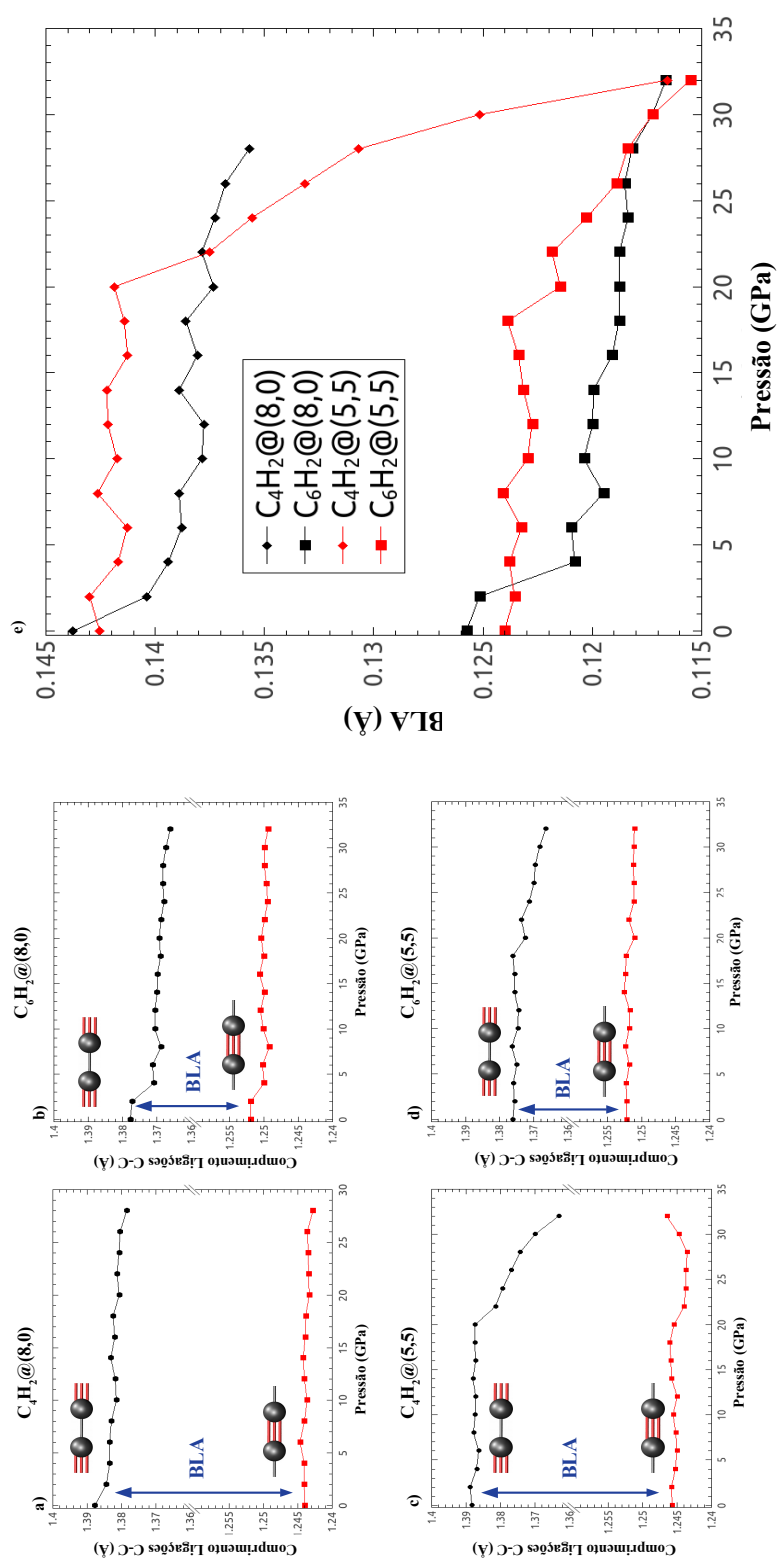


Fig. 6.5: Evolução no comprimento das ligações dos átomos de carbono das carbinas em função da pressão aplicada. a) $C_4H_2@(8,0)$, b) $C_6H_2@(8,0)$, c) $C_4H_2@(5,5)$, d) $C_6H_2@(5,5)$ e e) o valor do *bond length alternation* (BLA) em função da pressão.

Capítulo 7

Conclusão e Perspectivas

Neste trabalho foram realizados cálculos de primeiros princípios, usando DFT para os sistemas híbridos $C_nH_2@(8,0)$ e $C_nH_2@(5,5)$ submetidos à *strain* uniaxial. Estudados também feixes de nanotubos de carbono vazios e preenchidos com cadeias lineares submetidos à pressão hidrostática.

Todas os sistemas híbridos apresentaram uma variação no comprimento das ligações das carbinas confinadas quando submetidos a um *strain* uniaxial. Notamos que o comprimento das ligações triplas aumentam e o comprimento das ligações simples diminuem à medida que o nanotubo de carbono é deformado. Observamos ainda que a redução do tamanho da ligação é devido um aumento da carga de Mulliken sobre a carbina, isto é, o nanotubo de carbono está cedendo carga para a carbina, e esse aumento de carga aparece como responsável por essa variação de comprimento das ligações. Observamos também que a carbina tende à se tornar na conformação do tipo cumuleno com o aumento de carga.

A interação entre a carbina e o nanotubo de carbono também é responsável pelo *redshift* na frequência das vibrações das carbinas, observamos que a medida que o nanotubo é deformado, as frequências das vibrações da carbina diminuem. A diminuição dos valores de frequências das vibrações moleculares diminuirá está intimamente relacionada ao fato de ocorrer variação no comprimento das ligações da molécula.

Estudamos ainda as propriedades eletrônicas dessas estruturas sob deformação uniaxial e observamos que a interação do nanotubo com a carbina é responsável por diminuir o *gap* da mesma, e que a interação é bem mais forte no caso em que o nanotubo que a confina é do tipo *zigzag*. A forma na qual esses nanotubos são deformados favorece uma melhor reibridização dos orbitais em relação ao caso em que se utiliza um nanotubo *armchair*. Nessa mesma abordagem, notamos que a cadeia pouco influencia na estrutura eletrônica na proximidade do nível de Fermi do nanotubo de carbono até o nível de *strain* onde a cadeia se liga ao nanotubo. Os

pontos fundamentais da sua estrutura eletrônica, como as singularidades de Van Hove, são minimamente afetadas pelo *strain* devido à presença da carbina.

Na análise de feixes de nanotubos de carbonos sem a cadeia, observamos que essas estruturas obedecem a relação de Lèvy-Carrier, pois os nanotubos com diâmetro menor colapsam em pressões maiores que os nanotubos com diâmetro maior, concluindo ainda que o módulo de compressibilidade para o nanotubo (8,0) é maior que o do nanotubo (5,5). Observamos a polimerização do nanotubo *zigzag* e o colapso do nanotubo *armchair*.

Para as estruturas híbridas, notamos que o colapso dos nanotubos ocorrem em conjunto com a polimerização entre os nanotubos adjacentes e o *cross-linking* entre a carbina e o nanotubo. A região de colapso dessas estruturas foram semelhantes (sendo a estrutura *armchair* ligeiramente maior), excetuando-se a estrutura $C_6H_2@(5,5)$, que se faz necessário atingir pressões bem maiores ($p > 45$ GPa) para ocorrer o colapso. Observamos que o efeito do confinamento da carbina é responsável por aumentar a resistência à compressão dos nanotubos, isto é, a carbina aumenta o módulo de *bulk* dessas estruturas. É interessante mencionar que a presença da cadeia no interior dos nanotubos induz uma polimerização lateral entre as regiões de menor curvatura dos nanotubos colapsados.

Temos como perspectiva, investigar os efeitos de altas temperaturas nessas estruturas (através da dinâmica molecular), estudar como se dá a coalescência das carbinas confinadas nesses nanotubos quando sujeitas à condições extremas de pressão e temperatura (HP-HT, do inglês: *high pressure-high temperature*). Investigar também o comportamento para nanotubos de grande diâmetro, com o intuito de encontrarmos novas fases, novos efeitos de confinamento. No que se trata das perspectivas usando o método da DFT, investigaremos a estrutura eletrônica dos feixes de nanotubos puros e híbridos, quando estes estão sujeitos à pressão hidrostática, determinando como o *gap* e os níveis eletrônicos dos nanotubos dessas estruturas se comporta sob altas pressões.

Trabalho Publicado

Carbon 133 (2018) 446–456



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon



Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes



W.Q. Neves ^{a, b}, R.S. Alencar ^b, R.S. Ferreira ^c, A.C. Torres-Dias ^b, N.F. Andrade ^d,
A. San-Miguel ^e, Y.A. Kim ^f, M. Endo ^g, D.W. Kim ^f, H. Muramatsu ^g, A.L. Aguiar ^c,
A.G. Souza Filho ^{b, *}

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, Caucaia, Ceará, 61609-090 Brazil

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

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

^d Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, Morada Nova, Ceará, 62940-000 Brazil

^e Université de Lyon, F-69000 Lyon, France and Institut Lumière Matière, CNRS, UMR 5306, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France

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

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2017

Received in revised form

8 January 2018

Accepted 23 January 2018

Available online 24 February 2018

ABSTRACT

High-pressure resonance Raman experiments were performed on linear carbon chains C_n confined in double-wall carbon nanotubes (C_n@DWCNT). Our results indicate that the frequency of the chain mode undergoes a non-linear decreasing as pressure increases, in agreement with previous studies of the behavior of carbon chains into multi-wall carbon nanotubes. After the pressure cycle, the C_n modes present an irreversible frequency downshift together with an irreversible upshift (downshift) of the RBM modes (G⁺ band) of the inner tube. These spectral changes are interpreted as evidence of cross-linking between the carbon chain and the wall of the inner tube. Density functional theory (DFT) calculations were performed in order to shed light on the interpretation of the experimental data. The theoretical calculations show a pressure-induced charge transfer from the nanotube to the carbon chain, thus resulting in an increasing of the C≡C bond length, and consequently, a softening frequency of the C_n Raman mode. Furthermore, an irreversible cross-linking between the tube and C_n is observed when the maximum applied pressure is higher than the pressure of radial tube collapse is predicted by modelling, thus supporting the experimental results.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Apêndice A

Hibridização do Carbono

Para um melhor entendimento da hibridização dos orbitais atômicos do carbono, vamos definir dois novos orbitais através da combinação linear dos orbitais $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$. Esses dois orbitais combinados geram os orbitais $|sp_a\rangle$ e $|sp_b\rangle$, isto é

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

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

Esses novos orbitais devem obedecer as condições de ortonormalidade

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

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

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

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

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

Irá ocorrer um *overlap* entre os orbitais do carbono e do átomo vizinho, gerando assim a hibridização sp e estruturas lineares. Para a hibridização sp^2 , vamos definir três novos orbitais através da combinação linear dos orbitais $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$, isto é

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Exemplos de estruturas que promovem esse tipo de hibridização é o etileno, C_2H_4 e o grafeno, onde cada carbono vai possuir três orbitais híbridos. A representação molecular do etileno e o orbital híbrido sp^2 são mostrados na Figura 2.1(b).

Analogamente aos casos anteriores, na hibridização sp^3 iremos definir quatro novos orbitais que serão combinais lineares dos orbitais $|2s\rangle$, $|2p_x\rangle$, $|2p_y\rangle$ e $|2p_z\rangle$. Conforme sugere a simetria do diamante, os orbitais híbridos $|sp_i^3\rangle$ ($i = a, b, c$ e d), se distribuem de forma idêntica à um tetraedro, então podemos definir as direções desses orbitais da seguinte maneira $(1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(-1, 1, -1)$ e $(1, -1, -1)$. Os coeficientes podem ser calculados usando as condições de ortonormalidade dos orbitais $|sp_i^3\rangle$ levando a:

$$|sp_a^3\rangle = \frac{1}{2}|2s\rangle + \frac{\sqrt{6}}{9}[|2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle] \quad (\text{A.16})$$

$$|sp_b^3\rangle = \frac{1}{2}|2s\rangle + \frac{\sqrt{6}}{9}[-|2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle] \quad (\text{A.17})$$

$$|sp_c^3\rangle = \frac{1}{2}|2s\rangle + \frac{\sqrt{6}}{9}[-|2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle] \quad (\text{A.18})$$

$$|sp_d^3\rangle = \frac{1}{2}|2s\rangle + \frac{\sqrt{6}}{9}[|2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle]. \quad (\text{A.19})$$

Temos como exemplos de estruturas moleculares e materiais que está presente a hibridização sp^3 o metano, CH_4 e o diamante. O primeiro possui a estrutura de um tetraedro regular, onde os quatro orbitais híbridos direcionados aos seus vértices. A representação do metano e o orbital híbrido sp^3 são mostrados na Figura 2.1(c).

Apêndice B

Sistema Massa-Mola Acoplado - Vibrações Moleculares

Vibrações moleculares podem ser bem representadas por um sistema massa-mola, como mostrado na Figura B.1, onde tal sistema pode representar uma analogia a uma molécula linear triatômica simétrica. Uma molécula linear que possui n átomos tem $3n - 5$ graus de liberdade, para uma molécula não-linear seria $3n - 6$. Fazendo uma análise apenas das vibrações longitudinais deve-se eliminar a possibilidade de modos translacionais e transversos, para isso deve-se impor que o centro de massa do sistema seja constante enquanto o sistema vibra, isto é

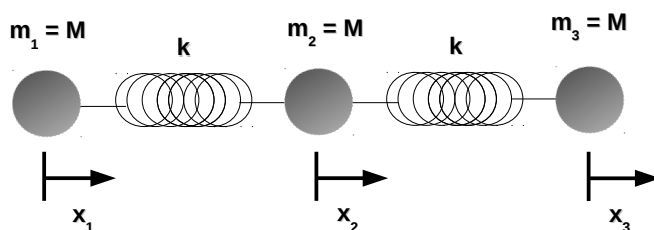


Fig. B.1: Sistema três massas iguais conectadas por duas molas de constantes k . Este é um sistema de movimento acoplado em uma dimensão para modelar uma molécula triatômica linear.

$$M(x_1 + x_2 + x_3) = 0. \quad (\text{B.1})$$

Logo, resolvendo para x_2

$$x_2 = -(x_1 + x_3). \quad (\text{B.2})$$

A energia cinética e potencial tem o seguinte perfil

$$T = M(\dot{x}_1^2 + \dot{x}_3^2 + \dot{x}_1\dot{x}_3) \quad (\text{B.3})$$

$$U = \frac{k}{2}(2x_2^2 + x_1^2 + x_3^2 - 2x_2x_1 - 2x_3x_2). \quad (\text{B.4})$$

Faz-se necessário uma transformação para se eliminar os termos que estão acoplados na expressão das energias. Então

$$\begin{aligned} q_1 &= x_3 + x_1 \\ q_2 &= x_3 - x_1. \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Onde q_1 e q_2 são chamadas de coordenadas normais do sistema acoplado. Os deslocamentos atômicos então são representados da seguinte maneira

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{1}{2}(q_1 - q_2) \\ x_2 &= -q_1 \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

$$x_3 = \frac{1}{2}(q_1 + q_2).$$

Substituindo esses termos nas Equações B.3 e B.4, obtém-se as seguintes expressões para as energias

$$T = \frac{M}{4}(3\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) \quad (\text{B.7})$$

$$U = \frac{k}{4}(9q_1^2 + q_2^2). \quad (\text{B.8})$$

As equações de movimento são fornecidas pelo seguinte somatório [76]

$$\sum_j (A_{jk} - \omega^2 M_{jk}) a_j = 0 \quad (\text{B.9})$$

Onde $A_{jk} = \frac{\partial^2 U}{\partial q_j \partial q_k}$ é chamado de elemento da matriz das constantes de força (matriz Hessiana). Para que não exista somente a solução trivial, o determinante dos coeficientes

devem ser nulos, isto é

$$|A_{jk} - \omega^2 M_{jk}| = 0. \quad (\text{B.10})$$

Logo em representação matricial (depois de algumas simplificações), as autofrequências são determinadas da seguinte forma

$$\begin{bmatrix} \frac{9k}{2} - \frac{3M}{2}\omega^2 & 0 \\ 0 & \frac{k}{2} - \frac{M}{2}\omega^2 \end{bmatrix} = 0. \quad (\text{B.11})$$

Esse determinante tem como resultado as duas autofrequências das vibrações longitudinais, são elas

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \sqrt{\frac{3k}{M}} \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{k}{M}}. \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

Esse sistema representativo de uma molécula triatômica possui dois modos normais de vibração, o primeiro com frequência ω_1 é o modo no qual os átomos das extremidades vibram em simetria enquanto o átomo central vibra de forma contrária a eles (assimétrico). O segundo modo com frequência ω_2 , o átomo central não possui deslocamento em relação a sua posição de equilíbrio, enquanto os átomos das extremidades vibram em sentidos opostos (simétrico) (Figura B.2).

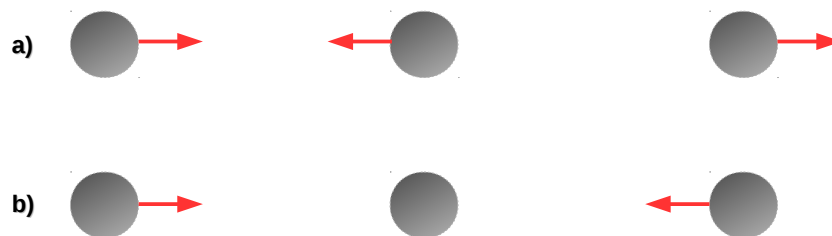


Fig. B.2: a) Modo vibracional da frequência ω_1 (assimétrico) b) Modo vibracional da frequência ω_2 (simétrico)

Apêndice C

Injeção de Carga em Carbinas Isoladas

Afim de compreender as simulações com deformação uniaxial, simulamos apenas a carbina isolada, isto é, sem o nanotubo de carbono como meio confinante, e injetamos carga gradativamente nessa molécula ($0, 1e^-$ para cada simulação). Constatou-se o mesmo comportamento observado com a metodologia anterior. Percebe-se também uma forte tendência da carbina mudar da configuração poliina para cumuleno (Figura C.1). Em suma, a molécula tende a perder sua alternância de ligações simples e triplas possuindo apenas ligações duplas com valores próximos de comprimento. Esse efeito já fora observado por Milani *et al.*[77].

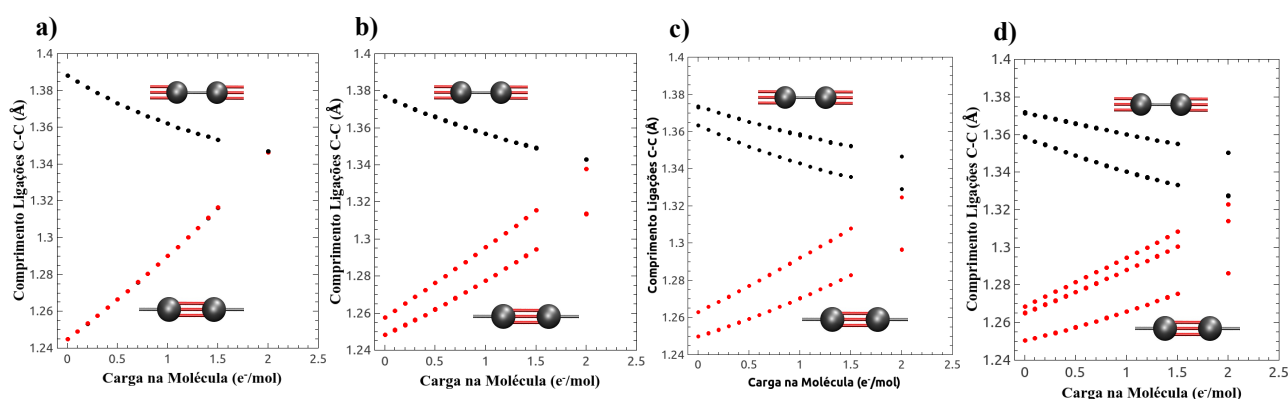


Fig. C.1: Gráfico do comprimento das ligações da carbina em função da transferência de carga. a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 e d) $C_{10}H_2$.

Observamos também uma redução na estimativa do *gap* das carbinas, quando estas recebem carga (Figura C.2). Observamos que a estimativa do *gap* é inversamente proporcional ao tamanho da carbina, isto é, quanto maior a carbina menor será o *gap*. Observamos também, que a variação do *gap* em função da carga injetada é inversamente proporcional ao tamanho

da carbina, estimamos uma variação desse gap para a carbina C_4H_2 em torno de $-0,58eV/e^-$ e para a carbina $C_{10}H_2$ em torno de $-0,25eV/e^-$.

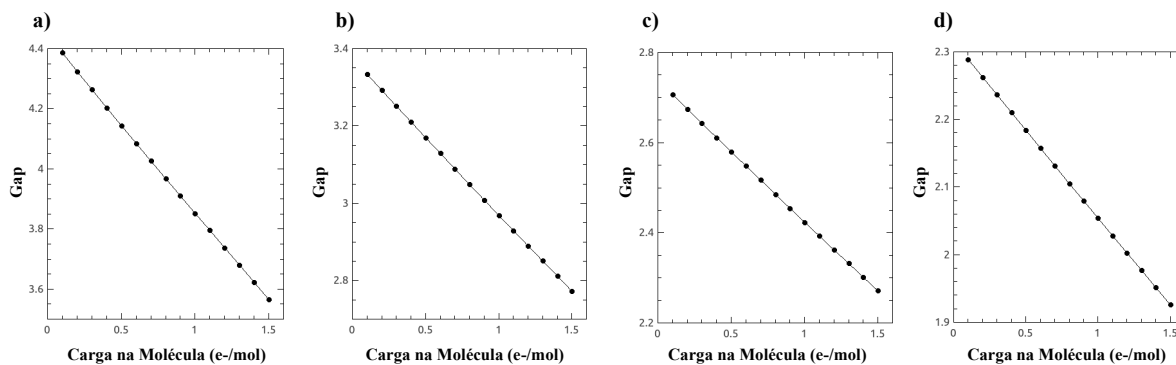


Fig. C.2: *Plot* do comportamento da estimativa do gap em função da transferência de carga. a) C_4H_2 , b) C_6H_2 , c) C_8H_2 e d) $C_{10}H_2$.

Referências Bibliográficas

- [1] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *American Physical Society meeting at Caltech*, 1959.
- [2] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344(6266):524–526, 1990.
- [3] P. C. Eklund M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Academic Press, 1996.
- [4] A. Y. Liu and M. L. Cohen. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 245(4920):841–842, 1989.
- [5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [7] A. J. M. Giesbers, U. Zeitler, M. I. Katsnelson, L. A. Ponomarenko, T. M. Mohiuddin, and J. C. Maan. Quantum-hall activation gaps in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 99:206803–1–206803–4, 2007.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197–200, 2005.
- [9] Y. Zhang, Y. Tan, h. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065):201–204, 2005.
- [10] J. Wu, S. Ma, J. Sun, J. I. Gold, C. Tiwary, B. Kim, L. Zhu, N. Chopra, I. N. Odeh, R. Vajtai, A. Z. Yu, R. Luo, J. Lou, G. Ding, P. J. A. Kenis, and P. M. Ajayan. A

- metal-free electrocatalyst for carbon dioxide reduction to multi-carbon hydrocarbons and oxygenates. *Nature Communications*, 7:1–6, 2016.
- [11] Z. Zhang, L. Zou, C. Aubry, M. Jouiad, and Z. Hao. Chemically crosslinked rgo laminate film as an ion selective barrier of composite membrane. *Journal of Membrane Science*, 515:204–211, 2016.
- [12] N. Durán, D. Stéfani, T. Martinez, C. P. Silveira, M. Durán, A. C. M. de Moraes, M. B. Simões, O. L. Alves, and W. J. Fávaro. Graphene oxide: a carrier for pharmaceuticals and a scaffold for cell interactions. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, 15(4):309–327, 2015.
- [13] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [14] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.
- [15] D. S. Bethune, Ch. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430):605–607, 1993.
- [16] Y. Zhao, J. Wei, R. Vajtai, and E. V. Barrera P. M. Ajayan. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Scientific Reports*, 1(83):1–5, 2011.
- [17] Jean-Paul Salvetat-Delmotte and A. Rubio. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, 40(10):1729–1734, 2002.
- [18] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [19] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. Long carbon chain molecules in circumstellar shells. *Astrophysical Journal*, 314:352–355, 1987.
- [20] A. E. Goresy and G. Donnay. A new allotropic form of carbon from the ries crater. *Science*, 161(3839):363–364, 1968.
- [21] A. G. Whittaker and P. L. Kintner. Carbon: observations on the new allotropic form. *Science*, 165(3893):589–591, 1969.

- [22] R. B. Heimann, J. Kleiman, and N. M. Salansky. A unified structural approach to linear carbon polytypes. *Nature*, 306(5939):164–167, 1983.
- [23] Y. P. Kudryavtsev. *Carbyne and Carbynoid Structures*. Springer Science, 1999.
- [24] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori, and I. Mochida. Formation of hydrogen-capped polyynes by laser ablation of graphite particles suspended in solution. *Chemical Physics Letters*, 355(1):101–108, 2002.
- [25] C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, and S. Iijima. Deriving carbon atomic chains from graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 102:205501–205504, 2009.
- [26] Y. Zhang, Y. Su, L. Wang, E. S. Kong, X. S. Chen, and Y. Zhang. A one-dimensional extremely covalent material: monatomic carbon linear chain. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):577–1–577–4, 2011.
- [27] S. Yang and M. Kertesz. Bond length alternation and energy band gap of polyyne. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(31):9771–9774, 2006.
- [28] R. E. Peierls. *Quantum theory of solids (Oxford classic texts in the physical sciences)*. Oxford University Press, 2001.
- [29] T. Wang, T. H. Hsieh, and T. W. Chen. Quantum confinement effects on low-dimensional electron mobility. *Journal of Applied Physics*, 74(1):426–430, 1993.
- [30] L. Nemes and S. Irlé. *Spectroscopy, dynamics and molecular theory of carbon plasma and vapors: Advances in the understanding of the most complex high-temperature elemental system*. World Scientific, 2011.
- [31] N. F. Andrade, T. L. Vasconcelos, C. P. Gouvea, B. S. Archanjo, C. A. Achete, Y. A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho. Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies. *Carbon*, 90:172–180, 2015.
- [32] N. F. Andrade, A. L. Aguiar, Y. A. Kim, M. Endo, P. T. C. Freire, G. Brunetto, D. S. Galvão, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho. Linear carbon chains under high-pressure conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(19):10669–10676, 2015.
- [33] W. Q. Neves, R. S. Alencar, R. S. Ferreira, A. C. Torres-Dias, N. F. Andrade, A. San-Miguel, Y. A. Kim, M. Endo, D. W. Kim, H. Muramatsu, A. L. Aguiar, and A. G. Souza

- Filho. Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes. *Carbon*, 133:446–456, 2018.
- [34] U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund. Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure. *Phys. Rev. B*, 59:10928–10934, 1999.
- [35] S. Reich, H. Jantoljak, and C. Thomsen. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 61:R13389–R13392, 2000.
- [36] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, and D. Kahn. Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure. *Phys. Rev. B*, 61:5939–5944, 2000.
- [37] P. V. Teredesai, A. K. Sood, D. V. S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Pressure-induced reversible transformation in single-wall carbon nanotube bundles studied by raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 319(3):296–302, 2000.
- [38] U. D. Venkateswaran, E. A. Brandsen, U. Schlecht, A. M. Rao, E. Richter, I. Loa, K. Syassen, and P. C. Eklund. High pressure studies of the raman-active phonons in carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 223(1):225–236, 2001.
- [39] J. Tang, L. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, and S. Iijima. Compressibility and polygonization of single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1887–1889, 2000.
- [40] S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, P. V. Teredesai, A. K. Sood, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 63:205417–205421, 2001.
- [41] S. Rols, I. N. Goncharenko, R. Almairac, J. L. Sauvajol, and I. Mirebeau. Polygonization of single-wall carbon nanotube bundles under high pressure. *Phys. Rev. B*, 64:153401–153404, 2001.
- [42] J. Zang, A. Treibergs, Y. Han, and F. Liu. Geometric constant defining shape transitions of carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 92:105501–105504, 2004.
- [43] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S. P. Shaffer. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. *Phys. Rev. Lett.*, 92:095501–095504, 2004.

- [44] Ch. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zukalova, and L. Kavan. Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Phys. Rev. B*, 77:125418–125426, 2008.
- [45] M. Yao, Z. Wang, B. Liu, Y. Zou, S. Yu, W. Lin, Y. Hou, S. Pan, M. Jin, B. Zou, T. Cui, G. Zou, and B. Sundqvist. Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure. *Phys. Rev. B*, 78:205411–205419, 2008.
- [46] A. L. Aguiar. *Nanotubos de carbono de parede dupla submetidos à condições extremas de altas pressões e altas temperaturas*. PhD thesis, UFC - Universidade Federal do Ceará, 2012.
- [47] M. Lévy. Mémoire sur un nouveau cas intégrable du problème de l'élastique et l'une des ses applications. *J. Math*, 10:5–42, 1884.
- [48] A. San-Miguel. Nanomaterials under high-pressure. *Chem. Soc. Rev.*, 35:876–889, 2006.
- [49] A. Ali, A. Khan, Kh. S. Karimov, A. Ali, and A. D. Khan and. Pressure sensitive sensors based on carbon nanotubes, graphene, and its composites. *Journal of Nanomaterials*, pages 1–12, 2018.
- [50] D. Chen, T. Sasaki, J. Tang, and Lu-C. Qin. Effects of deformation on the electronic structure of a single-walled carbon nanotube bundle. *Phys. Rev. B*, 77:125412–125421, 2008.
- [51] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 1927.
- [52] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23(5):542–548, 1927.
- [53] E. Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1):73–79, 1928.
- [54] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.

- [56] M. Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [57] E. H. Lieb. Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24(3):243–277, 1983.
- [58] E. Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:678–685, 1938.
- [59] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [60] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981.
- [61] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [62] C. Lee, G. Fitzgerald, and W. Yang. Nonlocal density functional calculations: Comparison of two implementation schemes. *The Journal of Chemical Physics*, 98(4):2971–2974, 1993.
- [63] J. P. Perdew and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 33:8800–8802, 1986.
- [64] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, 33:8822–8824, 1986.
- [65] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, 1988.
- [66] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [67] C. Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, 57:1169–1177, 1940.
- [68] J. C. Phillips and L. Kleinman. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Phys. Rev.*, 116:287–294, 1959.
- [69] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter. Pseudopotentials that work: From h to pu. *Phys. Rev. B*, 26:4199–4228, 1982.

- [70] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, 1991.
- [71] Vibrações cristalinas. <http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap7-vibracoes.pdf>. Acessado em: 30-01-2018.
- [72] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order - n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2764, 2002.
- [73] K. Lambropoulos and C. Simserides. Electronic structure and charge transport properties of atomic carbon wires. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19:26890–26897, 2017.
- [74] G. Graziano, J. Klimeš, F. Fernandez-Alonso, and A. Michaelides. Improved description of soft layered materials with van der waals density functional theory. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42):424216, 2012.
- [75] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Spataru, M. L. Cohen, and G. S. Louie. Structural transformations of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Nano Letters*, 5(11):2268–2273, 2005.
- [76] J. B. Marion and S. T. Thornton. *Classical dynamics of particles & systems*. Harcourt Brace Jovanovich, 1988.
- [77] A. Milani, A. Lucotti, V. Russo, M. Tommasini, F. Cataldo, A. Li Bassi, and C. S. Casari. Charge transfer and vibrational structure of sp-hybridized carbon atomic wires probed by surface enhanced raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(26):12836–12843, 2011.