



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Orlando da Silva Ribeiro

**Mudanças Estruturais em Nanotubos de Carbono  
Porosos ( $\alpha$  ,  $\gamma$  - GyNTs) Submetidos a Deformação  
Longitudinal.**

Teresina - PI  
11 de maio de 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Orlando da Silva Ribeiro

## **Mudanças Estruturais em Nanotubos de Carbono Porosos ( $\alpha$ , $\gamma$ - GyNTs) Submetidos a Deformação Longitudinal.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Acrísio Lins de Aguiar

TERESINA  
11 de maio de 2018

---

## Resumo

Nessa dissertação apresentamos resultados referentes aos estudos de nanotubos de carbono de parede simples CNTs (*Carbon Nanotubes*) e nanotubos de grafino GyNTs (*Graphyne Nanotubes*) submetidos a condições de tensões extremas usando método teórico. Partindo de cálculos teóricos (*dinâmica molecular*) das propriedades estruturais usando potenciais clássicos, estudamos a evolução estrutural dos CNTs e GyNTs e suas propriedades mecânicas caracterizadas pelo *módulo de Young*. Estudamos a evolução dinâmica estrutural através de curvas *stress-strain*. Analisando alguns *pontos críticos fundamentais* que caracterizam mudanças estruturais peculiares de cada tubo, bem como a presença de um ponto crítico máximo refletido pela ruptura ou reestruturação dos nanotubos. Os resultados obtidos levando em consideração a energia de formação revelou uma menor estabilidade dos GyNTs quando comparados aos CNTs. Estruturalmente, obteve-se uma peculiar reestruturação para cada tubo. Para os CNTs e GyNTs discutimos uma evolução dinâmica com presença de aumento do comprimento do tubo até um *strain* limite, mostrando que o nanotubo  $Z_\alpha$  (GyNTs zigzag  $\alpha$ ) apresenta o maior *strain*, suportado dentre todos os tubos simulados, cerca de 60% de *strain*, além de apresentar uma importante *mudança de fase estrutural*, caracterizada por novas ligações químicas. Os demais tubos apresentaram reestruturação também peculiar: nanotubos  $Arm_\alpha$  (GyNTs armchair  $\alpha$ ) apresentou um colapso a *baixo strain*;  $Arm_\gamma$  (GyNTs armchair  $\gamma$ ) se comportou de maneira semelhante ao CNTs zigzag e  $Z_\gamma$  (GyNTs zigzag  $\gamma$ ) observou-se a presença de um *enrugamento* caracterizado pela presença de carbono fora de seu plano de curvatura.

*Palavras Chaves:* Nanotubo. Grafinos. Dinâmica Molecular. tensão uniaxial. transição de fase estrutural.

---

# Abstract

In this work we present results concerning the studies of single wall carbon nanotubes SWCNTs and Graphyne Nanotubes submitted to stress conditions using theoretical tools. Molecular dynamics of structural properties using classical potentials, where performed in order to study the structural evolution of the CNTs and GyNTs and their mechanical properties reflected by the Young's modulus. We study the dynamic structural evolution through stress-strain curve analysis, analyzing some fundamental critical points which characterize structural changes peculiar to each nanotube, and focusing on as well as the presence of a maximum critical point reflected by the rupture or restructuring of the nanotubes. The results obtained taking into consideration the energy deformation revealed a greater stability of GyNTs when compared to CNTs. Structurally a peculiar restructuring was obtained for each tube. For the CNTs and GyNTs we discussed a dynamic evolution of the compressed pipe length increase up to a strain limit, showing that the  $Z_\alpha$  tube has the highest supported strain of all the simulated tubes at about 60% strain. In addition, those structures presented a significant structural phase modification, characterized by new chemical bonds. The other tubes presented a peculiar restructuring: For example  $Arm_\alpha$  tubes presented a collapse at low strain;  $Arm_\gamma$  behaved similarly to the CNTs zigzag and  $Arm_\gamma$  was observed to present a induced comugation characterized by the presence of carbon outside its plane of curvature.

*Keywords:* Nanotube. Grafinos. Molecular Dynamics. uniaxial tension. transition. structural phase.

---

## Agradecimentos

- Agradeço, ao Meu Deus todo poderoso. Simplesmente por eu existir.
- À “Francisco das Chagas Ribeiro Filho” (*In memoriam*), meu pai, que mesmo não estado presente em corpo se faz presente em memória. Tenho certeza que está feliz;
- À minha querida mãe que sempre, sempre esteve comigo em todos os momentos, devo cada passo de minha vida a ela (Joana Pereira da Silva Ribeiro);
- À minha esposa Janaira Melo, pela compreensão e apoio em todas as situações, além de sua gentileza e cuidados;
- Aos meus irmãos, Anderson e Ryanderson e a meu padastro Domingos, pela parceria, mesmo nos momentos ruins e pela confiança depositada;
- Ao meu professor orientador Acrísio Lins de Aguiar, pela infinita paciência, por sempre está presente para sanar qualquer dúvida e por ter depositado sua confiança para com esse trabalho, além das boas aulas;
- À todos os professores do departamento de Física em especial aos professores Pimentel e Valdemiro que diversas vezes me estenderam a mão, pelos ensinamentos de vida e pela amizade;
- Aos meus grandes amigos, Natanael Costa, Sérgio Mikael, que nunca duvidaram de minha capacidade e que me ajudaram em todo possível nessa jornada;
- Aos amigos de vida acadêmica, Francisco Carol, Rafael Leal, Stanley, Franciso Jardel, Rômulo, Guilherme, Júnior Ferreira, Gislayllson Dias, Rosilene, Lucas Marinho, Carlos, Alexandre, Ramon, Gil Marques, Cícera, Maykon, Maicon, Adriano, Antônio Carlo, José Carlos, José Valdo, Maycon, Michele de Paula e a todos colegas da sala de Mestrado.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>viii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos e Revisão Bibliográfica</b>	<b>6</b>
2.1 Hibridização do Átomo de Carbono . . . . .	6
2.2 Os Nanotubos de Carbono . . . . .	7
2.3 Propriedades Mecânicas dos CNTs . . . . .	10
2.4 Nanotubos de Grafinos . . . . .	13
<b>3 Metodologia</b>	<b>19</b>
3.1 O Potencial de Lennard-Jones . . . . .	19
3.2 Potenciais REBO de Segunda Geração . . . . .	21
3.3 Módulo de Young . . . . .	23
3.4 Rotina de simulação . . . . .	25
<b>4 Resultados e Discussão</b>	<b>26</b>
4.1 Propriedades Estruturais e Energéticas de CNTs e GyNTs Isolados . . . . .	26
4.2 Análise das Curvas de stress-strain para os CNTs . . . . .	29
4.3 GyNTs Submetidos a Tensões Longitudinais . . . . .	36
4.4 Detalhes Estruturais de CNTs e GyNTs . . . . .	42
<b>5 Conclusões e Perspectivas</b>	<b>58</b>
<b>A Orbitais Eletrônicos do Carbono</b>	<b>60</b>

---

B Estruturas dos nanotubos GNTs e GyNTs de menores diâmetros $d_t$ e Distribuição de Comprimento de Ligações.	64
Referências bibliográficas	73

# Lista de Figuras

1.1	(a) Imagem macroscópica e (b) estrutura conceitual atomística do diamante e do grafite. Figura adaptada. [5] . . . . .	2
1.2	Imagem de microscopia de transmissão (TEM) dos nanotubos coaxiais sintetizados por Iijima em 1991. Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes. (d) Modelos atomísticos de Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), de parede dupla (DWCNTs) e de parede simples (SWCNTs), (f) GyNTs - $Z_\alpha$ (10,0) (g) GyNTs - $Arm_\gamma$ (10,0) . Figuras adaptadas de [10, 7] .	4
2.1	(a) Folha de grafeno e vetores que definem uma célula unitária de um nanotubo (4,1). (b) esquema conceitual folha de grafeno sendo enrolada para formar um nanotubo. Figura retirada de [24] . . . . .	8
2.2	(a)Esquema conceitual atômico evidenciando o número de átomos por célula unitária e o compartilhamento dos carbonos nos vértices dos hexágonos, (b) Visão lateral e frontal de um tubo <i>Zigzag</i> (20,0), (c) Tubo <i>Armchair</i> (7,7), (d) <i>Tubo Quiral</i> (9,3). . . . .	10
2.3	Resumo dos parâmetros estruturais dos CNTs. Adaptado de [19] . . . . .	11
2.4	(a) Curvas de energia de formação usando potenciais dos tipos EP1 e EP2 para fulerenos $C_{60}$ , $C_{180}$ , e $C_{240}$ (b) Energia de curvatura por átomo de carbono $E_\sigma$ vs $R = d_t/2$ . A curva contínua mostra a dependência $r$ com $E_\sigma$ via teoria elástica. Figuras adaptadas de [29, 19] . . . . .	12
2.5	Curvas experimentais (a)SWCNTs e (b)MWCNTs sob tensão. Fonte[30, 31] . . . . .	13
2.6	Curvas teóricas de CNTs sob tensão. Figura retirada de [32] . . . . .	14
2.7	Dados de diversos trabalhos evidenciando dois comportamento para o módulo de Young com relação ao diâmetro, existe um decaimento convergindo para valores constantes [33, 34, 35]. As caixas em vermelho representam simulações do mesmo autor. Figura adaptada de [36, 31] . . . . .	15

2.8	Dados de diversos trabalhos evidenciando dois comportamento para o módulo de Young com relação ao diâmetro, Observamos valores contantes para diferentes tubos zigzag, armchair e quirais [37, 38]. As caixas em vermelho representam simulações do mesmo autor. Figura adaptada de [36, 31] . . . . .	16
2.9	Representação estrutural esquemática da célula unitária para (a) Grafeno; (b) $\alpha$ -grafino; (c) $\beta$ -grafino; (d) $\gamma$ -grafino; (e) 6,6,12- grafino. Figura adaptada [40].	16
2.10	(a) Representação estrutural esquemática da célula unitária para o $\alpha$ -grafino e os vetores unitários são mostrados para o $\gamma$ - GyNTs a célula unitária e vetores unitários. Figura adaptada [41]. . . . .	17
3.1	Energia potencial $U(r)$ em função de $r/r_m$ , onde se $r < r_m$ existirá uma força repulsiva, caso $r > r_m$ teremos uma força atrativa interatômica. Figura retirada de [44] . . . . .	20
3.2	Módulo de Young para materiais contínuos, strain axial $\epsilon = \frac{\Delta L}{L}$ , figura adaptada de [48] . . . . .	23
4.1	Comportamento da energia de formação com aumento do diâmetro para os CNTs e GyNTs. . . . .	27
4.2	Variação de Energia $\Delta E$ versus Comprimento $L$ do tubo CNT zigzag (30,0). Representação atomística da estrutura pode ser visualizada no gráfico. . . . .	28
4.3	Curva Stress-strain para CNTs zigzag evidenciando um regime linear até $\epsilon = 4\%$ e com uma queda de tensão em torno de $\epsilon_{max} = 25\%$ . . . . .	30
4.4	Nos tubo armchair teremos também um regime linear até $\epsilon = 4\%$ e queda do stress em torno de $\epsilon_{max} = 40\%$ . . . . .	31
4.5	Comparativo entre tubos zigzags e armchair com valores médios de módulos de Young iguais a $877.91GPa$ e $738.43GPa$ respectivamente . . . . .	33
4.6	Modelo geométrico das forças uniaxiais, nas bordas dos tubos zigzag e armchair.	35
4.7	Variação de energia versus comprimento relativo do tubo. (a) e (b) $\alpha$ zigzag e armchair, respectivamente. (c) e (d) Variação de energia versus comprimento relativo do tubo, $\gamma$ zigzag e armchair respectivamente . . . . .	37
4.8	Curvas de <i>stress-strain</i> obtidas para os GyNTs zigzag (a) e armchair (b) $\alpha$ e zigzag (c) e armchair (d) $\gamma$ . . . . .	38
4.9	Módulo de Young versus o diâmetro do tubo tubos $\alpha$ (a) e $\gamma$ (b). Evidenciando que a presença de cadeias lineares para formação dos GyNTs refletem alterações consideráveis com relação a sua maleabilidade. . . . .	41

4.10	Pontos críticos de <i>stress-strain</i> para tubos CNTs - zigzag e armchair e GyNTs - zigzag e armchair $\alpha$ e $\gamma$ . . . . .	43
4.11	Evolução estrutural do tudo CNTs -zigzag (30,0), submetido a <i>stress-strain</i> . . . . .	44
4.12	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores representativos do gráfico <i>stress-strain</i> para o tubo tipo zigzag (30,0). É notório que o tubo se reestrutura apresentando dois comprimentos de ligações bem definidos até sua ruptura. . . . .	45
4.13	Evolução estrutural do tudo armchair (17,17), submetido a <i>stress-strain</i> . É mostrado a esquerda da figura uma visão ampliada de uma porção do nanotubo pouco antes da reestruturação, evidenciando a mudança da rede hexagonal da parede do nanotubo para uma rede se aproximando de uma rede quadrangular. . . . .	46
4.14	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico <i>stress-strain</i> , tubo tipo armchair(17,17) . . . . .	47
4.15	Curva dos <i>stress</i> versus os comprimentos de ligações CNTs - zigzag (10,0) e armchair (7,7), evidenciando as “rapidez” com que as estruturas alcançam seu comprimento máximo antes de romperem. . . . .	47
4.16	Evolução dinâmica estrutural do tudo $Z_\alpha$ (10,0), submetido a <i>stress-strain</i> . . . . .	48
4.17	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico <i>stress-strain</i> , tudo tipo $Z_\alpha$ (10,0) . . . . .	50
4.18	Evolução dinâmica estrutural do tudo $Arm_\alpha$ (10,10), submetido a <i>stress-strain</i> . . . . .	51
4.19	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico <i>stress-strain</i> , tubo tipo $Arm_\alpha$ (10,10) . . . . .	52
4.20	Evolução dinâmica estrutural do tudo $Arm_\gamma$ (10,0), submetido a <i>stress-strain</i> . . . . .	53
4.21	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico <i>stress-strain</i> , tudo tipo $Arm_\gamma$ (10,0) . . . . .	54
4.22	Evolução dinâmica estrutural do tudo $Z_\gamma$ (10,0), submetido a <i>stress-strain</i> . . . . .	55
4.23	(a)Porção do tubo com suas respectivas forças uniaxiais e a presença de componentes da mesma na direção perpendicular ao tubo. (b)Estrutura enfatizando átomos de carbono sobressaltados perpendicularmente ao plano tangente a superfície do plano de curvatura do tubo $Z_\gamma$ (10,0), submetido a <i>stress-strain</i> . . . . .	56
4.24	Histogramas comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico <i>stress-strain</i> , tudo tipo $Z_\gamma$ (10,0) . . . . .	57
A.1	Esquemas de hibridização com seus respectivos exemplos (a) $sp$ , (b) $sp^2$ e (c) $sp^3$ .Figura retirada de [24] . . . . .	62

---

B.1	Evolução dinâmica estrutural do tudo zigzag (10,0), submetido a stress-strain . . .	65
B.2	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain do tudo tipo zigzag (10,0) . . . . .	66
B.3	Evolução dinâmica estrutural do tudo armchair (7,7), submetido a stress-strain .	67
B.4	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain do tudo tipo armchair(7,7) . . . . .	68
B.5	Evolução dinâmica estrutural do tudo zigzag $\alpha$ (3,0), submetido a stress-strain .	69
B.6	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain do tudo tipo zigzag $\alpha$ (3,3) . . . . .	70
B.7	Evolução dinâmica estrutural do tudo $Arm_{\alpha}$ (3,3), submetido a stress-strain . . .	71
B.8	Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain do tudo tipo $Arm_{\alpha}$ (3,0) . . . . .	72

# Lista de Tabelas

4.1	Valores obtidos para tubos CNTs do tipo Zigzag. . . . .	32
4.2	Valores obtidos para tubos CNTs do tipo armchair. . . . .	32
4.3	Pontos críticos ( $\sigma_1 - \epsilon_1$ e $\sigma_2 - \epsilon_2$ ) e seus respectivos diâmetros para tubos do tipo zigzag e armchair. . . . .	34
4.4	Valores obtidos para tubos do tipo $Z_\alpha$ e $Arm_\alpha$ . . . . .	39
4.5	Valores encontrados para tubos do tipo $Z_\gamma$ e $Arm_\gamma$ . . . . .	40
4.6	Pontos críticos ( $\sigma_1 - \epsilon_1$ ; $\sigma_2 - \epsilon_2$ e $\sigma_3 - \epsilon_3$ ) e seus respectivos diâmetros para tubos do tipo $Arm_\alpha$ e $Z_\alpha$ . . . . .	40
4.7	Pontos críticos ( $\sigma_1 - \epsilon_1$ e $\sigma_2 - \epsilon_2$ ) e seus respectivos diâmetros para tubos do tipo $Z_\gamma$ e $Arm_\gamma$ . . . . .	40

# Lista de Símbolos

$CNTs$	- Carbon Nanotubes
$GyNTs$	- Graphyne Nanotubes
$SWCNTs$	- Single Wall Carbon Nanotubes
$DWCNTs$	- Double Walled Carbon Nanotubes
$MWCNTs$	- Multi Walled Carbon Nanotubes
$n_c$	- Number of carbon atoms in CNTs
$REBO$	- Reactive Empirical Bond Order
$MD$	- Molecular Dynamics
$Z_\alpha$	- GyNTs zigzag $\alpha$
$Arm_\alpha$	- GyNTs armchair $\alpha$
$Z_\gamma$	- GyNTs zigzag $\gamma$
$Arm_\gamma$	- GyNTs armchair $\gamma$
$d_t^{Z_\alpha}$	- diameter GyNTs zigzag $\alpha$
$d_t^{Arm_\alpha}$	- diameter GyNTs armchair $\alpha$
$d_t^{Z_\gamma}$	- diameter GyNTs zigzag $\gamma$
$d_t^{Arm_\gamma}$	- diameter GyNTs armchair $\gamma$
$N_{at}^{Z_\alpha}$	- Number of carbon atoms in GyNTs $Z_\alpha$
$N_{at}^{Arm_\alpha}$	- Number of carbon atoms in GyNTs $Arm_\alpha$
$N_{at}^{Z_\gamma}$	- Number of carbon atoms in GyNTs $Z_\gamma$
$N_{at}^{Arm_\gamma}$	- Number of carbon atoms in GyNTs $Arm_\gamma$

# Capítulo 1

## Introdução

Tornar geométrica a representação, fazer a conexão entre natureza e o eu, poder sistematizar e descrever fenômenos através de números, buscar de maneira mais fidedigna possível o que de fato acontece na natureza, são os objetivos cruciais de uma *pesquisa científica*. Nesse sentido matematizar cada processo, tornando inteligível aos homens comuns fenômenos naturais outrora indecifráveis, a meio caminho entre o concreto e o abstrato [1]. Nosso objetivo é atingir essa conexão, natureza-eu, através de modelos que nos permitam vislumbrar com boa aproximação o que ocorre na natureza dos nanomateriais.

Iremos estudar estruturas formadas por um dos elementos mais abundantes do planeta, o carbono, o qual possui uma característica surpreendente onde através de seu arranjo geométrico dos seus orbitais atômicos consegue formar uma infinidade de estruturas com características completamente diferentes. Tal processo é chamado de alotropia. Por muito tempo, o carbono foi o único elemento da tabela periódica capaz de formar estruturas com diferentes dimensionalidades: *fulerenos* (0D), *CNTs* (1D), *grafeno* (2D), *diamante* (3D) e ainda formar estruturas amorfas. Hoje é sabido que existem outros elementos com propriedades semelhantes, como silício, fósforo, molibdênio, selênio etc. [2, 3, 4].

A rede de grafeno é formada por vários anéis aromáticos em um arranjo hexagonal onde os átomos de carbono estão presentes em cada vértice do anel, formando um plano com aspecto semelhante aos favos de mel. Assim, cada carbono faz três ligações com seus vizinhos mais próximos. A formação do grafite 1.2 (a) leva em consideração tais planos sobrepostos uns sobre os outros paralelamente, podendo ter um arranjo hexagonal ou romboédrico. Os planos são ligados fracamente pelas forças de van der Waals, dando a possibilidade aos planos deslizarem uns sobre os outros, explicando assim o uso desse material em lubrificantes e na marcação de superfícies.

O diamante 1.2 (b) é um dos materiais mais conhecidos devido seu grande apelo estético,

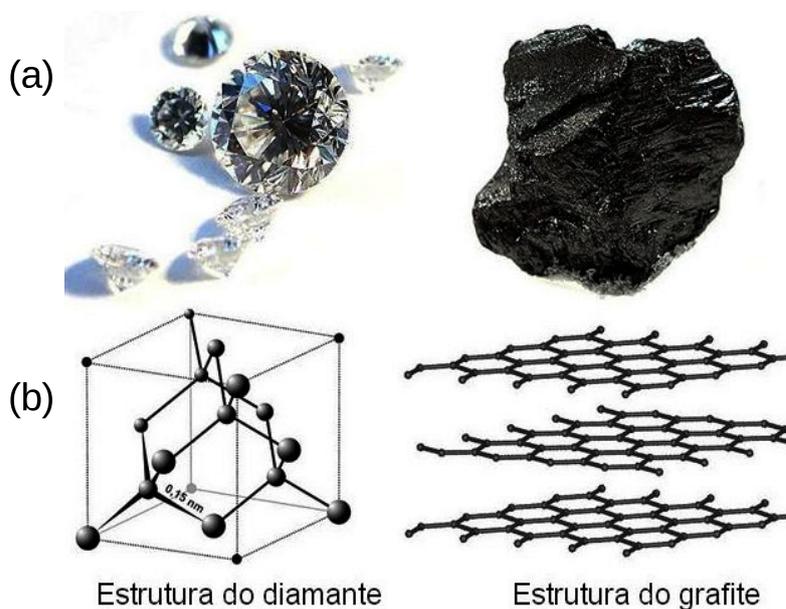


Fig. 1.1: (a) Imagem macroscópica e (b) estrutura conceitual atomística do diamante e do grafite. Figura adaptada. [5]

sendo um dos materiais mais resistentes do planeta justificando seu uso em artefato cirúrgicos como bisturis, material de corte na indústria, lapidação e polimento de outros materiais. Com a descoberta revolucionária do Fulereno, feita por Kroto, Curl e Smalley [6] em 1985 e as primeiras observações feita do CNTs, em 1991[7], estas duas estruturas tornaram-se divisores de águas no desenvolvimento de uma nova ciência na escala nanométrica, abrindo um leque de opções de estudos em um ramo em que as descobertas e as aplicações são enormes. Assim uma nova era em que avança para a vertente do par: “pequenas dimensões - alta aplicabilidade”, como por exemplo, celulares que hoje são verdadeiros computadores com processadores de grande desempenho e que cabem na palma da mão [8, 9].

Quando se trata de estruturas nanométricas se faz necessário a compreensão não somente de uma disciplina isolada. Para se compreender o mundo *nano* da melhor forma possível, toma-se vertentes de várias áreas do conhecimento conectando-as para aperfeiçoar o entendimento e descobrir aplicações. O estudo dos CNTs, especificamente, requer essa atenção, permeando não só a Física mas também a Química, a Biologia e a Ciências dos Materiais de forma geral [10, 11].

Se pegarmos uma folha de papel e enrolarmos sobre si, obteremos um cilindro oco. Topologicamente podemos proceder de maneira análoga com uma folha de grafeno. Neste caso, obteremos um tubo de dimensão nanométrica sendo seu diâmetro muito menor que seu comprimento, tornando o nanotubo um sistema cristalino idealizado quase unidimensional com diâmetro observado experimentalmente majoritariamente em torno de 0,8 e 2,5nm e comprimentos que podem chegar a escala microscópica [12].

O nanotubos de carbono são estruturas com propriedades mecânicas e eletrônicas ímpares, podendo se comportar como condutores e semicondutores apenas mudando sua configuração estrutural, possibilitando aplicações na Engenharia e até na Medicina, como por exemplo transporte de fármacos no interior do nanotubo dentro do corpo humano, sendo potenciais vasos (ou canais) biológicos [13]. Existem pesquisas evidenciando a presença de tubos com diâmetros menores que o intervalo citado anteriormente [14, 15, 16], porém experimentalmente encontramos, geralmente tubos bem maiores [17, 18]. Quando tomamos o plano de grafeno, dependendo da forma como selecionamos o corte da folha a ser enrolada, podemos encontrar tubos com diferentes diâmetros e quiralidades indicados por índices  $(n,m)$ . Assim, encontraremos três tipos de tubos, os nanotubos *zigzag* que possui a quiralidade indicada pelos índices  $(n,0)$  e ângulo quiral <sup>1</sup> igual a  $0^\circ$ ; os nanotubos *armchair* possuindo os índices  $n = m$  e ângulo quiral de  $30^\circ$  e os nanotubos *quirais* onde o ângulo quiral varia entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ . É de se destacar que essa variação de quiralidade  $(n,m)$  conseqüentemente de mudança estrutural, define se o tubo se comporta em relação às suas propriedades eletrônicas como um metal ou semicondutor, além de influenciar ligeiramente nas suas propriedades mecânicas como será discutido adiante [19].

Se, mudando a estrutura dos nanotubos, estes adquirem características completamente diferentes, pode ser proposto estudos que possibilitem transformações do ponto de vista da resistência mecânica, potencializando suas aplicações, usando para isso modelos de potenciais que descrevam por exemplo as forças de Van der Waals. Tais forças são responsáveis pela formação de aglomerado de tubos conhecidos como *bundles* (feixes de nanotubos) formando um empacotamento triangular, na direção transversal ao eixo tubular. Além disso, modelos elásticos para as ligações covalentes C-C podem ser usados para ampliar grande parte das propriedades mecânicas dos tubos.

Um outro alótropo do carbono voltou a ter recentemente atenção e interesse no meio científico. Proposto por Baughman *et al.* [20], em 1987, são redes **2D** que apresentam cadeia lineares entre as conexões dos carbonos localizados nos vértices dos anéis aromáticos do grafeno expandindo a rede, a membrana de carbono mais porosa. Tais estruturas são chamados de *grafinos* e uma apresentação mais minuciosa a respeito do mesmo será elaborada no próximo

---

<sup>1</sup>Ângulo entre a cadeia de anéis aromáticos e o eixo do tubo

capítulo. Analogamente aos CNTs, pode ser também encontrado GyNTs (Do inglês, *graphyne nanotubes*), dos tipos *zigzag*, *armchair* e *quiral*. Os GyNTs podem apresentar propriedades de transporte eletrônico e resistência estrutural superiores até mesmo que seu análogo CNTs. Assim como os CNTs, os GyNTs possuem a característica diferenciada de alta mobilidade eletrônica devido também a presença do *Cone de Dirac* na rede recíproca. Estudos teóricos sugerem que nos GyNTs os elétrons se deslocam em uma única direção, tendo assim um maior potencial de transporte eletrônico que os CNTs [21, 22].

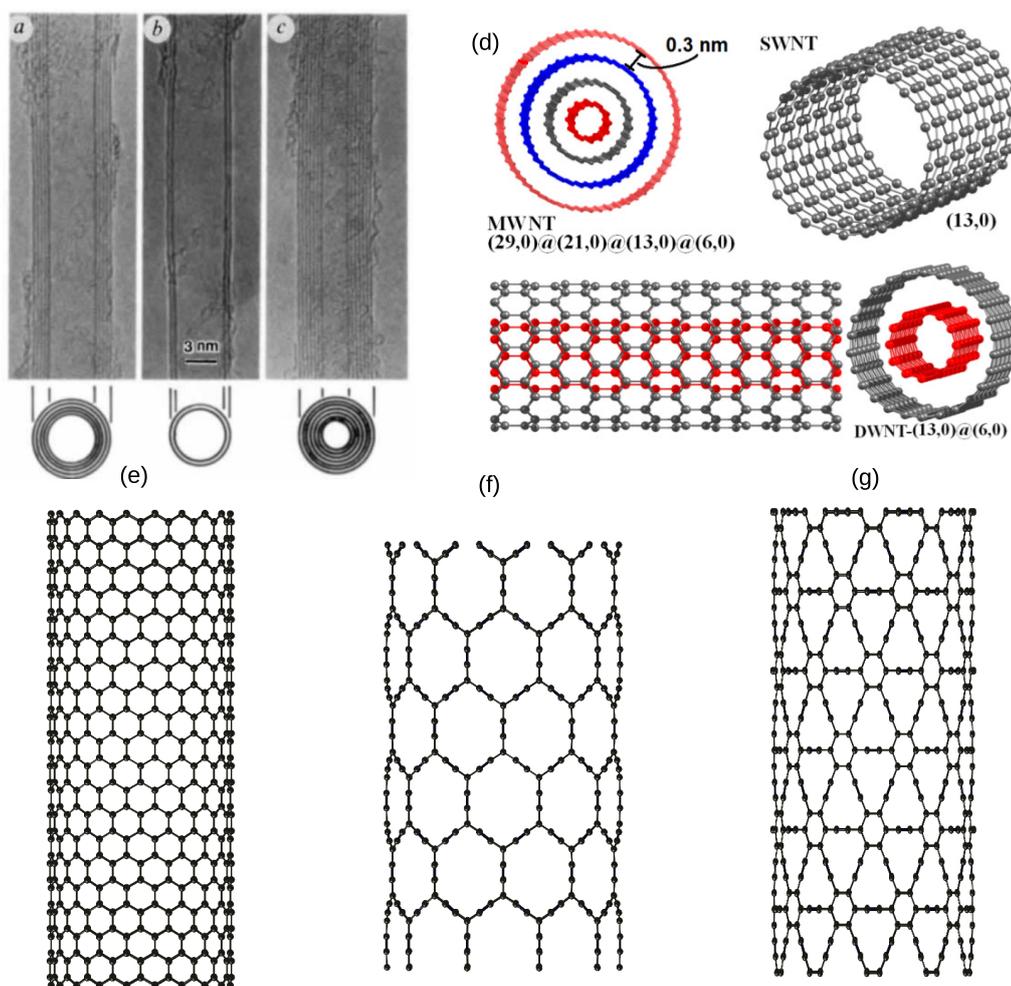


Fig. 1.2: Imagem de microscopia de transmissão (TEM) dos nanotubos coaxiais sintetizados por Iijima em 1991. Tubos contendo (a) 5 paredes, (b) 2 paredes e (c) 7 paredes. (d) Modelos atomísticos de Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), de parede dupla (DWCNTs) e de parede simples (SWCNTs), (f) GyNTs -  $Z_{\alpha}$  (10,0) (g) GyNTs -  $Arm_{\gamma}$  (10,0). Figuras adaptadas de [10, 7]

O estudo apresentado nesse texto através de simulação computacional tem a intenção de

compreender melhor como se comporta materiais nanoestruturados como os CNTs e os GyNTs através de modelos submetidos à deformações longitudinais. Temos o intuito de acrescentar um parcela de contribuição para estudos futuros ou até mesmo aplicações em materiais com propriedades mecânicas superiores às atuais. Essa Dissertação está dividida em 5 capítulos: No capítulo 2 trataremos dos Fundamentos, onde abordaremos de maneira mais profunda os CNTs, explanando com detalhes o modelo teórico de sua construção, evidenciando características mecânicas, classificação e propriedades. De maneira análoga, faremos o mesmo para os nanotubos de grafino. Posteriormente, será discutido e explanadas as definições das grandezas físicas que estudaremos, como *Módulo de Young*, sendo também necessário assim a definição de *stress* e *strain* aplicados a nanoestruturas. No capítulo 3 de Metodologia, será exposto de forma detalhada como foram elaboradas as simulações computacionais, identificando alguns aspectos teóricos dos modelos de potenciais interatômicos e intertubular assim como o *script* (rotina de simulação) usado. Por fim, no capítulo 4 será mostrado os principais resultados obtidos e a devida discussão, finalizando com conclusões e perspectivas no capítulo 5.

# Capítulo 2

## Fundamentos e Revisão Bibliográfica

### 2.1 Hibridização do Átomo de Carbono

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica situado no topo da coluna IV. É constituído por seis elétrons que ocupam os orbitais atômicos  $1s^2$ ,  $2s^2$  e  $2p^2$ . Os elétrons do núcleo são fortemente ligados contendo dois elétrons em seu orbital  $1s^2$ . Devido essa forte interação, tal orbital quase não participa das ligações químicas, formando juntamente com o núcleo o *caroço atômico*. Os orbitais  $2s^2 2p^2$  são ocupados por quatro elétrons, esses são mais fracamente ligados, sendo chamados de elétrons de valência. Devido a esta instabilidade, esses elétrons são mais propícios a formarem ligações covalentes com os átomos. Os orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$  são oriundos dos elétrons de valência e nesse sistema há a existência de níveis de energia próximos, possibilitando uma aglutinação entre as a funções de ondas eletrônicas desses quatro elétrons, podendo facilmente se misturarem, alterando o nível de ocupação dos orbitais atômicos  $2s$  e  $2p$ . Conforme o ambiente o químico em que o carbono se encontra.

Os átomos de carbono possuem a impressionante propriedade de ligarem entre si, formando estruturas com características físico-químicas completamente distintas. A natureza dessas ligações entre dois carbonos vizinhos são determinada pela mistura (hibridização) dos seus orbitais e são preponderantes para a ocorrência do fenômeno de alotropia do carbono. O carbono pode ainda rearranjar-se e formar estruturas ainda maiores e mais complexas como é o caso dos *nanotubos de carbono* (CNTs) e os *fulerenos*. O carbono possui distintas *hibridizações* como  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ , o que proporciona ligações a outros elementos, favorecendo a formação de uma infinidade de compostos. No apêndice A pode ser encontrado uma explanação do processo de hibridização do carbono [23].

Existem alótropos do carbono que apresentam hibridização intermediária entre  $sp^2$  e  $sp^3$ , como é o caso dos  $C_{60}$ , CNTs e inclusive GyNTs, salientando que neste último existe a presença

ainda de hibridização  $sp$ , formando cadeias lineares. Assim, nota-se que, nos GyNTs, existem uma gama maior de tipos de hibridização, podendo explicar sua maior versatilidade no rearranjo mecânico comparado aos CNTs [10, 24, 23, ?].

Devido à alotropia do carbono, podemos encontrá-lo na natureza sob formas diferentes, variando suas propriedades eletrônicas e estruturais, exibindo valores consideráveis em suas grandezas físicas como *módulo de bulk*, *módulo de Young*, esses que se manifestam na presença de pressão e tensão respectivamente.

## 2.2 Os Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de parede única mostram uma flexibilidade notável e podem ser submetidos a grandes tensões sem romper, mesmo sendo mais suscetíveis quando submetidos a compressões perpendiculares a seu plano curvo. Além disso, possuem da baixa densidade de massa a qual proporciona confecções de peças leves e resistentes nas mais variadas áreas da indústria.

A forma como se enrola a folha de grafeno é de fundamental importância, pois tal forma definirá se o tubo é *zigzag*, *armchair* ou *quiral*, e tal classificação implica no comportamento do tubo com relação: a passagem de corrente elétrica, propriedades óticas, térmicas e estruturais. Em cada vértice do hexágono da folha de grafeno existe um átomo de carbono. Analiticamente, define-se os vetores de base da rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , com origem em um átomo de carbono qualquer, sendo  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{C-C}$ , onde  $a_{C-C}$  é a distância entre dois átomos de carbono no grafeno (distância C-C). Assim, podemos relacionar um *vetor quiral* que caracteriza o tubo sendo uma combinação linear dos mesmos,  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m)$  com  $n, m$  inteiros. Na Figura 2.1 temos a forma geométrica hexagonal formando uma *rede de bravais 2D triangular*, sendo em seguida enrolada.

Usando o plano resultante da combinação vetorial entre  $\vec{T}$  e  $\vec{C}_h$ , pode-se obter a célula unitária do nanotubo projetada no plano. Impondo que  $|\vec{T}|$  seja o menor possível e  $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ , faremos uma limitação na rede de grafeno que irá gerar o formato tubular. Isto permite que todos os átomos da estrutura tenham características geométricas idênticas como: mesma direção dos vizinhos mais próximos em todas as três ligações de cada átomo, proporcionando que cada átomo esteja situado em um “endereço” equivalente em relação a cada átomo isolado, porém com posições diferentes com relação a origem da base formada por  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e gerando assim a célula mínima de repetição. O vetor ortogonal ao vetor quiral encontrado é:

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 = \frac{(n+2m)}{d_r}\vec{a}_1 - \frac{(2n+m)}{d_r}\vec{a}_2 \quad (2.1)$$

Onde  $d_r$  é o maior divisor comum(mdc) de  $n+2m$  e  $2n+m$ , obtido com a condição de

ortogonalidade entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  e  $|\vec{T}|$  menor possível. O retângulo formado por  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  representado por  $OAB'B$  da Figura 2.1(a) forma a célula unitária de um CNT. Obtém-se o tubo portanto, com a união entre os pontos  $O$  ao ponto  $A$  e o ponto  $B$  ao ponto  $B'$ . Toda a estrutura do tubo é determinada pelos índices  $(n,m)$ , podemos assim definir o raio do tubo e conseqüentemente seu ângulo quiral:

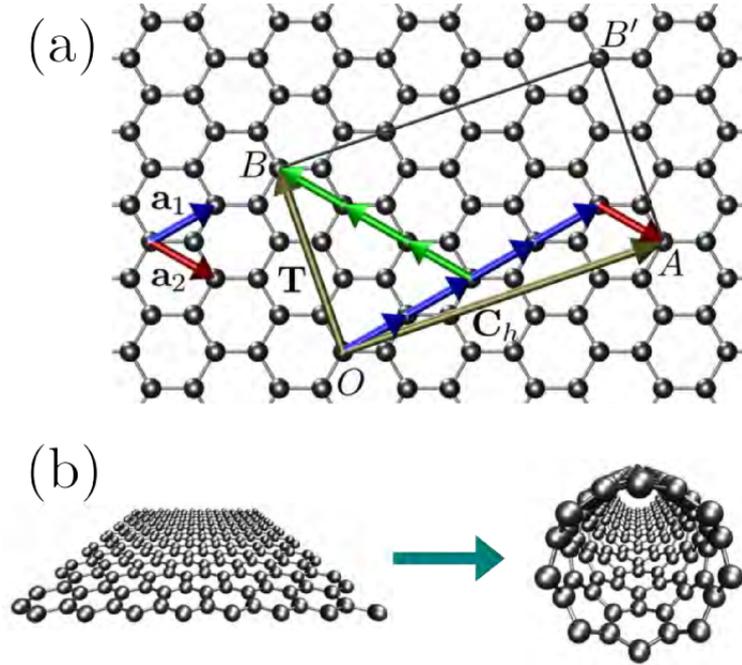


Fig. 2.1: (a) Folha de grafeno e vetores que definem uma célula unitária de um nanotubo  $(4,1)$ . (b) esquema conceitual folha de grafeno sendo enrolada para formar um nanotubo. Figura retirada de [24]

$$R = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{2\pi} \quad (2.2)$$

Assim podemos expressar o diâmetro  $d_t$  dado por  $d_t = 2R$  ou  $d_t = C_h/\pi$ , onde  $C_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$

O ângulo quiral  $\theta$  é definido como ângulo entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , com valores de  $\theta$  entre  $0 \leq |\theta| \leq 30^\circ$ . O produto interno entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$  é dado por  $\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = |\vec{C}_h||\vec{a}_1| \cos \theta$ , temos:

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h||\vec{a}_1|} = \frac{(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1}{\sqrt{a^2(n^2 + m^2 + nm)}} \quad (2.3)$$

Sabendo que  $\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 = a^2$  e  $\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_1 = a^2/2$ , temos que  $\theta$  é dado por:

$$\theta = \arccos \left( \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \quad (2.4)$$

Alternativamente podemos expressar  $\theta$  em função da tangente, calculando o valor do produto externo entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{C}_h \times \vec{a}_1 = |\vec{C}_h||\vec{a}_1|\sin\theta$ , logo:

$$\sin\theta = \frac{(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \times \vec{a}_1}{a^2\sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}} = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.5)$$

Mas,

$$\tan\theta = \frac{\sin\theta}{\cos\theta} = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (2.6)$$

Assim temos:

$$\theta = \arccos\left(\frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right) = \arctan\left(\frac{\sqrt{3}m}{(2n + m)}\right) \quad (2.7)$$

Assim, definimos os nanotubos como: *zigzag* que possui a quiralidade indicada pelos índices  $(n, 0)$  e ângulo quiral igual a  $0^\circ$ . Os nanotubos *armchair* possuem os índices  $n = m$  e ângulo quiral de  $30^\circ$  e os nanotubos *quirais* nos quais  $n \neq m$  e o ângulo quiral varia entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$ .

O número de hexágonos da célula unitária é dado pela razão entre a área do retângulo gerado pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  e a área de um hexágono. A área do hexágono pode ser facilmente vista como a área entre os vetores de base  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Assim, o número de hexágonos pode ser calculado como uma função dada de  $(n, m)$ . Temos:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} \quad (2.8)$$

Onde  $|\vec{C}_h \times \vec{T}|$  é a área da célula unitária e  $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$  a área de um hexágono[19, 25, 24]. E  $|\vec{C}_h \times \vec{T}| = |\vec{C}_h||\vec{T}|\sin\theta$ , onde  $\theta = \pi/2$ , assim temos:

$$|\vec{C}_h \times \vec{T}| = a^2\sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}\sqrt{\frac{3}{d_r}a^2(n^2 + m^2 + nm)} \quad (2.9)$$

Assim, temos que o número de hexágonos por célula unitária,

$$\frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} \quad (2.10)$$

Um hexágono possui 6 átomos de carbono, cada carbono é compartilhando com três vizinhos mais próximos, assim  $1/3$  de cada carbono localizado nos seis vértices fazem parte efetivamente do hexágono, portanto cada hexágono possui  $6 \cdot \frac{1}{3} = 2$ , logo cada hexágono possui 2 átomos de carbono (Figura 2.2).

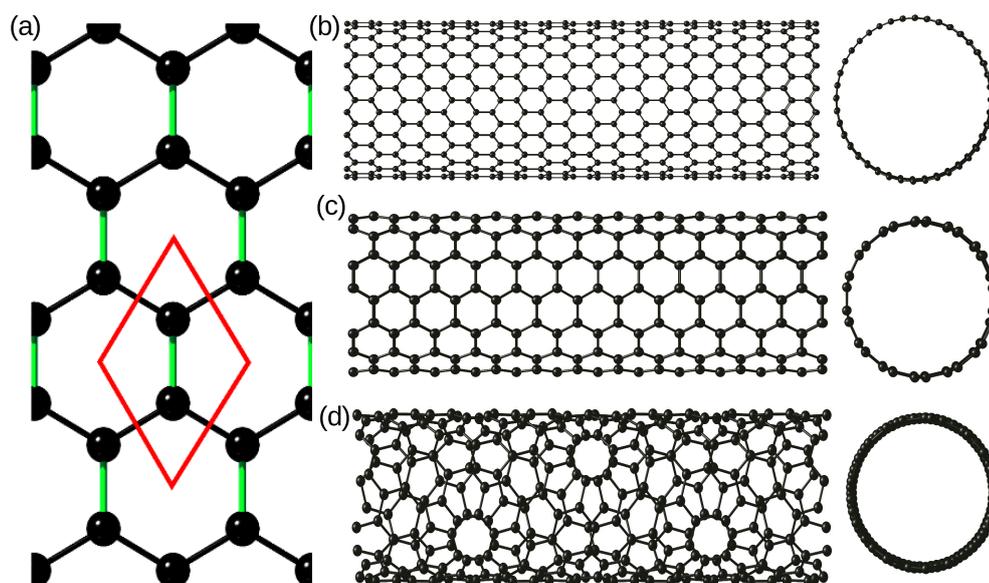


Fig. 2.2: (a) Esquema conceitual atômico evidenciando o número de átomos por célula unitária e o compartilhamento dos carbonos nos vértices dos hexágonos, (b) Visão lateral e frontal de um tubo *Zigzag* (20,0), (c) Tubo *Armchair* (7,7), (d) *Tubo Quiral* (9,3).

Na Figura 2.3 segue um quadro teórico com as equações que resumem as características estruturais dos CNTs.

## 2.3 Propriedades Mecânicas dos CNTs

As propriedades elásticas dos CNTs são produzidas por três tipos de ligação que unem os carbonos: ligações covalentes  $\pi$  e  $\sigma$  entre C-C e as interações fracas entre as camadas de tubos diferentes. Apesar dessas interações diferirem uma em relação a outra com relação sua ordem de grandeza, tais interações ainda assim são de cunho fundamental para descrever as propriedades elásticas dos CNTs. Na seção anterior mostramos de maneira detalhada a construção geométrica dos CNTs, quando enrolamos a folha de grafeno para formar o nanotubo. A energia total do nanotubo é aumentada devido a energia de deformação relacionada à curvatura do tubo. Assim, a energia de formação aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Dessa forma, tubos com diâmetros menores são mais instáveis que tubos com diâmetros maiores. Ao se aplicar uma força perpendicular a superfície do nanotubo de carbono, nota-se que o mesmo é facilmente deformado e a seção transversal do nanotubo é facilmente achatada, pois existe um espaço vazio dentro do tubo e as forças de interação entre camadas são relativamente mais fracas. Mesmo com fácil deformação transversal, a formação composta pelos anéis aromáticos com

$a_{C-C}$	distância carbono-carbono		
$a$	comprimento do vetor unitário	$\sqrt{3} a_{C-C}$	1.42 Å 2.461 Å
$\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$	vetor unitário	$\frac{a}{2}(\sqrt{3}, 1), \frac{a}{2}(\sqrt{3}, -1)$	Nas coordenadas (x,y)
$\mathbf{C}_h$	vetor quiral	$n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$	n,m inteiros
$L$	circunferência do tubo	$L =  \mathbf{C}_h  = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$	$0 \leq m \leq n$
$d_t$	diâmetro		
$\theta$	ângulo quiral $\angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{C}_h)$	$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m}$	$0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$
$d$	maior divisor comum de (n, m)		
$d_R$	maior divisor de (2n + m, 2m + n)	$d_R = \begin{cases} d & \text{Se n-m não é múltiplo de 3d} \\ 3d & \text{Se n-m é um múltiplo de 3d} \end{cases}$	
$\mathbf{T}$	vetor translacional da célula 1D	$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2$ $t_1 = (2m + n)/d_R$ $t_2 = -(2n + m)/d_R$	$t_1, t_2$ inteiros
$T$	comprimento de $\mathbf{T}$	$T = \sqrt{3}L/d_R$	
$N$	número de átomos por célula unitária 1d	$N = 4(n^2 + m^2 + nm)/d_R$	$N/2 = \text{Hex.}/\text{cél. unit.}$

Fig. 2.3: Resumo dos parâmetros estruturais dos CNTs. Adaptado de [19]

ligações entre carbonos não são facilmente rompidos [19, 26].

A energia de formação  $E_\sigma$  é inversamente proporcional ao diâmetro  $d_t$ , considerando que o SWCNTs seja uma folha elástica. Onde  $E$  módulo elástico do plano,  $|\vec{T}| = T$  é o vetor translacional que nos dá o comprimento do tubo por célula unitária, possuindo um  $d_f$  que é a distancia interplanar entre as camadas do grafeno ( $d_f = 3.4 \text{ \AA}$ ).

O numero de átomos por célula unitária é proporcional a  $d_t$ . Então a energia de deformação por átomo de carbono (densidade de energia)  $\frac{E_\sigma}{N}$  é inversamente proporcional ao quadrado do diâmetro do nanotubo. A Figura 2.4(a) mostra a dependência de  $(1/d_t)^2$  com relação a  $E_\sigma$ , mostrando que a deformação pode depender da energia de deformação de cada ligação do carbono, partindo apenas do pressuposto que a rede de grafeno é uma rede elástica. O gráfico de  $E/N$  em função do raio do tubo, (Figura 2.4) (a), para potenciais EP1 (first empirical potential, *primeiro potencial empirico*) introduzido por Tersoff [27] e EP2 (second empirical potential, *segundo potencial empirico*) introduzido por Brenner [28]. A energia total do grafite é de  $-7.3995eV$  e  $-7.3756eV$  por átomo de carbono para EP1 e EP2 respectivamente. A

curva da Figura 2.4(b) corresponde a energia de deformação por átomo de carbono usando EP1(círculos) e EP2(diamantes). Foram usadas neste caso fulerenos  $C_{60}$ ,  $C_{180}$ , e  $C_{240}$  [29].

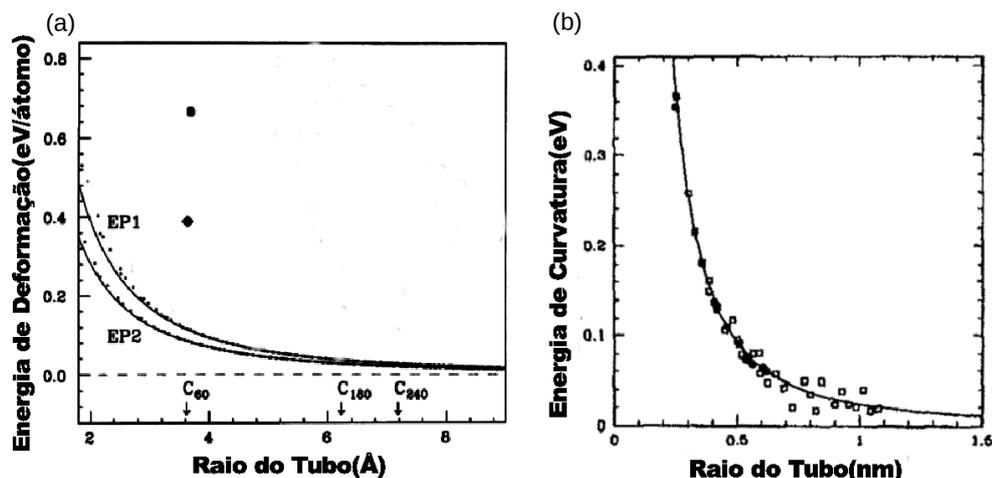


Fig. 2.4: (a) Curvas de energia de formação usando potenciais dos tipos EP1 e EP2 para fulerenos  $C_{60}$ ,  $C_{180}$ , e  $C_{240}$  (b) Energia de curvatura por átomo de carbono  $E_{\sigma}$  vs  $R = d_t/2$ . A curva contínua mostra a dependência  $r$  com  $E_{\sigma}$  via teoria elástica. Figuras adaptadas de [29, 19]

As pequenas flutuações da energia de deformação em função do diâmetro do nanotubo revela que esta depende fracamente da quiralidade, mesmo que a quiralidade dependa fortemente da direção das três ligações  $\sigma$  e também das contribuições das ligações  $\pi$ .

Além da análise da energia de formação do tubo, podemos entender o comportamento ao submete-los a grandes tensões, com intuito de se observar suas propriedades mecânicas. Existem vários trabalhos na literatura evidenciando como se comporta os tubos em situações extremas de tensão, como é o caso do trabalho experimental de Yu *et al.*[30], que mostram que SWNTs suportam até em média de 30 GPa de tensão uniaxial, rompendo-se em torno de 5.3%. O valor médio do módulo de Young encontrado foi em torno de 1002 GPa. No trabalho utilizando MWCNTs [31] (experimental) a resistência a tensão do tubo externo variou entre 11 e 63 GPa. A análise da curva *stress-strain* indicou para a camada mais externa um valor do módulo de Young variando entre 270 e 950 GPa. Na Figura 2.5 são mostradas as curvas experimentais de *stress-strain* dos SWCNTs e MWCNTs, respectivamente.

Ao simular o gráfico *Stress-strain* teórico, percebemos vários regimes que expressam o comportamento da estrutura sob uma tensão longitudinal (Figura 2.6), onde observamos que existem

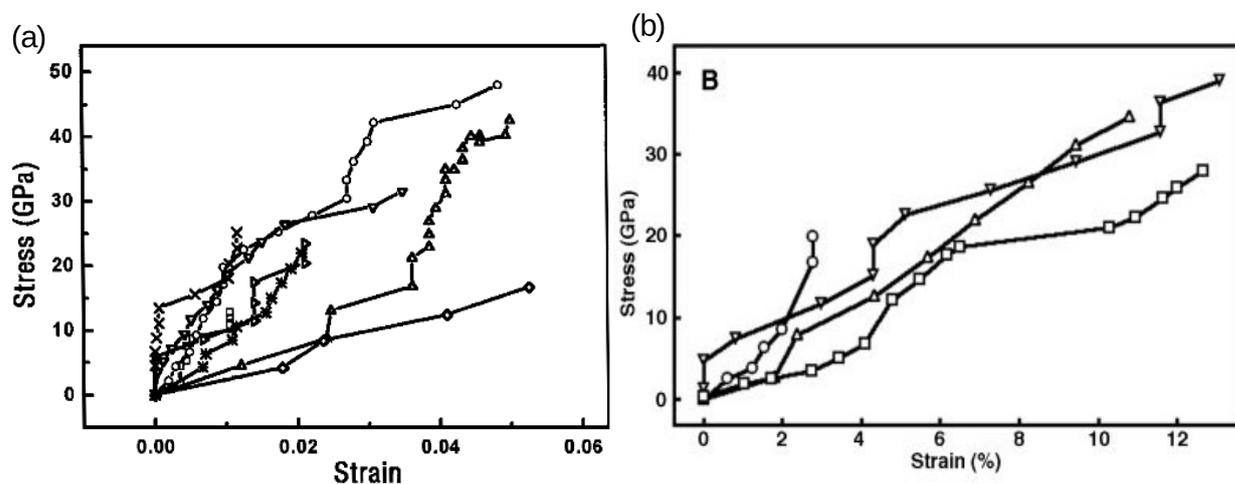


Fig. 2.5: Curvas experimentais (a)SWCNTs e (b)MWCNTs sob tensão. Fonte[30, 31]

três regimes bem definidos: no estiramento até 5 % notamos que a curva se comporta linearmente, evidenciando uma porção inicial da faixa elástica, análogo a *Lei de Hooke*. Em seguida, nota-se que existe um regime de saturação (com uma inclinação da reta menor que a anterior) que se caracteriza pelo comportamento mais plástico do tubo. Logo em seguida, existe um crescimento da reta para a curva em vermelho, que indica uma maior “rigidez” do tubo [32], regime esse que é sugerido ser não-físico. No regime final, há um queda abrupta de tensão sugerindo a ruptura ou reestruturação do tubo. No capítulo 3 (Resultados), será mostrado com mais detalhes tais regimes, sendo exposto as estruturas com seus diferentes níveis de deformação que representam cada regime, além da discussão do regime não-físico supracitado.

Na Figura 2.7, é mostrado os dois comportamentos encontrados em diversos trabalhos levando em consideração diferentes diâmetros e quiralidades. É observado que existe uma diferença de valores para o módulo de Young presentes nas Figuras 2.7 e 2.8, com relação a quiralidades. Pode-se perceber a divergência de comportamento para o módulo de Young com relação ao diâmetro. Isso se deve as diferentes abordagens de modelos que podem acarretar resultados distintos, porém os valores principais se limitam ao das Figuras ??.

## 2.4 Nanotubos de Grafinos

Outros alótropos do carbono, como os *grafinos*, resultam do alongamento da ligação entre os carbonos posicionados nos vértices dos anéis aromáticos dos CNTs, o que torna o tubo com uma

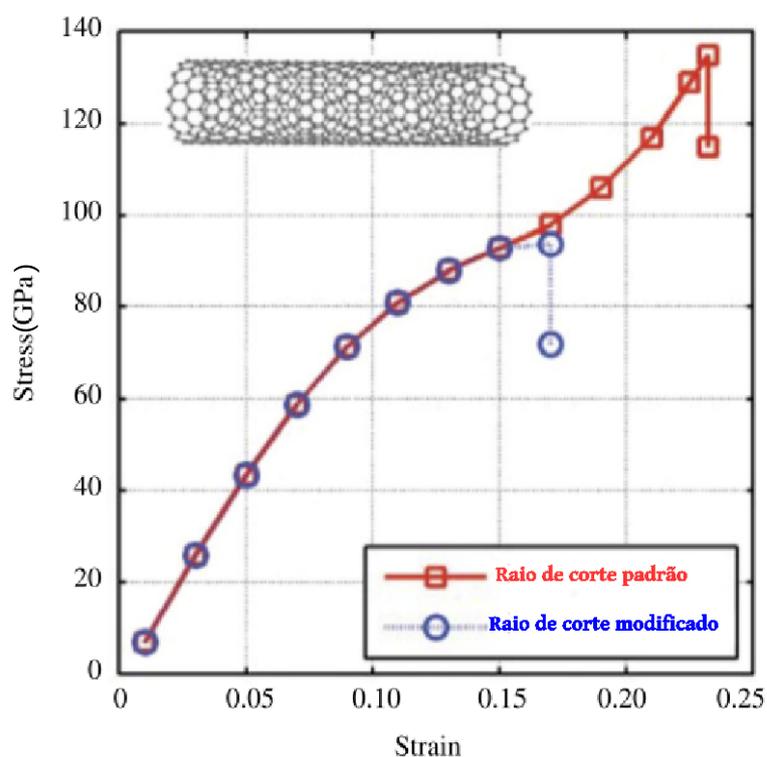


Fig. 2.6: Curvas teóricas de CNTs sob tensão. Figura retirada de [32]

densidade de átomos por área da superfície bem menor, gerando portanto tubos com “vazios”, conseqüentemente uma maior porosidade com a introdução de grupos  $C \equiv C$  (*yne*). Pode-se obter tubos análogos aos tubos comuns CNTs, *zigzag*, *armchair* e *quiral*. Portanto, esses novos tubos consistem de *Hexágonos conectados por cadeias de carbono lineares*. O comprimento da ligação de um hexágono é um pouco mais longo que a dos vínculos que liga um hexágono ao carbono externo, ou seja as ligações C-C entre os átomos de uma cadeia linear são em torno de 1,25 – 1,36 Å. Além disso, parte da cadeia linear de carbono é composta por *ligações acetilénicas* [39].

A geometria do nanotubo  $\alpha$  – *grafino* é dado pela formação de hexágonos “perfeitos” com a seguinte distribuição de comprimentos de ligação para cada lado: 1,44, 1,244, 1,4 Å. O parâmetro de rede obtido é  $a_\alpha = 4,04\sqrt{3}$  Å. Tal equivalência dos lados é análoga ao grafeno o que proporciona uma comparação entre GyNTs e CNTs. Analogamente aos CNTs, definimos um vetor quiral para obter a forma conceitual geométrica dos tubos  $\alpha$  - GyNTs como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.11)$$

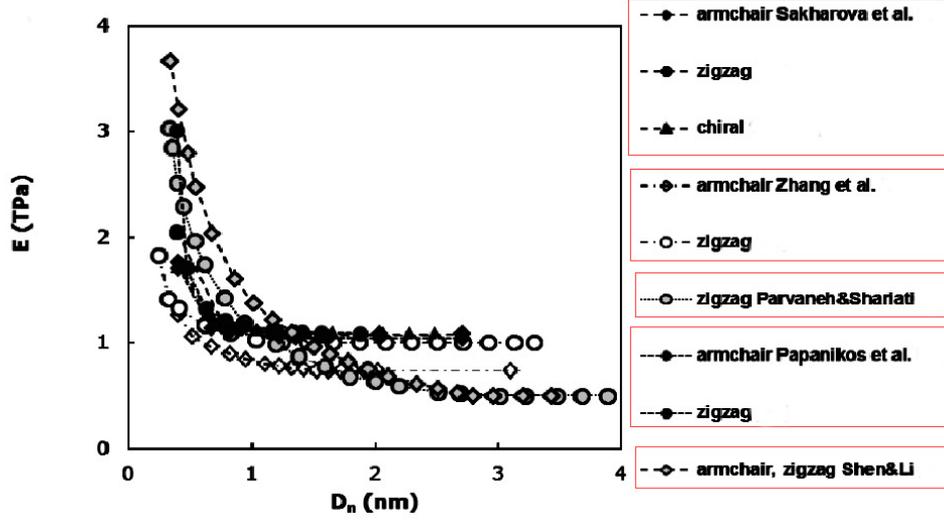


Fig. 2.7: Dados de diversos trabalhos evidenciando dois comportamento para o módulo de Young com relação ao diâmetro, existe um decaimento convergindo para valores constantes [33, 34, 35]. As caixas em vermelho representam simulações do mesmo autor. Figura adaptada de [36, 31]

Com  $(n,m)$  inteiros, os tubos zigzag $(n,0)$  e armchair $(n,n)$  são gerados a parti das células unitárias figura 2.10. Os vetores de rede nesse caso são dados por  $a_1 = a_\alpha \hat{x}$  e  $a_2 = a_\alpha (\sqrt{3}\hat{x}/2 + \hat{y}/2)$ . No  $\gamma$  - grafino temos os seguintes parâmetros estruturais : 1,42, 1,40, 1,22 Å para  $C(sp^2) - C(sp^2)$ ,  $C(sp^2) - C(sp)$  e  $C(sp) \equiv C(sp)$  ligações respectivamente,  $a_\gamma = 6,86$  Å. Pode-se gerar o modelo geométrico conceitual do  $\gamma$  -grafino , lançando mão de dois vetores:  $a_1 = a_\gamma \hat{x}$  e  $a_2 = a_\gamma/2(-\hat{x} + \sqrt{3}\hat{y})$  juntamente como vetor quiral:

$$|\vec{C}_h| = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = a\sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (2.12)$$

O angulo quiral é definido como:

$$\cos \theta = \frac{(2n + m)}{2c_h}, \quad (2.13)$$

com  $\theta$  variando entre 0 e 30°, onde o diâmetro é dado por  $d_t^{GyNTs} = a_\gamma c_h / \pi$ . Tem-se os vetores quirais e o esquema do  $\gamma$  - grafino (Figura 2.10). Podemos ter vetores unitários assim como nos CNTs, *zigzag* e *armachair* com índices e variação de ângulos  $(n,0)$ ; ( $\theta = 0$ ) e  $(n,n)$ ; ( $\theta = 30^\circ$ ) respectivamente. Assim como nos CNTs, temos novamente a condição  $\vec{T} \cdot \vec{C}_h = 0$ , que

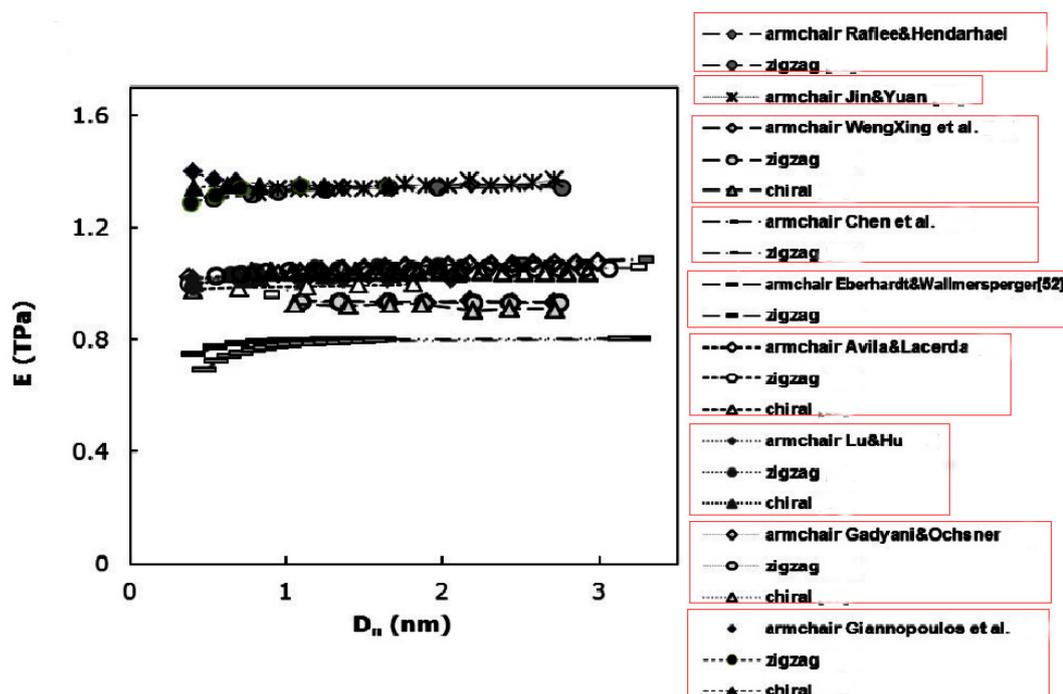


Fig. 2.8: Dados de diversos trabalhos evidenciando dois comportamento para o módulo de Young com relação ao diâmetro, Observamos valores constantes para diferentes tubos zigzag, armchair e quirais [37, 38]. As caixas em vermelho representam simulações do mesmo autor. Figura adaptada de [36, 31]

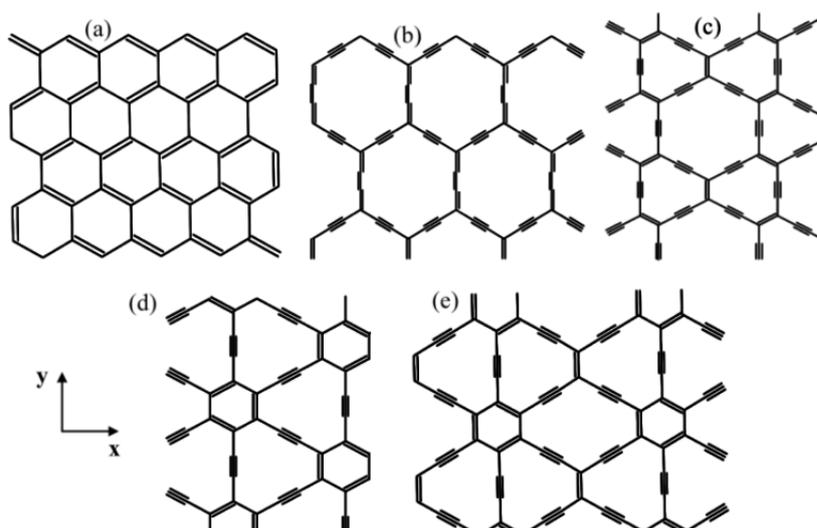


Fig. 2.9: Representação estrutural esquemática da célula unitária para (a) Grafeno; (b)  $\alpha$ -grafino; (c)  $\beta$ -grafino; (d)  $\gamma$ -grafino; (e) 6,6,12-grafino. Figura adaptada [40].

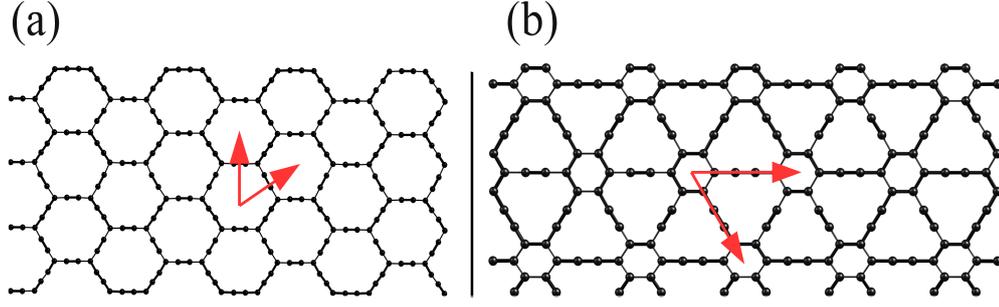


Fig. 2.10: (a) Representação estrutural esquemática da célula unitária para o  $\alpha$ -grafino e os vetores unitários são mostrados para o  $\gamma$ -GyNTs a célula unitária e vetores unitários. Figura adaptada [41].

indica a geração da célula unitária mínima, obtendo  $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$  e:

$$\vec{T} = \frac{(2m+n)}{d_r}\vec{a}_1 - \frac{(2n+m)}{d_r}\vec{a}_2 \quad (2.14)$$

Onde  $d_r = mdc(-(2m+n), 2n+m)$  e  $|\vec{T}| = \sqrt{3}ac_h/d_r$ . Desta forma podemos encontrar o número de átomos de carbono por célula unitária, através do número de hexágonos por célula unitária que é dado por:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_r}c_h^2. \quad (2.15)$$

Na célula unitária do  $\gamma$ -grafino, existem um total de 24 átomos compartilhados por célula unitária, no entanto, cada átomo de um lado da célula unitária é compartilhado com a célula adjacente, além dos átomos internos isolados presentes nos hexágonos. Assim, no  $\gamma$ -grafino o número de carbono em cada célula unitária é  $N_c = 12N$  [41]. Já na célula unitária do  $\alpha$ -grafino a quantidade de átomos na célula unitária são 8, sem o compartilhamento com a célula adjacente, pois no losango que representa as limitações da célula unitária, não contém átomos.

Podemos facilmente obter analiticamente as equações para os diâmetros  $d_t$  e o número de átomos da célula unitária  $N_{at}$  em função de sua quiralidade  $n$  para os nanotubos de grafinos. Para o tubo  $Z_\alpha$  (tubo GyNTs zigzag  $\alpha$ ) temos para  $(n, 0)$  temos:

$$d_t^{Z_\alpha} = \frac{a_\alpha n}{\pi}, \quad (2.16)$$

Onde  $d_t^{Z_\alpha}$  é o diâmetro do tubo  $Z_\alpha$  (GyNTs zigzag -  $\alpha$ ). O número de átomos por célula unitária é calculado de maneira análoga aos CNTs, temos:

$$N_{at}^{Z\alpha} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2}{d_r} c_h^2 = \frac{2a_\alpha^2(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} = 2a_\alpha^2 n \quad (2.17)$$

E para os  $Arm_\alpha$  (tubo GyNTs armchair  $\alpha$ ), o diâmetro  $d_t^{Arm_\alpha}$  e número de átomos de carbono  $N_{at}^{Arm_\alpha}$  temos respectivamente:

$$d_t^{Arm_\alpha} = \frac{a_\alpha \sqrt{3}n}{\pi}, \quad (2.18)$$

$$N_{at}^{Arm_\alpha} = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2c_h^2}{d_r} = \frac{2a_\alpha^2(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} = 2a_\alpha^2 n \quad (2.19)$$

Para os GyNTs zigzag e armchair  $\gamma$ , procede-se de maneira semelhante tanto para o diâmetro quanto para o número de átomos, alterando apenas o parâmetro de rede para  $a_\gamma$ , assim:

$$d_t^{Z\gamma} = \frac{a_\gamma n}{\pi}; N_{at}^{Z\gamma} = 2a_\gamma^2 n \text{ e } d_t^{Arm_\gamma} = \frac{a_\gamma \sqrt{3}n}{\pi} \text{ e } N_{at}^{Arm_\gamma} = 2a_\gamma^2 n.$$

# Capítulo 3

## Metologia

Desde de a década de 60, as simulações computacionais tem se revelado ser uma ferramenta importante para compreensão de fenômenos em sistemas da matéria condensada. A existência de uma correspondência entre experimento e teoria, possibilita realizar simulações numéricas com arranjos relativamente simples, porém com capacidade de modelar e tornar acessíveis problemas complexos, discernindo teorias e descobertas experimentais [42]. O formalismo REBO (Do inglês, *Reactive Empirical Bond-Order*) para hidrocarbonetos é um modelo teórico que pode ser adequado facilmente a linguagem computacional através de potenciais clássicos, possibilitando tanto a formação como a quebra de ligações químicas para o carbono, modelando-as em sistemas de muitos corpos. Estes potenciais são baseados no formalismo de ligação covalente de *Tersoff* e tem sido aplicadas com sucesso em sistemas nanoestruturados à base de carbono. Além disso, usaremos interações de longo alcance modeladas pelo potencial de *Lennard - Jones* o qual simula as forças de *Van der Waals* entre camadas (planos de carbono) e átomos não ligados.

### 3.1 O Potencial de Lennard-Jones

As ligações interatômicas são explicadas pelas interações eletrostáticas entre elétrons e núcleos, onde forças gravitacionais e correções relativísticas são normalmente desprezadas. Tais interações podem dar origem à energia de troca, forças de van de Waals, estados “ligados”, ligações iônicas e ligações covalentes. No caso da física quântica, são produzidas pelo entrelaçamento das funções de ondas geradas pelas distribuições eletrônicas das camadas mais externas dos átomos envolvidos. Nos casos de ligações mais fracas não covalentes de longo alcance são originárias das chamadas *forças de van de Waals*, presentes no potencial modelado por *Lennard-Jones*:

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] = \varepsilon[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6] \quad (3.1)$$

Na expressão 3.1,  $r$  representa a distância interatômica, o termo com sinal negativo representa a atração (atração de van der Waals) e o termo com sinal positivo a repulsão; o valor  $\sigma$  é a distância finita em que o potencial interatômico assume o valor mínimo zero, e ainda  $U(r_m) = -\varepsilon$ ;  $\varepsilon$  é a profundidade do poço de potencial [43].

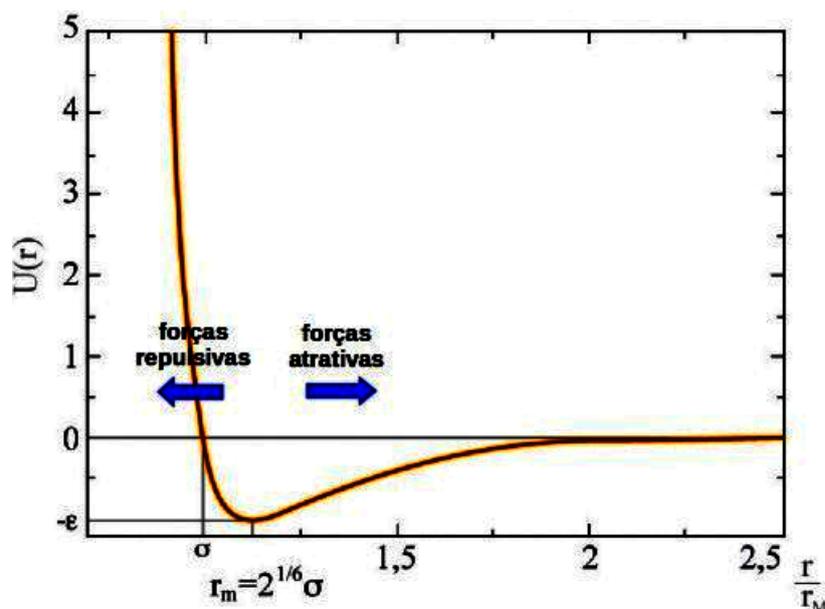


Fig. 3.1: Energia potencial  $U(r)$  em função de  $r/r_m$ , onde se  $r < r_m$  existirá uma força repulsiva, caso  $r > r_m$  teremos uma força atrativa interatômica. Figura retirada de [44]

Considerando dois átomos neutros a uma distância infinitamente grande, sua carga efetiva é igual a zero, o que garante a neutralidade do sistema em questão, possibilitando um sistema aparentemente em equilíbrio estático. Porém, devido a massividade do núcleo ser desproporcional ao do elétron, esse permanece livre para se locomover, o que gera um momento de dipolo elétrico variável instantâneo devido a distribuição das cargas assimétricas, responsável pela formação de um campo elétrico de dipolo. Assim, aproximando os dois átomos, haverá uma segunda polarização agora com relação a presença um do outro, dando origem a uma força de atração (de origem dipolo-dipolo) conhecida como forças de *van der Waals*.

Caso a aproximação continue, existirá um “entrelaçamento” entre as funções de onda eletrônicas, tal processo sofre resistência pelo *Princípio da exclusão de Pauli*, que garante que só pode haver um férmion da função de onda ocupando um estado da componente  $z$  do spin. Existe ainda a presença de forças repulsivas de cunho inteiramente eletrostático devido às cargas

nucleares de mesmo sinal, garantindo a chamada impenetrabilidade atômica [45].

## 3.2 Potenciais REBO de Segunda Geração

O potencial em função da energia de ligação para o carbono e hidrocarbonetos ( *REBO Segunda Geração*), é um potencial revisado com funções analíticas melhoradas e um banco de dados estendido em relação a primeira versão proposta por Brenner em 1990 [28]. Este potencial é baseado em um formalismo empírico que leva em conta a ordem da ligação entre os átomos. Tal potencial permite ainda a ruptura e a formação de ligação covalente com alterações associadas na hibridização atômica no contexto de um potencial clássico, produzindo um poderoso método para modelar atividade físico-química complexa em sistemas de muitos átomos. A expressão para a energia de ligação  $E_b$  que caracteriza dois átomos interagindo entre si, de maneira geral é dado por,

$$E_b = \sum_{n=1} \sum_{j(j>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (3.2)$$

Onde  $V^R$  é o termo de repulsão interatômico;  $V^A$  é o termo de atração interatômica, representado pelas ligações dos elétrons de valência;  $r_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ;  $b_{ij}$  é uma função da ordem de ligação entre os átomos  $i$  e  $j$  em que todos os efeitos de muitos corpos estão incluídos no mesmo.

No trabalho de Abell, G. C. [46], o mesmo propôs que coordenação local  $N$  é a principal quantidade que controla o valor da ordem de ligação, e usando a rede Bethe [47] obteve a expressão para estruturas regulares:

$$b \propto (N)^{1/2} \quad (3.3)$$

As equações 3.2 e 3.3, produzem uma relação de energia semelhante a uma curva de ligação universal e ainda modelando situações em que o sistema (rede) é aberto ou fechado dependendo do limites do sistema.

A equação geral da forma de Abell-Tersoff, é usada para energia potencial total, a função de ordem de ligação empírica usada é:

$$\bar{b}_{i,j} = 1/2 \cdot [b_{i,j} + b_{j,i}] \quad (3.4)$$

Os índices das quantidades  $b_{ij}^{\sigma-\pi}$  e  $b_{ji}^{\sigma-\pi}$  indicam que a mesma serão calculadas quando

existir ligações duplas ou se somente houver ligações simples. O termo  $b_{ji}^\pi$  é calculado quando tivermos ligações duplas entre  $i$  e  $j$ .

Os valores para as funções dependem da coordenação local e ângulos de ligação para os átomos  $i$  e  $j$ , logo temos:

$$b_{i,j}^\pi = \Pi_{i,j}^{CR} + b_{i,j}^D \quad (3.5)$$

O valor do primeiro termo  $\Pi_{i,j}^{CR}$  remete a dependência radial entre  $i$  e  $j$ , fazendo parte de um sistema conjugado, o segundo termo  $b_{i,j}^D$  depende do ângulo diédrico para ligações duplas do carbono. Combinando as equações 3.2 e 3.5 pode-se definir a energia de ligação devido a ligação covalente de qualquer conjunto de átomos de hidrogênio e carbono. Mesmo não assumindo as hibridizações atômicas, a influência de re-hibridização atômica na energia de ligação, pode ser modelada por uma potencial clássico.

As formas analíticas para cada termo da equação da equação 3.4 temos:

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left\{ 1 + \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c(r_{ik}) G[\cos(\theta_{ijk})] + P_{ij}(N_i^c, N_i^H) \right\}^{-1/2} \quad (3.6)$$

São adequadas tanto aos valores discretos da ordem de ligação como outras propriedades do carbono.

$$G[\cos(\theta_{ijk})] = a_0 \left\{ 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right\} \quad (3.7)$$

A Equação 3.7 modula a contribuição que cada vizinho mais próximo faz para a ordem de ligação empírica de acordo com o coseno do ângulo das ligações  $i$  e  $k$  e os átomos  $i$  e  $j$

$N_i^c, N_i^H$  quantificam os números de átomos de carbonos e hidrogênio ligados que são vizinhos do átomo  $i$ , dado por:

$$\begin{cases} N_i^c = \sum_{k(\neq i,j)}^{carbono} f_{ik}^c(r_{ik}), \\ N_i^H = \sum_{l(\neq i,j)}^{hidrogenio} f_{il}^c(r_{il}), \end{cases}$$

A função  $P$  depende unicamente das quantidades  $N_i^c, N_i^H$  representa assim um *spline* bi-dimensional.

Assim o número total de átomos aos vizinhos mais próximos,  $N_i^t = N_C^t + N_H^t$  e o segundo termo da Equação 3.5,  $\Pi_{i,j}^{CR} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj})$  O termo  $b_{i,j}^D$  da Equação 3.5 é dado por:

$$b_{i,j}^D = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}) \left[ \sum_{k(\neq i,j)} \sum_{l(\neq i,j)} (1 - \cos^2 \Theta_{ijkl}) f_{ik}^c(r_{ik}) f_{jl}^c(r_{jl}) \right] \quad (3.8)$$

Com,  $\Theta_{ijkl} = e_{jik} \cdot e_{ijl}$

No potenciais do tipo REBO para os termos que descrevem as interações repulsivas e atrativas são baseados nos *potenciais de Morse* e são dados por:

$$\begin{cases} f^R(r) = f^c(r)(1 + \frac{Q}{r})Ae^{-\alpha r} \\ f^A(r) = f^c(r)\sum_{n=1,3} B_n e^{-\beta_n r} \end{cases}$$

### 3.3 Módulo de Young

Experimentalmente, nota-se que ao aplicar uma tensão longitudinal em materiais elásticos acontece um estreitamento de suas bordas transversais quando comparados às condições iniciais sem a presença de tal tensão longitudinal. É observado também que seu comprimento  $L_0$  sofre um aumento significativo de  $\Delta L$ . O mesmo comportamento elástico é esperado para os CNTs e GyNTs. Existe na ciência dos materiais grandezas físicas que nos ajudam a verificar como se comporta os CNTs submetidos a tensão, e tais grandezas são equivalentes, por exemplo, a constante elástica em um sistema massa-mola, mostrando assim que com algumas readaptações podemos fazer uma analogia do que acontece no mundo do macroscópico para o sistema microscópico. Com essa ótica, veremos um exemplo de como isso ocorre iniciando com a definição do *Módulo de Young*.

O módulo de Young é uma propriedade física dos um materiais que representa a rigidez desse material quando submetido a deformações longitudinais. Em outras palavras, o módulo de Young relaciona a tensão aplicada ao material com a deformação resultante do mesmo [48]. Podemos defini-lo como  $Y = \frac{\sigma}{\epsilon}$ , onde  $\sigma$  é a tensão e  $\epsilon$  o *strain*, em um tubo que ambas as grandezas apresentadas são uniaxiais. O strain pode ser escrito como  $\sigma = \frac{F}{A}$  onde  $F$  é a força aplicada a secção transversal dada pela Figura 3.2.

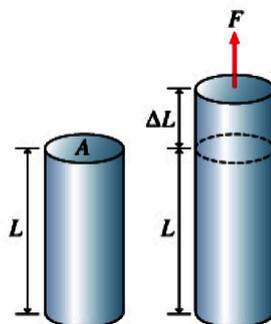


Fig. 3.2: Módulo de Young para materiais contínuos, strain axial  $\epsilon = \frac{\Delta L}{L}$ , figura adaptada de [48]

A definição acima leva em consideração materiais uniformes com uma contínua distribuição de massa. No entanto, para os CNTs existe um problema, pois a rede de grafeno que forma o tubo é constituída por carbonos distribuídos de maneira discreta. Assim, a força não é aplicada uniformemente, sendo aplicada em pontos específicos devido à estrutura cristalina dos CNTs. Para contornar tal problema, define-se o módulo de Young como a segunda derivada da densidade volumétrica de energia em relação a deformação do tubo. A deformação é dada pela sua energia de deformação elástica. Analiticamente a energia potencial elástica interna é dada por:

$$U_e = \int F dL = \int \frac{YA\Delta L}{L_0} dL \quad (3.9)$$

De posse de :  $\frac{F}{A} = \sigma$  ;  $Y = \frac{\sigma}{\epsilon}$  ;  $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$ . Encontra-se:

$$U_e = \frac{YA}{L_0} \int \Delta L dL = \frac{YA\Delta L^2}{2L_0} \quad (3.10)$$

A densidade de energia potencial elástica por unidade de volume é dada por:  $\mu = \frac{U_e}{V}$ , Desta forma: ( $V = AL_0$ )

$$\mu = \frac{YA\Delta L^2}{2L_0AL_0} = \frac{Y\Delta L^2}{2L_0} \quad (3.11)$$

Usando a definição de  $\epsilon$  o volume se torna:

$$\mu = \frac{1}{2}Y\epsilon^2 \quad (3.12)$$

E finalmente, tomando a segunda derivada da deformação elástica pela, encontramos o *Módulo de Young*:

$$d\mu = Y\epsilon d\epsilon \Rightarrow \frac{d\mu}{d\epsilon} = Y\epsilon = \sigma \Rightarrow \frac{d^2\mu}{d\epsilon^2} = Y \quad (3.13)$$

[48, 49]

Obtêm-se o gráfico *stress-strain* calculando a derivada  $dE/d\epsilon$ . Numericamente, calculou-se os valores do *módulo de Young*, para os tubos *zigzag* e *armchair*. Como deveríamos fazer o uso de derivadas na curva  $E \times L$ , usamos um cálculo numérico para obter o resultado pretendido, o qual consiste em fazer uma *regressão linear* para obter a reta tangente de cada par ordenado da curva, cujo seu valor é o *módulo de Young*.

## 3.4 Rotina de simulação

Neste trabalho, utilizamos um código livre que realiza minimização de energia e de dinâmica molecular(MD). O código utilizado foi o *Brenner's Code* que é um “pacote”de rotinas para cálculos de MD [44]. Entretanto, utilizamos o código apenas para processos de minimização de energia(ou seja, cálculos estáticos que otimizam as coordenadas atômicas), obtendo curvas de energia com relação a quiralidade (diâmetros) dos CNTs e GyNTs. Foram usados CNTs do tipo *zigzag*, desde (10,0) ao (30,0), sequencialmente em ordem crescente do índice  $n$  (possuindo entre 7,81 e 23,01Å de diâmetro) com 10 células unitárias cada. CNTs *armchair* entre (7,7) e (17,17), sequencialmente em ordem crescente dos índices  $n$  e  $m$  (possuindo diâmetros entre 9,47 e 23,01 Å) com 12 células unitárias.

Foram selecionados GyNTs *zigzag* e *armchair*, dos tipos  $\gamma$  e  $\alpha$  para ambas quiralidade, com a variação de diâmetros aproximadamente iguais, notando que os índices (n,m) que representam as quiralidades dos grafinos não equivalem aos CNTs em diâmetro e comprimento. Por exemplo, enquanto o tubo *zigzag*  $\alpha$  (10,0) possuindo 3 células unitárias gera um tubo com diâmetro de 23,5Å e comprimento igual a 38,33 Å, o CNT convencional com o mesmo número de células unitárias e mesma quiralidade gera um tubo com comprimento e diâmetro de 12,76 e 7,8 Å respectivamente, mostrando uma discrepância estrutural de relevância fundamental para escolha dos tubos. Mais detalhes de tal comportamento será mostrado no capítulo de resultados e discussão.

Foram escolhidos GyNTs *zigzag*  $\alpha$  seu índice de quiralidade de  $n = 3, \dots, 10$ , com diâmetros entre 7,04 e 23,4Å, todos possuindo 3 células unitárias, os mesmos parâmetros valem para os tubos *zigzags*  $\gamma$  e que seus diâmetros se limitam entre 6,78 e 22,6Å. Nos tubos *armchair*  $\alpha$  e  $\gamma$  a variação dos índices foram as mesmas dos tubos *zigzags*, no primeiro possuindo diâmetros entre 12,2 e 40,7Å e o segundo com diâmetros entre 11,74 e 39,14Å, com quantidades de células unitárias 4 e 5 respectivamente.

Os tubos supracitados foram arranjados em uma caixa de simulação com isolamento de 200 Å nas direções transversas ao eixo tubular. Logo, para cada passo de simulação (estiramento) obteremos informações do comportamento da estrutura e a análise estrutural é feita pelos programas Chemcraft [50] e Qtiplot [51]. Alternativamente foi utilizado também o Molden [52] e o VMD [53].

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Discutiremos a seguir os resultados das simulações computacionais dos CNTs e GyNTs submetidos a tensão longitudinal

### 4.1 Propriedades Estruturais e Energéticas de CNTs e GyNTs Isolados

Para validar primitivamente o método e o modelo de potencial utilizado, estudamos o comportamento energético dos CNTs e GyNTs em condições de equilíbrio (sem aplicação de tensão). Observa-se que quando aumentamos o valores do diâmetro nos nanotubos, os valores de energia por átomo convergem para valores da energia do plano de grafeno correspondente. O gráfico da Figura 4.1 foi elaborado com pontos para a energia de formação dos sistemas e o comportamento obtido é semelhante ao das curvas da Figura 2.4, o que corrobora com os resultados da literatura. A energia de formação dos sistemas é dada pela energia total dividida pelo número de átomos de carbono  $E/N$ .

Na Figura 4.1 observamos que tanto para os CNTs zigzag e como para os CNTs armchair, a energia tende a convergir para o valor de energia por átomo de  $-7.36eV$ . Essa convergência energética se aproxima melhor do valor de energia na formação do plano de grafeno do que os GyNTs, mostrando assim que os CNTs são mais estáveis que os GyNTs  $\alpha$  e  $\gamma$  que apresentam convergência de energia para  $-6.20eV$  e  $-6.60eV$  respectivamente, evidenciando uma maior instabilidade quando comparado aos CNTs. Tal estabilidade dos CNTs pode ser explicada pelo fato dos 2 átomos de carbono da célula unitária fazerem cada, as 3 ligações  $\sigma$  permitidas, possuindo assim 3 orbitais do tipo  $sp^2$  com valência completa, um percentual de 100% de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ . Os GyNTs do tipo  $\alpha$ , possuem cadeias lineares

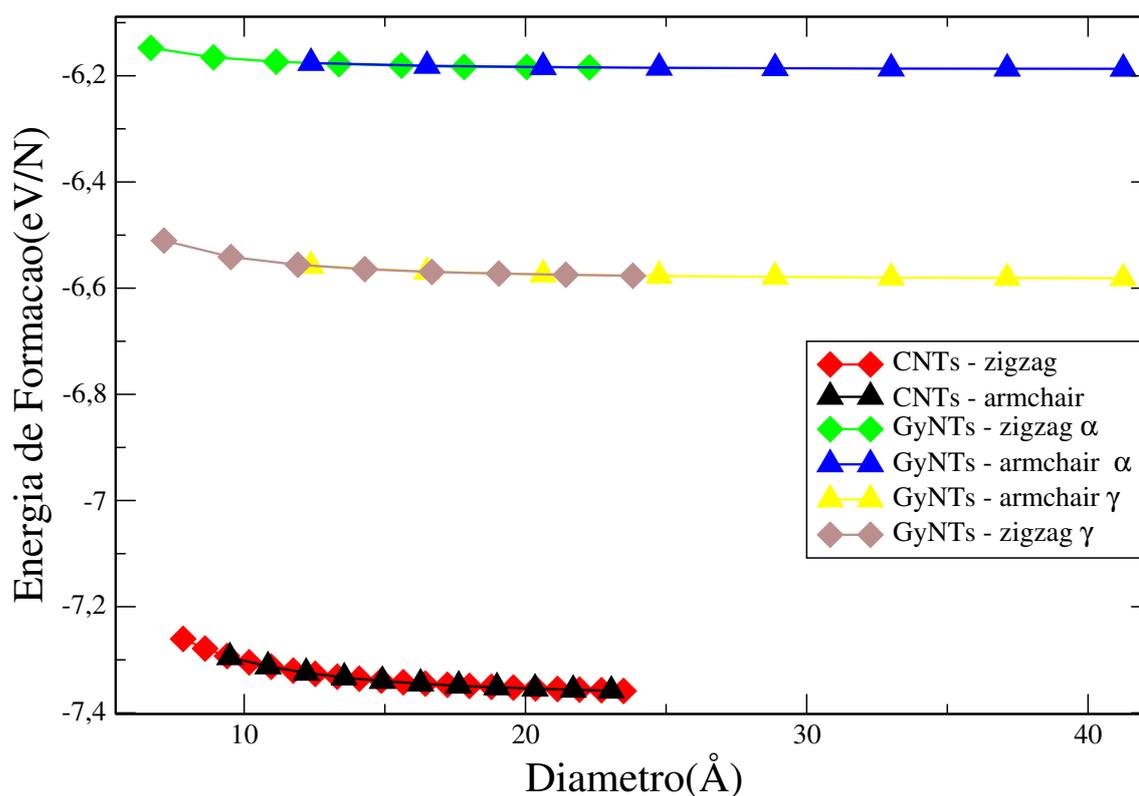


Fig. 4.1: Comportamento da energia de formação com aumento do diâmetro para os CNTs e GyNTs.

em sua estrutura com hibridização do tipo  $sp$ , possuindo um percentual de 75% do total de carbonos da célula unitária com tipo de hibridização  $sp$ , os outros 25% são hibridização do tipo  $sp^2$ . Assim, notamos que os GyNTs  $\alpha$  possuem menor estabilidade que os CNTs, pois a hibridização  $sp$  presente em sua estrutura ainda permite que esses átomos possam se ligar a outros, pois a completa estabilidade é dada pela formação das quatro ligações permitidas. Os GyNTs  $\gamma$ , se mostram mais estáveis que os  $\alpha$ , pois possuem um percentual de átomos com hibridização  $sp$  de 50% do total, possuindo assim 50% de hibridização do tipo  $sp^2$ . Além disso, a estrutura dos GyNTs  $\gamma$  apresenta anéis aromáticos semelhantes aos presentes nas estruturas dos CNTs. Logo, os GyNTs  $\gamma$  mantêm uma porção da estrutura mais estável dos CNTs, o que não acontece com os GyNTs  $\alpha$ , que não possuem *anéis aromáticos*.

O gráfico da Figura 4.1, mostram ainda que as curvas tanto para CNTs quanto para GyNTs zigzag e armchair, estão praticamente sobrepostas. Isso revela que a energia de formação pouco depende da quiralidade. Assim, a estabilidade mecânica não se relaciona tanto com sua quiralidade, ou seja, o modo como se enrola a folha de grafeno ou grafino não influencia fortemente no arranjo das ligações existentes e consequentemente em suas hibridizações. Nos

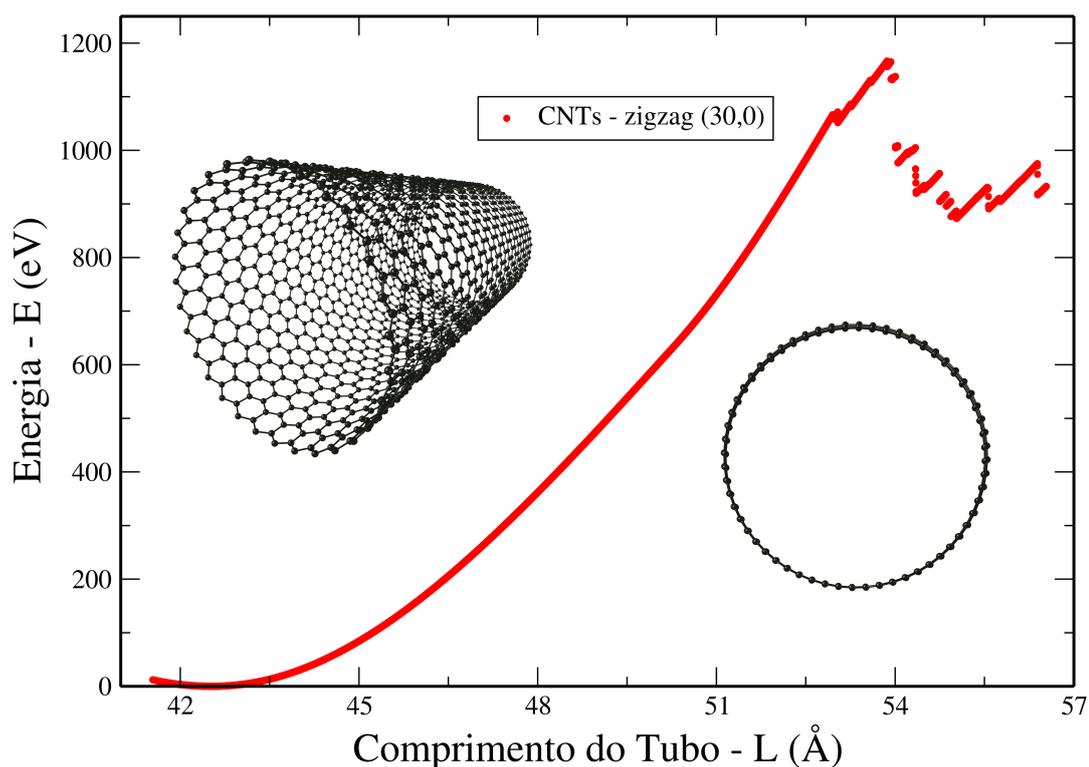


Fig. 4.2: Variação de Energia  $\Delta E$  versus Comprimento  $L$  do tubo CNT zigzag (30,0). Representação atômica da estrutura pode ser visualizada no gráfico.

gráficos fica ainda evidente que a variação da energia é bem pequena com relação a variação do diâmetro para diâmetros além de 20 Å, porém é possível ainda notar que nos CNTs tal dependência é mais acentuada que nos GyNTs.

Usando essa metodologia podemos simular o comportamento de CNTs e GyNTs quando submetidos a uma tensão longitudinal. Fizemos um estiramento dos tubos, na expectativa de prever seu comportamento quando submetidos a grandes tensões. Os cálculos foram feitos para diversos diâmetros de tubos na ordem crescente do menor para o maior diâmetro. Energeticamente já discutimos que um aumento do diâmetro em grandes proporções, faz com que a curvatura da parede do tubo se aproxime cada vez mais de uma plano. Então, esperamos que o comportamento mecânico de tubos de grandes diâmetros se aproxime do plano.

Com relação a aplicação do tensão longitudinal, cada valor de deformação relativa  $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$  do comprimento do tubo, está associado a uma variação de energia  $\Delta E$  do sistema. Com a evolução dinâmica do mesmo, é possível construir uma curva de  $\Delta E$  versus  $\epsilon$ , representada pela Figura 4.2, na qual de acordo com a evolução da deformação é coletado para cada *strain* o ponto mínimo de energia. Tal evolução faz referência ao “*processo de minimização de energia*”

do sistema” em função do *strain* aplicado. Isso permite encontrar um conjunto de coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  dos  $N$  átomos que minimizam a energia potencial do sistema de interesse, ou seja, minimizam a energia (elástica)  $E_{\varepsilon}$  em cada valor de *strain*  $\varepsilon$ .

Os valores da caixa de simulação  $a_x$  e  $a_y$  se mantêm constantes, pois a variação de interesse é apenas na direção  $a_z$ , representando o crescimento da caixa de simulação dada por  $L$ , que é o comprimento do tubo. Os valores de  $a_x$ ,  $a_y$  da caixa de simulação são grandes o suficiente (escolhidos aproximadamente 300 Å) para formar vácuo, enquanto  $a_z$  possui valores entre 20 a 60 Å, dependendo do tubo estudado. Tamanha discrepância de tamanhos para tais valores, se deve ao fato de os CNTs serem estruturas unidimensionais, logo uma maneira prática de modelar tal situação mesmo em códigos computacionais com condições periódicas de contorno, é tonar  $a_x$ ,  $a_y$  o maior possível, tendo como resultado o comprimento  $L$  unidimensional do tamanho  $a_z$ .

No gráfico da Figura 4.2, temos um resultado típico de curva ( $\Delta E$  versus  $L$ ) obtidas nas simulações. Podemos observar que com o aumento de  $E$  e  $L$ , verifica-se um limite máximo, no qual o valor da variação de energia cai abruptamente. Mesmo classicamente, existem diferentes formas de energia atuando no sistema (tubo submetido a uma *stress* longitudinal), como por exemplo a energia de interação de van der Waals e as energias das ligações entre os átomos de carbonos como foi discutido anteriormente (Potencial REBO). A partir de tal modelo, consideramos a curva da Figura 4.2 detentora de todas as informações necessárias para a análise do problema. Ao se aplicar a segunda derivada na curva da Figura 4.2 ficamos de posse da curvatura, que por definição é o *Modulo de Young*, (Equação 3.13), que mede a rigidez do material quando submetido a tensão longitudinal.

## 4.2 Análise das Curvas de stress-strain para os CNTs

A Figura 4.3 mostra as curvas de *stress-strain* típicas construídas a partir da derivada da energia como função do *strain*. A fim de calcular o módulo de Young foram feitos os ajustes lineares para *strain* variando até 4%. Nesse limite, observamos que o comportamento do tubo com a deformação aproxima-se da linearidade, indicando um regime elástico do tubo. Em todas as simulações desse trabalho observamos uma linearidade, até no máximo de 5% de deformação (as curvas de *stress-strain* tanto dos tubos zigzag como dos armchair se comportaram de maneira equivalente, sendo os gráficos das Figuras 4.3 e 4.4 curvas representativas de todos os sistemas simulados).

A curva de *stress-strain* das Figura 4.3 e 4.4, apresenta dois pontos críticos característicos com diferentes valores para  $\sigma$  e  $\varepsilon$ . Para valores de *stress* pequeno temos um *regime linear*,

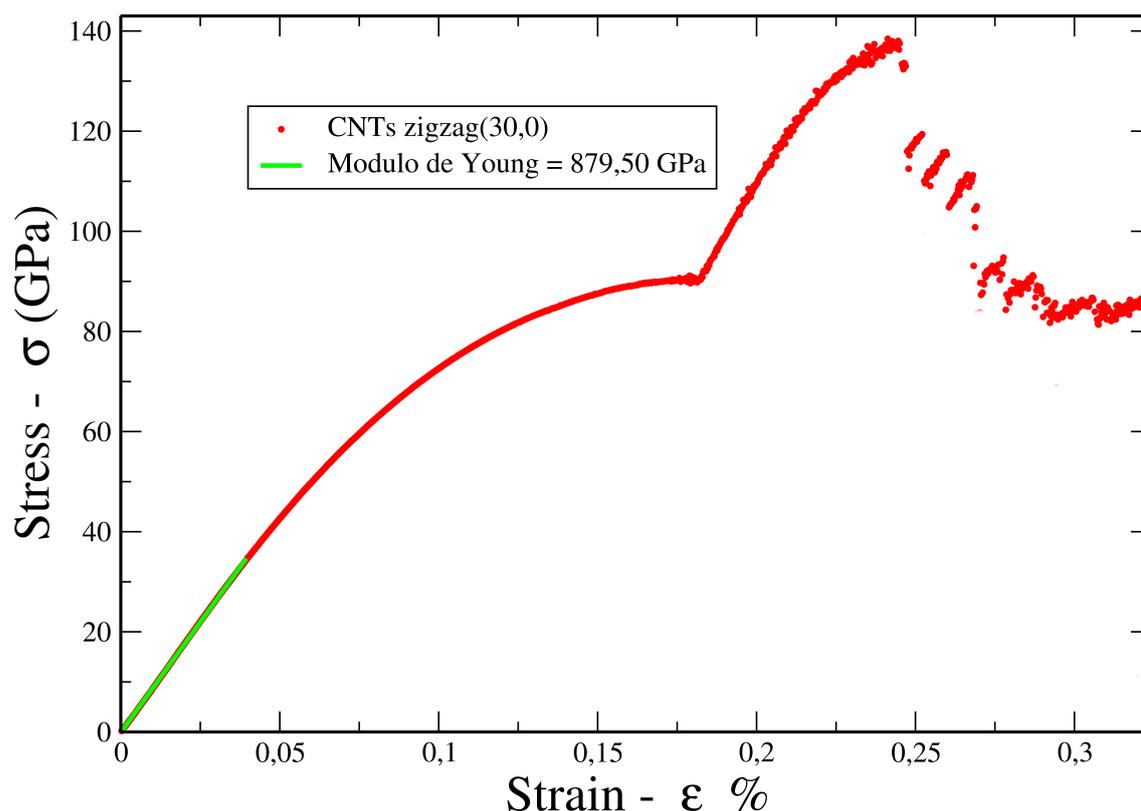


Fig. 4.3: Curva Stress-strain para CNTs zigzag evidenciando um regime linear até  $\epsilon = 4\%$  e com uma queda de tensão em torno de  $\epsilon_{max} = 25\%$ .

no qual o tubo estica-se de maneira harmônica, sem sofrer grandes mudanças estruturais. Em seguida, observa-se que o gráfico torna-se ligeiramente curvo, o que representa um regime plástico caracterizado por uma redução no valor do módulo de Young naquele ponto. Isso significa que nesse regime o tubo se torna mais “macio”. Em seguida, há uma mudança significativa de regime caracterizada por um acentuado enrijecimento do tubo. A curva se torna novamente linear porém com uma inclinação bem mais significativa que a anterior, indicando que o tubo fica mais rígido momentos antes de sua ruptura. Tal fato pode estar relacionado com a diminuição do diâmetro do tubo devido a tensão uniaxial. No estágio final, há uma queda de tensão abrupta sugerindo uma reconstrução atômica ou a ruptura do CNT, mudando drasticamente sua estrutura inicial. Estudos anteriores utilizando outros potenciais como Tersoff, REBO, AIREBO [27, 54, 55], aplicado ao trabalho de Nath *et al.* [56], mostram comportamento semelhantes ao citados nessa dissertação. O trabalho de Belytschko *et al.*[57] ainda expõe resultados usando MD, reforçando os resultados experimentais previamente encontrados por Yu *et al.*[30]. No entanto, o regime de *enrijecimento*, na região posterior ao regime plástico, revela-se uma região considerada não-física, pois essa região é inexistente em resultados experimentais [58] e

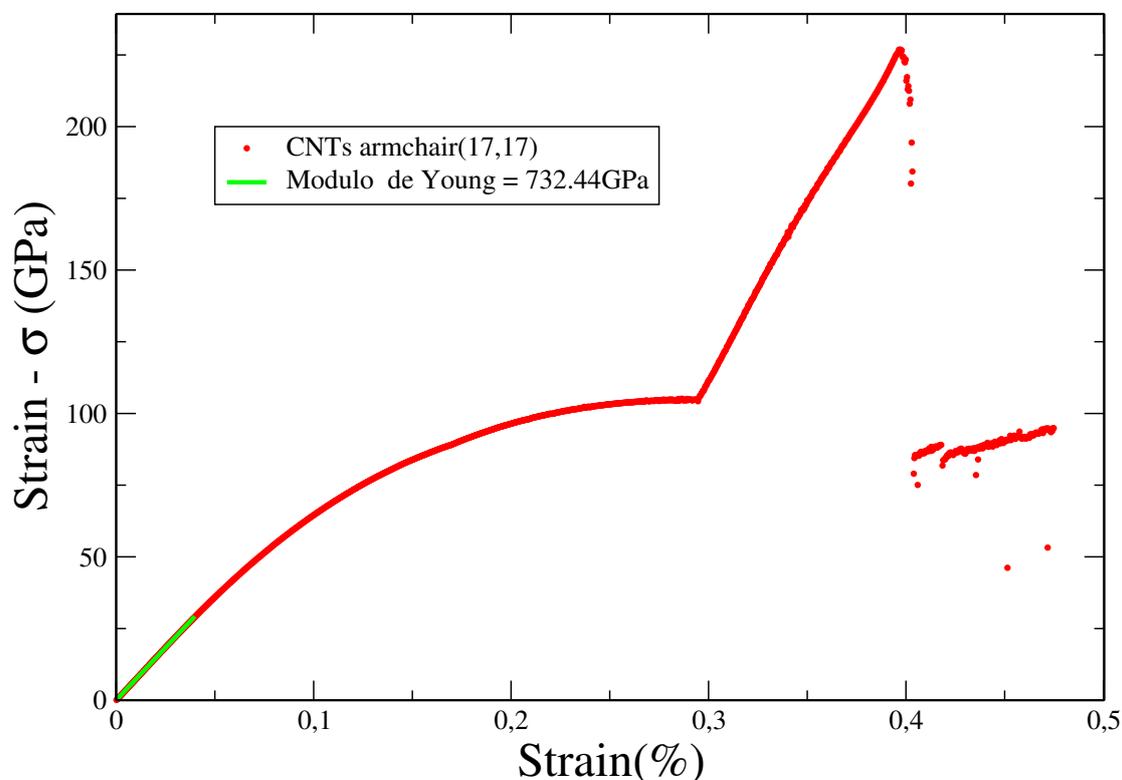


Fig. 4.4: Nos tubo armchair teremos também um regime linear até  $\epsilon = 4\%$  e queda do stress em torno de  $\epsilon_{max} = 40\%$

cálculos de primeiros princípios [59].

No trabalho de K.G.S. Dilrukshi *et al.*[32] os autores expõem a tentativa de resolver tal problema, usando como fundamento o procedimento realizado pelos autores dos trabalhos [60, 61] que modificaram o raio de corte da ligação elástica C-C variando-o de 1.9 a 2.2 Å, obtendo assim curvas de stress-strain sem a anomalia representada pela região não-física. No entanto, mesmo com as correções, ainda existem trabalhos recentes com os mesmos problemas do potencial. Outros trabalhos com existência dessa região anômala ainda persistem, pois as grandezas relevantes envolvendo as propriedades mecânicas são obtidas para baixos valores de *strain*, como por exemplo: *módulo de Young*, *coeficiente de Poisson* entre outros. O mesmo ocorre nessa dissertação, pois estamos mais interessados nas grandezas físicas próximo ao equilíbrio.

Do ponto de vista experimental, Rodney S. Ruoff *et al.* [62] reforçam nossos resultados,

Tab. 4.1: Valores obtidos para tubos CNTs do tipo Zigzag.

$(n,m)$	$L_0$ (Å)	$E_0$ (eV)	diâmetro $d_t$ (Å)	Módulo de Young
(10,0)	42,504	-2904,255	7,817	896,84
(11,0)	42,519	-3202,679	8,599	898,54
(12,0)	42,529	-3500,615	9,381	895,76
(13,0)	42,539	-3798,407	10,162	893,50
(14,0)	42,539	-4095,298	10,944	892,12
(15,0)	42,539	-4392,184	11,726	893,43
(16,0)	42,539	-4688,832	12,508	891,98
(17,0)	42,539	-4985,669	13,290	887,61
(18,0)	42,539	-5281,559	14,071	887,97
(19,0)	42,534	-5577,692	14,853	887,36
(20,0)	42,539	-5873,705	15,635	885,46
(21,0)	42,539	-6169,610	16,417	883,82
(22,0)	42,534	-6465,422	17,198	883,56
(23,0)	42,534	-6761,153	17,980	880,95
(24,0)	42,534	-7056,813	18,762	882,02
(25,0)	42,529	-7352,409	19,544	880,95
(26,0)	42,524	-7647,949	20,325	879,59
(27,0)	42,539	-7943,438	21,107	877,56
(28,0)	42,539	-8238,883	21,889	879,46
(29,0)	42,524	-8534,287	22,671	877,91
(30,0)	42,539	-8830,379	23,453	879,59

Tab. 4.2: Valores obtidos para tubos CNTs do tipo armchair.

$(n,m)$	$L_0$ (Å)	$E_0$ (eV)	$d_t$ Å	Módulo de Young
(7,7)	29,562	-2451,161	9,478	747,98
(8,8)	29,544	-2807,985	10,832	744,99
(9,9)	29,526	-3164,196	12,186	742,89
(10,10)	29,513	-3519,976	13,540	740,88
(11,11)	29,503	-3875,418	14,894	738,40
(12,12)	29,472	-4230,605	16,248	736,96
(13,13)	29,466	-4585,596	17,602	735,13
(14,14)	29,472	-4940,433	18,956	735,08
(15,15)	29,472	-5295,142	20,310	734,15
(16,16)	29,472	-5649,742	21,665	732,87
(17,17)	29,472	-6004,255	23,019	732,44

pois tais trabalhos mostram também um comportamento linear até em torno de 5% de uma gama de nanotubos quando submetidos a tensão longitudinal (Figura 2.5 (a) e (b)). Lourie e Wagner [63], encontraram módulo de Young nos valores compreendidos entre 2800 à 3600 GPa. Já Yu *et al.* [30], obtiveram valores do módulo de Young variando entre 320 a 1470 GPa [57]. Os valores encontrados para o módulo de Young nessa dissertação para CNTs zigzag com o diâmetro do tubo variando entre 7.81 a 23,01 Å, correspondem a módulo de Young entre 896,8

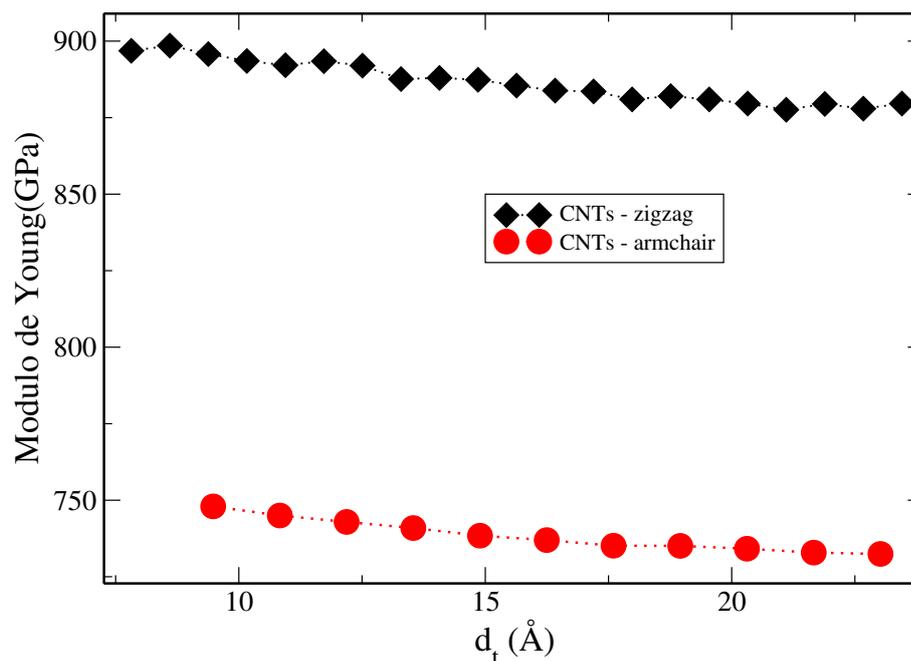


Fig. 4.5: Comparativo entre tubos zigzags e armchair com valores médios de módulos de Young iguais a  $877.91\text{GPa}$  e  $738.43\text{GPa}$  respectivamente

a  $877,9\text{ GPa}$ , possuindo um valor médio do módulo de Young de  $848,1\text{ GPa}$ . Para os nanotubos armchair, o módulo de Young varia entre  $732,4$  a  $747,9\text{ GPa}$ , no intervalo de diâmetro de  $9,47$  a  $23,019\text{ \AA}$ , obtendo-se uma média do módulo de Young no valor de  $738,4\text{ GPa}$ . Estes valores estão coerentes com os encontrados na literatura, por Eberhardt *et al* [36].

As Tabelas 4.1 e 4.2 mostram todos os parâmetros do CNTs simulados, quiralidades  $(n,m)$ ; comprimento otimizado inicial  $(L_0)$ ; energia mínima no equilíbrio  $(E_0)$ ; diâmetro  $d_t$  com seus respectivos módulos de Young calculados. De posse de todos esses resultados podemos fazer a relação entre o do módulo de Young versus o diâmetro  $d_t$ , a fim de observar o comportamento dos tubos variando seu diâmetro ao se aplicar tensões longitudinais.

Na Figura 4.5, podemos observar que com o aumento do diâmetro o módulo de Young tende a diminuir levemente, evidenciando que tubos com menores diâmetros são mais resistentes a tensão, sendo assim ligeiramente mais “rígidos” que os tubos de maior diâmetro. As curvas mostram um comportamento decrescente com o aumento do diâmetro mesmo que a variação do módulo de Young com relação ao diâmetro não seja tão acentuada. Existem na literatura [34] estudos que mostram essa leve tendência de redução do módulo de Young com o aumento do diâmetro. Existem entretanto discrepâncias com relação aos valores de saturação(ou média) no módulo de Young e também na tendência de sua evolução com o diâmetro. Alguns estudos [33] mostram que a diminuição do módulo de Young com o diâmetro do nanotubo tende a convergir

para um valor constante. Outros estudos mostram que mesmo variando sua quiralidade e diâmetro [35], os valores permanecem constantes, comportamento esse que se adapta um pouco melhor aos nossos resultados [37, 38].

Tab. 4.3: Pontos críticos ( $\sigma_1 - \epsilon_1$  e  $\sigma_2 - \epsilon_2$ ) e seus respectivos diâmetros para tubos do tipo zigzag e armchair.

Zigzag	$\sigma_1$ (GPa)	$\epsilon_1$ (%)	$\sigma_2$ (GPa)	$\epsilon_2$ (%)	Armchair	$\sigma_1$ (GPa)	$\epsilon_1$ (%)	$\sigma_2$ (GPa)	$\epsilon_2$ (%)
(10,0)	89,373	17,9	130,0	24,1	(7,7)	103,4	28,9	219,965	39,1
(11,0)	89,584	18,0	132,0	24,0	(8,8)	103,6	29,0	221,388	39,2
(12,0)	89,492	18,0	134,8	24,2	(9,9)	104,4	29,1	223,766	39,6
(13,0)	89,505	17,9	134,1	24,0	(10,10)	104,0	29,1	223,500	39,4
(14,0)	89,695	18,0	135,0	24,2	(11,11)	104,3	29,2	223,071	39,6
(15,0)	89,864	18,1	135,5	24,2	(12,12)	104,1	29,3	224,934	39,4
(16,0)	89,602	18,0	136,3	24,2	(13,13)	104,3	29,3	227,327	39,7
(17,0)	89,786	18,0	135,4	24,3	(14,14)	104,4	29,4	226,058	39,7
(18,0)	89,906	18,0	137,0	24,2	(15,15)	104,6	29,4	224,719	39,6
(19,0)	89,619	18,1	136,4	24,6	(16,16)	104,6	29,4	227,549	39,7
(20,0)	89,723	18,1	135,5	24,4	(17,17)	104,2	29,4	226,619	39,7
(21,0)	89,899	18,1	137,3	24,3					
(22,0)	89,896	18,1	139,7	24,4					
(23,0)	89,609	18,2	136,3	24,4					
(24,0)	89,628	18,1	137,3	24,4					
(25,0)	90,153	18,2	137,3	24,3					
(26,0)	90,244	18,1	137,5	24,5					
(27,0)	90,140	18,1	154,4	24,4					
(28,0)	90,140	18,1	136,4	24,6					
(29,0)	90,07	18,1	136,8	24,6					
(30,0)	90,161	18,0	138,6	24,5					

Nas curvas de *stress-strain* da Figura 4.3 existem pontos críticos formados pelo par  $(\sigma, \epsilon)$  que definiremos como sendo  $\sigma_n, \epsilon_n$ , com  $n = 1, 2, 3, \dots$ , variando de acordo com a quantidade de pontos críticos existentes na curva. Tais pontos críticos são caracterizados por mudanças repentinas na inclinação ou queda abrupta de tensão.

Nos tubos zigzag, (Figura 4.3 e Tabela 4.3), foram encontrados uma média do ponto crítico de *stress*  $\sigma_1$ , strain  $\epsilon_1$  iguais a 89,7 GPa e 18,0% respectivamente. Para valores de queda abrupta de tensão encontramos uma média de  $\sigma_2 = 136,8 \text{ GPa}$  e  $\epsilon_2 = 24,3\%$ . Já nos tubos armchair, encontramos a média de  $\sigma_1$  igual a 104,1 GPa, com média de  $\epsilon_1$  igual a 29,2%. Para o valor máximo suportado pela estrutura obtemos uma média de  $\sigma_2 = 224,4 \text{ GPa}$  e  $\epsilon_2 = 39,5\%$ . Assim, os cálculos mostram que os nanotubos armchair suportam um *stress* mais significativo quando comparados aos tubos zigzags, tanto para o primeiro valor crítico quanto para a queda súbita de *stress*, chegando a suportar pouco mais que o dobro de *stress* no limite máximo de ruptura. A deformação suportada é em torno de 1,5 vezes maior que os tubos zigzags. Os valores do

par  $(\sigma - \epsilon)$ , tanto para os os tubos zigzag e armchair permanecem praticamente constantes com o aumento do diâmetro, verificado com os valores das médias obtidas. No trabalho de M. Wernik *et al.*[64], são encontrados valores do par  $(\sigma - \epsilon)$  do tubo zigzag (16,0) de  $93,4GPa$  e  $17,5\%$ , respectivamente, valores próximos aos  $\sigma_1 - \epsilon_1$  simulados nessa dissertação . No mesmo trabalho já referido, são encontrados para *stress* máximo no nanotubo armchair (9,9) o valor de *stress* de  $114,4GPa$  e *strain* máximo de  $20,7\%$ . Para o os nossos resultados, o mesmo tubo, foram encontrados  $104,4GPa$  e  $29,1\%$  de *stress e strain*, respectivamente. A tendência das curvas da Figura 4.1 antes do ponto crítico 1, concordam bem com a literatura [65, 66], além da constatação que os tubos armchair são mais resistentes a deformação longitudinal. Isso evidencia que a região de “enrijecimento” após o primeiro ponto crítico pode ser considerada um problema do potencial. Trabalhos experimentais Yu *et al.* [30] mostram o fato de os CNTs tenderem a queda de resistência causando quebra ou reestruturação da estrutura, fato que será melhor discutido posteriormente.

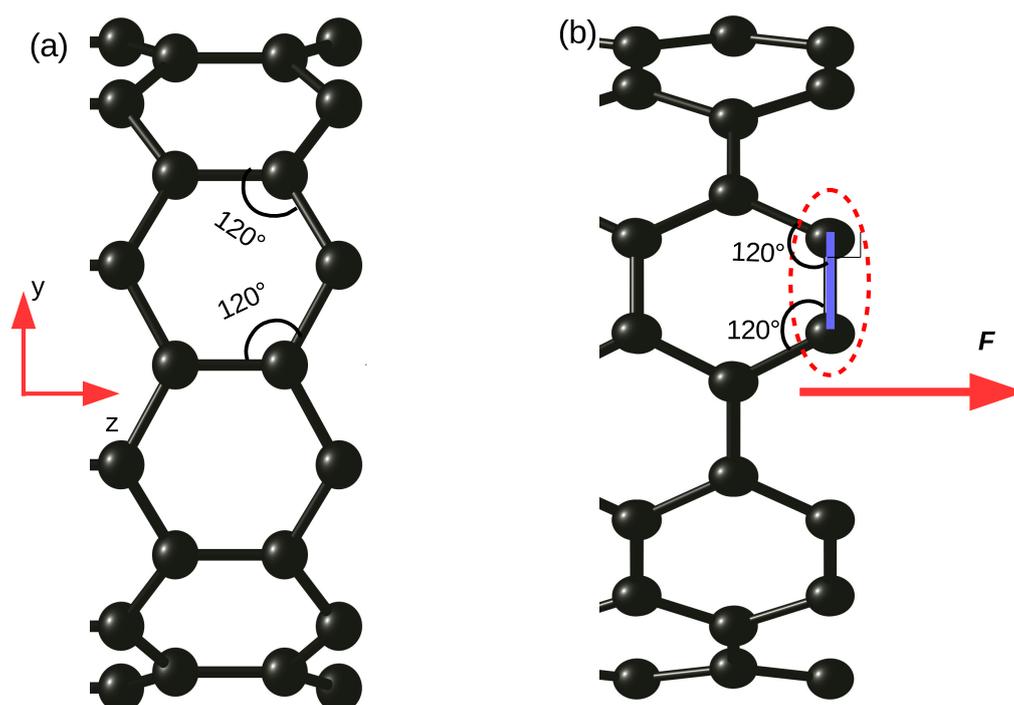


Fig. 4.6: Modelo geométrico das forças uniaxiais, nas bordas dos tubos zigzag e armchair.

A forma como estão dispostas as ligações nos tubos zigzag e armchair sugere uma razão de os tubos armchair serem mais resistentes a tensão do que os zigzag. Observando apenas as bordas de um nanotubo zigzag (Figura 4.6(a)), existem forças que são aplicadas paralelamente, às

ligações C-C, já que a força aplicada nos tubos na caixa de simulação é na direção uniaxial, que corresponde a direção  $z$ . Tal força é em sua totalidade responsável pelo estiramento acentuado do comprimento dessas ligações, fazendo com que o tubo sofra tensão diretamente sob a ligação C-C. Nos tubos armchair (Figura 4.6 (b)), existem apenas forças que não estão na mesma direção das ligações. Existem ligações que formam um ângulo de  $90^\circ$  com relação a aplicação da força  $F_2$ , essas forças causam pequeno efeito de estiramento nas ligações perpendiculares, pois a princípio os dois átomos vizinhos (fixos na elipse tracejada), sofrem apenas uma translação no par de átomos, não causando estiramento algum na ligação entre esses dois átomos, ocorrendo o mesmo no restante da configuração do tubo. No trabalho de Obaidur Rahaman *et al* [67] em membranas de grafeno, mostram que a resposta a tensão uniaxial manifestou-se por mudanças nos ângulos C-C-C e nos comprimentos de ligações C-C, calculando as distribuições angulares C-C-C e as distribuições das ligações C-C. A estrutura relaxada possuía em seus hexágonos inicialmente ângulos internos de aproximadamente  $120^\circ$ . Aplicando tensão uniaxial perpendicular a linha armchair, verificou-se que os ângulos sofreram um aumento permitindo o estiramento da membrana. Portanto, a flexibilidade angular pode explicar a grande estabilidade dos tubos armchair. Uma análise mais quantitativa será feita na seção de *Detalhes Estruturais de CNTs e GyNTs*.

### 4.3 GyNTs Submetidos a Tensões Longitudinais

O estudo dos GyNTs foi conduzido de maneira análoga aos dos CNTs. Faremos uma análise das curvas *stress-strain* e em seguida será discutido o comportamento do módulo de Young com relação ao diâmetro. A Figura 4.7, mostra a variação de energia em função do comprimento do tubo e suas respectivas representações geométricas. É observado uma forte descontinuidade em torno de  $\varepsilon = 0.4$  e  $\varepsilon = 0.5$  (Figura 4.7), para tubos  $\gamma$  e  $\alpha$  respectivamente. Tal fato sugere um rompimento ou mudança estrutural profunda dos tubos. Nas Tabelas 4.4, 4.5, mostramos os resultados coletados das curvas e da representação geométrica dadas pelos valores de  $(n,m)$  quiralidade;  $L_0$  comprimento de equilíbrio do tubo;  $E_0$  energia mínima do tubo no equilíbrio;  $d_t$  diâmetro e finalmente, os módulos de Youngs obtidos. Os valores médios para o módulo de Young encontrados para os tubos  $\alpha$  zigzag e armchair foram de 86,1 e 87,2 GPa, respectivamente. Para os tubos  $\gamma$  zigzag e armchair os valores médios foram de 442,8 e 373,4 GPa, assim confirmando que os tubos  $\gamma$  são mais resistentes.

Para cada nanotubo zigzag e armchair  $\alpha$  e, cada nanotubo zigzag e armchair  $\gamma$  foram simulados oito representantes variando seus índices de quiralidade do (3,0) ao (10,0) para os zigzag e de (3,3) ao (10,10) para os armchair. É interessante salientar que a curva representando

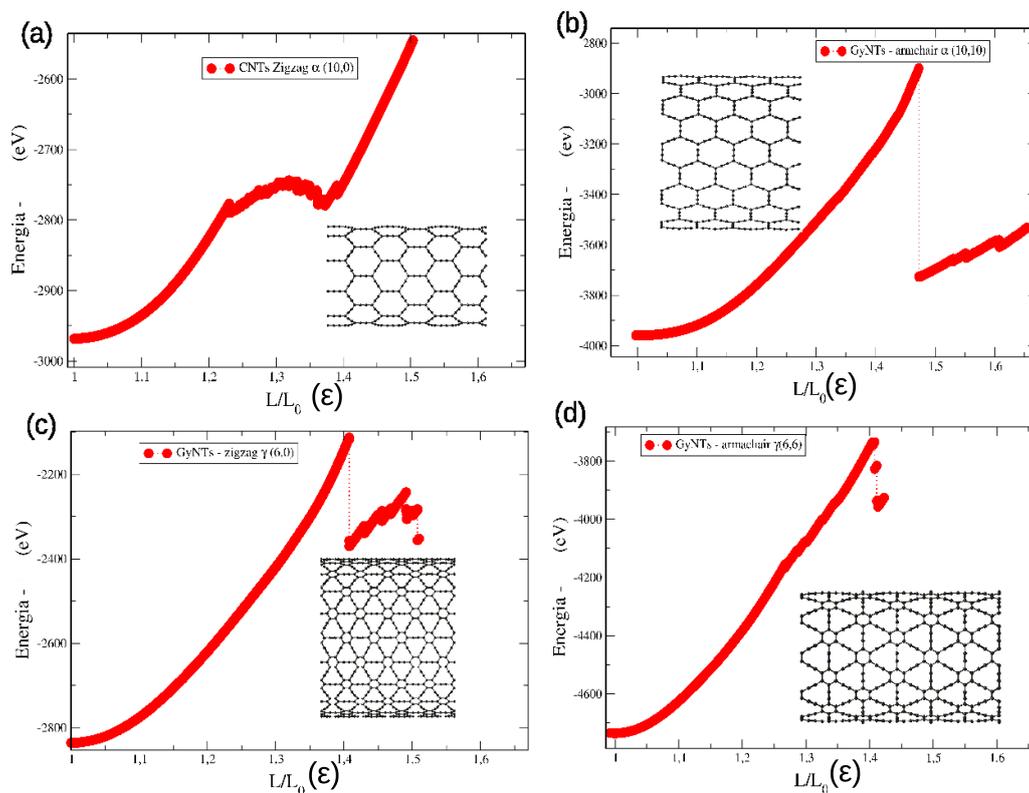


Fig. 4.7: Variação de energia versus comprimento relativo do tubo. (a) e (b)  $\alpha$  zigzag e armchair, respectivamente. (c) e (d) Variação de energia versus comprimento relativo do tubo,  $\gamma$  zigzag e armchair respectivamente

o tubo zigzag  $\alpha$ , não sofreu um queda de tensão abrupta como ocorreu nos outros tubos quando aplicada o mesmo *stress* uniaxial. Ocorreu no entanto, uma queda menos acentuada seguida de um rápido crescimento da variação de energia. Cálculos posteriores mostraram que o tubo se rompe em torno de 60% de *strain*. Tal comportamento será explicado posteriormente.

Nas curvas de *stress-strain* (Figura 4.8), mostramos resultados representativos obtidos nas simulações com a respectiva região aproximadamente linear usada para o cálculo do módulo de Young. Para outros tipos de tubos, essas curvas tem um comportamento semelhante mesmo variando seu diâmetro. Nos GyNTs, diferentemente do observado nos CNTs, os tubos possuem mais de dois pontos críticos, podendo corresponder a mais de duas mudanças estruturais significativas no tubo.

Nas Tabelas 4.4, 4.5, encontramos as médias do módulo de Young, os valores obtidos foram: 86,11; 88,1; 443,0; 373,5 (GPa), para os tubos  $Z_\alpha$ ,  $Arm_\alpha$ ,  $Z_\gamma$ ,  $Arm_\gamma$  respectivamente. No

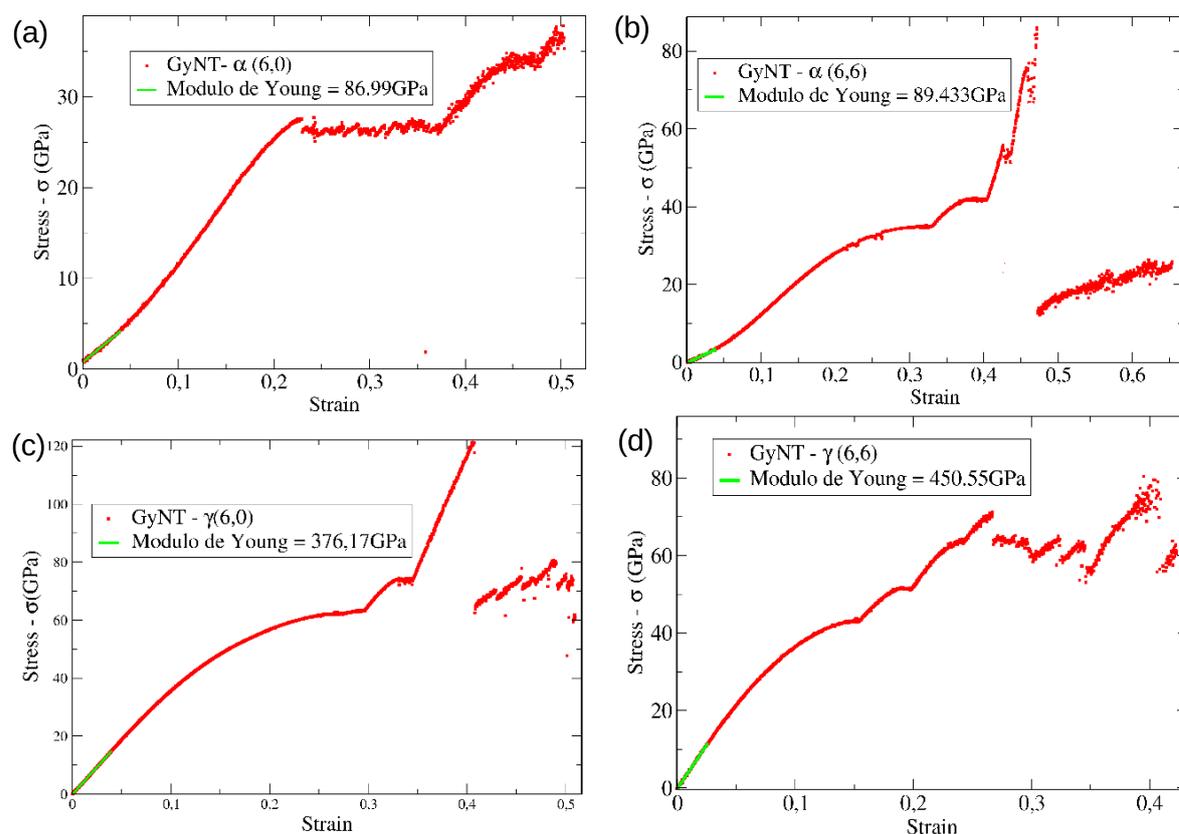


Fig. 4.8: Curvas de *stress-strain* obtidas para os GyNTs zigzag (a) e armchair (b)  $\alpha$  e zigzag (c) e armchair (d)  $\gamma$

trabalho feito por Zhao *et al.* usando membranas [68] utilizando potencial AIREBO, potencial semelhante ao usado nessa dissertação, foram obtidos módulos de Young para planos com direção  $Z_\alpha$  e  $Arm_\alpha$  nos valores de 503,1 e 525,0 GPa respectivamente, valores maiores do que os encontrados nessa dissertação, porém da mesma ordem de grandeza. Essa diferença pode ter sido causada pela espessura da membrana usada por Zhao *et al.* que foi de 3,46 Å, fato que influencia no cálculo do módulo de Young, pois se faz necessário o cálculo do volume fictício da membrana, que é função do “diâmetro” do átomo de carbono. A espessura usada nessa dissertação foi a do grafite (3,4 Å) que é duas vezes o raio de Van de Walls do carbono. Mesmo com a diferença das espessuras das membranas apenas de 0,06 Å, os módulos de Young das estruturas obtidos podem sofrer sensíveis diferenças. Outro fator relevante é a comparação entre tubos e membranas o que influencia também nas diferenças de grandezas físicas obtidas.

Igualmente aos CNTs, tomamos valores do módulo de Young com relação a um strain em torno de 4 a 5 %. Os valores do módulo de Young dos GyNTs  $\alpha$  são bem menores que os

Tab. 4.4: Valores obtidos para tubos do tipo  $Z_\alpha$  e  $Arm_\alpha$ 

$Z_\alpha (n,m)$	$L_0$ (Å)	$E_0$ (eV)	$d_t$ Å	Módulo de Young(GPa)	Número Total de Átomos
(3,0)	37,340	-885,249	7,04	68,534	144
(4,0)	37,340	-1183,742	9,39	78,094	192
(5,0)	37,340	-1481,647	11,74	82,726	240
(6,0)	37,340	-1779,253	14,09	86,99	288
(7,0)	37340	-2076,740	16,44	90,705	336
(8,0)	37,340	-2374,00	18,78	96,846	384
(9,0)	37,340	-2671,261	21,13	91,848	432
(10,0)	37,340	-2968,456	23,48	93,14	480
$Arm_\alpha (n,m)$	$L_0$ (Å)	$E_0$ (eV)	$d_t$ Å	Módulo de Young(GPa)	Número Total de Átomos
(3,3)	28,749	-1185,765	12,37	92,133	192
(4,4)	28,659	-1582,404	16,50	88,315	256
(5,5)	28,609	-1978,736	20,62	88,424	320
(6,6)	28,609	-2375,001	28,87	96,846	384
(7,7)	28,589	-2771,195	24,75	87,414	448
(8,8)	28,599	-3167,434	28,87	83,765	512
(9,9)	28,594	-3563,463	33,00	83,101	576
(10,10)	28,604	-3959,564	41,25	85,266	640

obtidos dos GyNTs  $\gamma$ , logo os tubos  $\gamma$  no limite de strain tomado, são bem mais resistentes a *stress* uniaxial, uma diferença significativa cerca de 5 vezes o valor dos GyNTs  $\alpha$ . Para justificar tamanha discrepância podemos recorrer a geometria das estruturas dos tubos. Os tubos  $\alpha$  apresentam uma porosidade bem maior quando comparado aos  $\gamma$ , proporcionando assim uma maior susceptibilidade. Além disso como discutido anteriormente, os tubos  $\gamma$  possuem uma parte da estrutura mais estável, pela presença de anéis aromáticos contidos também nos CNTs. O mesmo não ocorre nos GyNTs  $\alpha$ , pois apesar de possuírem hexágonos em sua estrutura, são anéis alongados formados por cadeias lineares entre as arestas dos hexágonos. Recentemente, no trabalho Yang *et al.* [69], usando cálculos *ab initio* e funcional, PBE implementado pelo código CRYSTAL14 [70, 71], usando GyNTs  $Z_\gamma$  e  $Arm_\gamma$  encontraram um comportamento semelhante aos simulados nesse dissertação. Diferente do CNTs, os módulos Young não permaneceram constates. Enquanto os valores do módulo de Young obtidos pelos autores para os nanotubos  $Z_\gamma$  crescem com tendência de convergência para 400 GPa, mesmo valor de convergência encontrado nesse dissertação, os tubos  $Arm_\gamma$  permanecem constates em torno de 320 GPa. Nessa dissertação, o valor permanece constante em torno de 440 GPa.

Podemos elaborar uma curva tomando como parâmetros dos módulos de Young e o diâmetro. Na Figura 4.9 (a), podemos verificar que para os tubos  $Z_\alpha$ , o módulo de Young tende a aumentar rapidamente com relação ao seu diâmetro. É interessante notar que os pontos críticos (Figura 4.10) dos tubos  $Z_\alpha$ , permanecem numa mesma faixa de tensão  $\sigma$  constante de cerca de 45 GPa e variando apenas seu *strain*  $\epsilon$  de 22.7 a 38 %. Além disso, verificamos que existe uma

Tab. 4.5: Valores encontrados para tubos do tipo  $Z_\gamma$  e  $Arm_\gamma$ .

$Z_\gamma (n,m)$	$L_0$ (Å)	$E_0$ (eV)	$d_t$ Å	Módulo de Young(GPa)	Número Total de Átomos
(3,0)	34,790	-2360,911	11,459	440,56	360
(4,0)	34,800	-3153,212	15,270	441,95	480
(5,0)	34,780	-3944,469	19,098	442,60	600
(6,0)	34,785	-4735,395	22,918	443,95	720
(7,0)	34,780	-5526,067	26,730	443,51	840
(8,0)	34,785	-6316,837	30,550	444,27	960
(9,0)	34,805	-7107,262	34,370	445,80	1.080
(10,0)	34,795	-7897,607	38,190	441,99	1.200
$Arm_\gamma (n,m)$	$L_0$ (Å)	$E_0$ (eV)	$d_t$ Å	Módulo de Young(GPa)	Número Total de Átomos
(3,3)	36,413	-1406,255	6.61	340,75	216
(4,4)	36,302	-1883,898	8.82	352,25	288
(5,5)	36,242	-2360,155	11.02	360,96	360
(6,6)	36,219	-2835,749	13.23	362,57	432
(7,7)	36,197	-3311,041	15.43	385,89	504
(8,8)	36,187	-3785,789	17.64	391,07	576
(9,9)	36,177	-4260,478	19.84	395,78	648
(10,10)	36,172	-4735,230	22.05	399,08	720

Tab. 4.6: Pontos críticos ( $\sigma_1 - \epsilon_1$  ;  $\sigma_2 - \epsilon_2$  e  $\sigma_3 - \epsilon_3$ ) e seus respectivos diâmetros para tubos do tipo  $Arm_\alpha$  e  $Z_\alpha$ .

$Arm_\alpha$	$\sigma_1$	$\epsilon_1$ (%)	$\sigma_2$	$\epsilon_2$ (%)	$Z_{(\alpha)}$	$\sigma_1$	$\epsilon_1$ (%)	$\sigma_2$	$\epsilon_3$ (%)	$\sigma_3$	$\epsilon_3$
(3,0)	26,48	22,3	25,7	33,7	(3,3)	34,9	32,3	41,9	39,6	86,3	46,4
(4,0)	27,18	22,7	25,5	36,0	(4,4)	34,7	32,6	41,5	40,0	86,4	46,9
(5,0)	27,40	22,9	25,2	35,8	(5,5)	34,8	33,0	41,4	40,3	84,7	47,1
(6,0)	27,50	22,9	26,0	37,3	(6,6)	34,9	33,0	41,6	40,3	85,8	47,1
(7,0)	27,70	22,8	26,0	37,5	(7,7)	34,6	32,9	41,7	40,5	86,0	47,2
(8,0)	27,80	23,0	27,0	38,0	(8,8)	34,4	32,6	41,5	40,3	85,9	47,1
(9,0)	27,80	22,9	26,3	37,4	(9,9)	34,5	32,7	41,6	40,4	82,2	47,3
(10,0)	27,90	23,0	26,1	37,3	(10,10)	34,6	33,0	41,8	40,1	86,1	47,2

Tab. 4.7: Pontos críticos ( $\sigma_1 - \epsilon_1$  e  $\sigma_2 - \epsilon_2$ ) e seus respectivos diâmetros para tubos do tipo  $Z_\gamma$  e  $Arm_\gamma$ .

$Z_\gamma$	$\sigma_1$	$\epsilon_1$ (%)	$\sigma_2$	$\epsilon_2$ (%)	$\sigma_3$	$\epsilon_3$	$Arm_\gamma$	$\sigma_1$	$\epsilon_1$ (%)	$\sigma_2$	$\epsilon_3$ (%)	$\sigma_3$	$\epsilon_3$
(3,0)	42,6	15,3	50,7	19,8	69,8	26,6	(3,3)	62,8	29,5	73,9	34,4	127,6	40,5
(4,0)	42,9	15,3	50,9	19,7	70,3	26,5	(4,4)	63,0	29,6	73,7	34,5	126,0	40,7
(5,0)	42,9	15,4	51,0	19,8	70,5	26,6	(5,5)	63,1	29,6	73,7	34,5	124,0	40,8
(6,0)	43,1	15,3	51,3	19,7	71,1	26,6	(6,6)	63,2	29,6	73,4	34,4	121,2	40,7
(7,0)	42,9	15,4	51,0	19,8	70,8	26,7	(7,7)	63,2	29,6	73,7	34,5	120,0	40,6
(8,0)	43,1	15,4	51,2	19,8	70,7	26,6	(8,8)	63,1	29,5	72,8	34,4	120,7	40,4
(9,0)	43,0	15,0	51,4	19,7	71,5	26,6	(9,9)	63,1	29,5	73,8	34,4	118,7	40,3
(10,0)	43,3	15,3	51,2	19,8	71,0	26,6	(10,10)	62,5	29,3	73,2	34,4	116,3	40,2

maior dispersão no último ponto crítico, indicando que nessa região a maleabilidade nesse

depende do diâmetro. Assim, verificamos que mesmo o tubo experimentando um crescimento rápido tornando-se mais “rígido” com o aumento do diâmetro, ele não apresenta modificação na queda abrupta de tensão. Isso significa que os pontos críticos estão descorrelacionados com tendência do tubo em se tornar mais “rígido” com o aumento do diâmetro. Tal fato se sustenta na condição de que os módulos de Young estão sendo tomados para *strain* pequenos (próximo ao equilíbrio), enquanto os pontos críticos são valores **extremos** das curvas *stress-strain*. Os tubos  $Arm_\alpha$ , possuem um comportamento oposto aos  $Z_\alpha$ , havendo decréscimo do módulo de Young com relação ao diâmetro. No entanto, esse decaimento da curva é menos acentuado, além de existir uma maior dispersão entre os pontos coletados. Com relação a seus pontos críticos, (Figura 4.10) os tubos  $Z_\alpha$  possuem um *ponto crítico* a mais que representa a queda de tensão da curva, isso se verifica devido ao fato dos tubos  $Z_\alpha$ , apresentarem **uma nova fase geométrica**, possibilitando uma maior estabilidade ao tubo com relação a evolução do *strain*. Maiores detalhes serão disponibilizados na próxima secção (Detalhes Estruturais de CNTs e GyNTs). Nos tubos  $Z_\gamma$  e  $Arm_\gamma$ , o comportamento das curvas do módulo de Young com relação ao diâmetro apresentou uma tendência parecida com os tubos  $\alpha$ , com a diferença que os  $Arm_\gamma$  apresentaram pouca variação com seu diâmetro permanecendo com o valor do módulo de Young em torno de 440 GPa

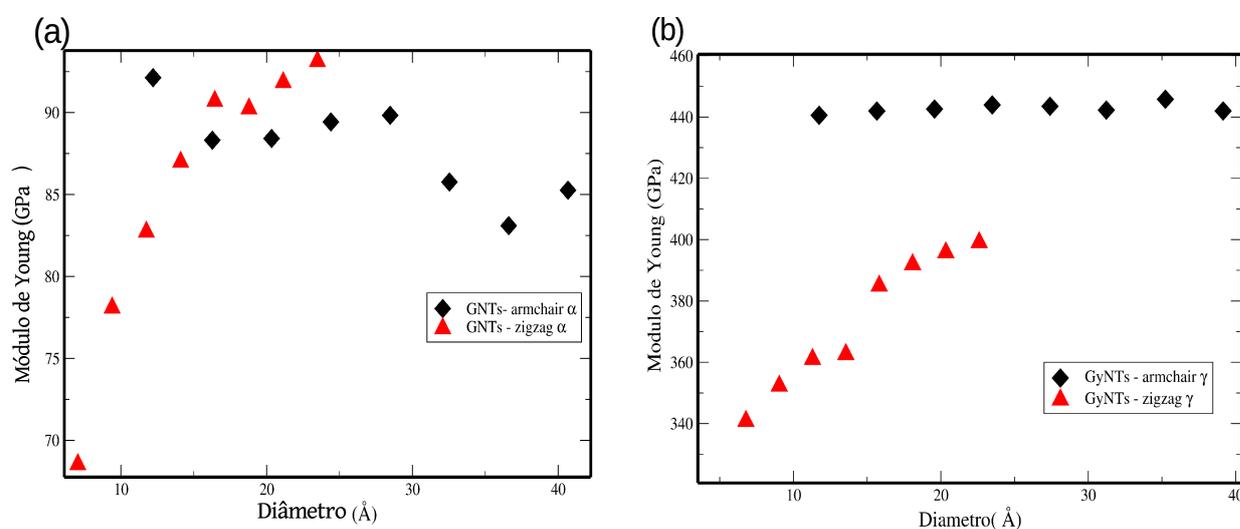


Fig. 4.9: Módulo de Young versus o diâmetro do tubo tubos  $\alpha$  (a) e  $\gamma$  (b). Evidenciando que a presença de cadeias lineares para formação dos GyNTs refletem alterações consideráveis com relação a sua maleabilidade.

Ainda na Figura 4.10, são mostradas uma visão geral dos pontos críticos coletados dos gráficos *stress-strain* de todos os nanotubos simulados. Foram tomando os pontos de transição da mudança de comportamento dos gráficos stress-strain dos CNTs e GyNTs, as elipses que envolvem pontos de mesma cor, especifica a evolução da tensão ( $\sigma$ ) com o stress ( $\epsilon$ ) de uma mesmo tipo de nanotubo, logo cada ponto representa representa um par ordenado ( $\epsilon, \sigma$ ) colhidos na curva de stress-strain. Verificamos que os CNTs possuem valores críticos de *strain* de ruptura ligeiramente menores quando comparados aos GyNTs, apesar de estarem na mesma ordem de grandeza que os GyNTs. Observamos também que os GyNTs alongam-se de valores aproximados dos CNTs porém apresentando uma tensão menor, exibindo uma maior flexibilidade dos tubos de grafinos  $\alpha$  quando comparados aos tubos convencionais. Os tubos  $Z_\alpha$  destacam-se por apresentarem o maior valor de limite de ruptura, chegando a esticar o valor de *strain* igual a 47,3 %, praticamente metade de seu comprimento  $L_0$  antes de quebrar-se. Para os tubos  $Z_\alpha$ , pode se observar um comportamento peculiar com relação aos demais. A tensão exercida para que houvesse uma mudança estrutural significativa permaneceu praticamente constante, revelando que esses tubos possuem uma mudança estrutural significativa a baixo **stress**. Posteriormente constataremos que este tubo passa por uma *transição de fase* em função do *stress* aplicado.

## 4.4 Detalhes Estruturais de CNTs e GyNTs

Nas seções, anteriores analisamos os tubos quando submetidos a grande tensão uniaxial, dando enfoque a uma análise quantitativa, coletando valores tanto no equilíbrio como em pontos críticos, fazendo comparações de diversos tubos com diferentes quiralidades. No entanto, podemos usar outra alternativa que promova não apenas valores numéricos, mas também permita vislumbrar geometricamente a estrutura de maneira mais direta. Cada par ordenado *stress-strain*, nos permite ter acesso a geometria das estruturas com o aumento da tensão e sua deformação. O arranjo dos átomos de carbono; comprimento de ligações; diâmetro do tubo, pode ser coletado permeando toda a evolução do estiramento do tubo. Focamos em analisar os pontos críticos, tomando valores: no equilíbrio *strain*  $\epsilon = 0$ ; início do regime plástico (inclinação da função menos acentuada); pontos pouco antes e depois das mudanças estruturais significativas; ponto crítico máximo (momentos antes da queda de tensão) e valores depois da reestruturação ou ruptura do tubo.

Na Figura 4.11 temos uma exemplo dos pontos tomados da curva sendo representado por números. É observado que o tubo zigzag (30,0) sofre uma mudança estrutural pouco perceptível geometricamente, evidenciando somente uma ligeira diminuição no diâmetro do tubo, a não ser

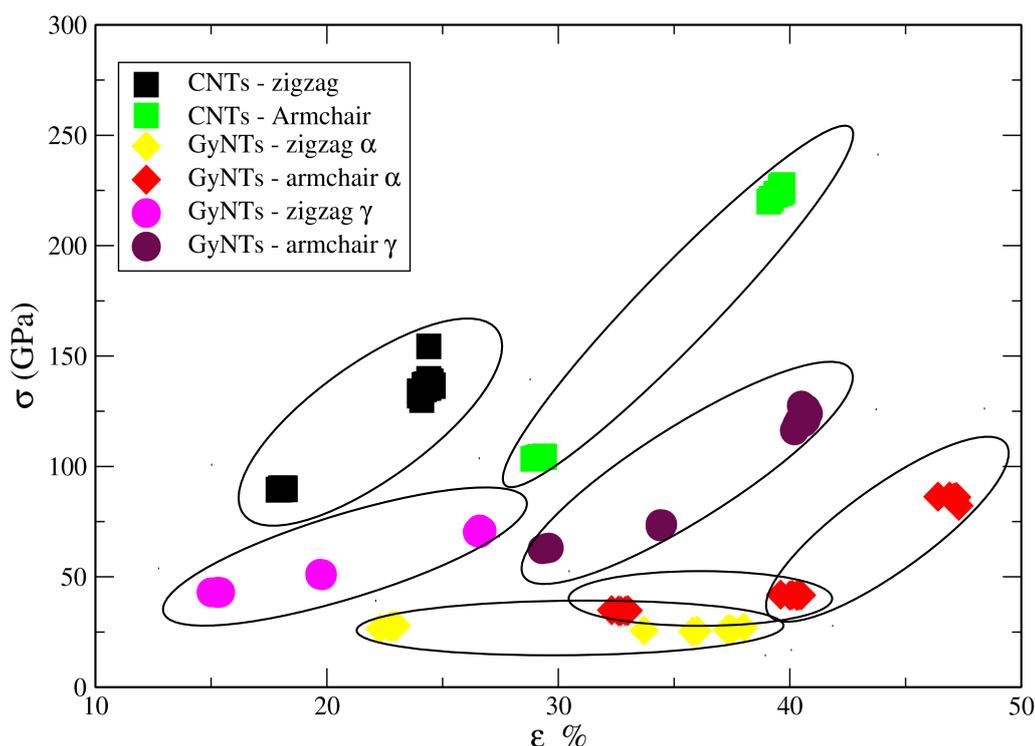


Fig. 4.10: Pontos críticos de *stress-strain* para tubos CNTs - zigzag e armchair e GyNTs - zigzag e armchair  $\alpha$  e  $\gamma$

no ponto  $\epsilon = 32,5\%$ , onde é notório que houve a mudança da estrutura do tubo. Para verificar com maior clareza que de fato o tubos experimentaram mudanças estruturais sutis, pode-se fazer uma *distribuição dos comprimentos de ligações*, que mostra a evolução dos comprimentos de ligações C-C. Na Figura 4.12 é mostrado tal distribuição com relação aos pontos coletados da Figura 4.11 para os *strain* 0%, 9,7%, 17,1%, 18,7%, 23,6% e 32,5% representados pelos números 1, 2, 3, 4, 5 respectivamente. Na Figura 4.12 (a), verificamos somente *um pico* em torno de 1,42 Å, Isso significa que estrutura no equilíbrio ( $\epsilon = 0\%$ ) apresenta apenas ligações com valores próximos a 1,42 Å, que é de fato comprimento das ligações entre os carbonos (C-C) relaxados. Em resposta ao *strain* no valor  $\epsilon = 9,7\%$ , verifica-se que houve desmembramento do pico anteriormente isolado em dois, permitindo a existência de novos comprimentos maiores, que caracterizam o estiramento do tubo. O pico maior teve uma diminuição de cerca de 60% de seu valor inicial, que foi redistribuído para o pico no valor de comprimento de ligação em torno de 1,52 Å. Além disso, nota-se que houve uma leve translação do pico maior aproximando-se para valores de comprimentos de ligações próximos de 1,46 Å. Esse desmembramento de picos permanece até o limite de *strain máximo* que é de 23,6%.

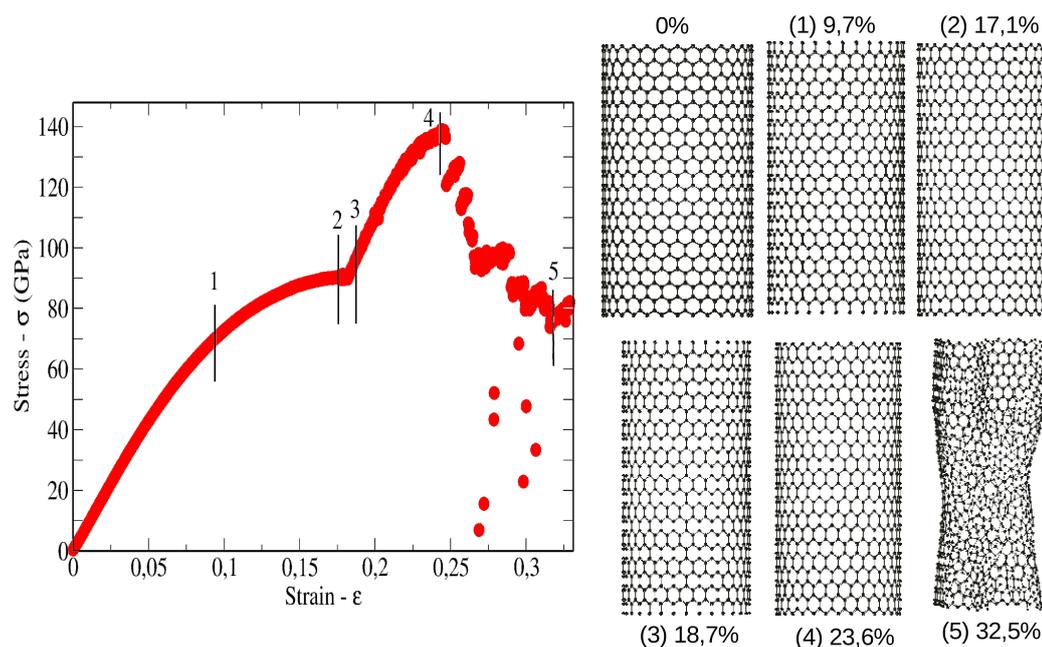


Fig. 4.11: Evolução estrutural do tubo CNTs -zigzag (30,0), submetido a *stress-strain*

Observamos que o comprimento de ligação se torna próximo 1,71 Å, que é o comprimento de ligação máximo que o tubo suporta antes de romper-se. Para *strain* superior a 23,6% (Figura 4.12 (e)), como por exemplo em 32,5%, temos preponderantemente, a existência de dois picos, um em torno de 1,46 e 1,71 Å, entretanto com um grande espalhamento da distribuição em seus arredores. Nota-se que a ruptura do tubo é caracterizada pela grande dispersão da distribuição de ligações. Mesmo com a existência de picos majoritários, notamos uma distribuição fora do comportamento para valores menores de *strain*.

Nos tubos armchair (Figura 4.13), diferentemente do que ocorre nos tubos zigzag, podemos vislumbrar uma mudança estrutural significativa mesmo antes da ruptura do tubo. Observamos que os ângulos dos hexágonos deformam-se em resposta a tensão aplicada, aumentando o ângulo significativamente, desconfigurando o tubo, transformando a *geometria* de formação de *hexágonos* a tenderem a próximos do que seria uma formação *retangular*. Os ângulos opostos superiores de cada hexágono aproximam-se de 90° enquanto os ângulos laterais tendem a 180°. Tal mudança estrutural pode explicar o porque dos tubos armchair suportarem uma maior tensão. Quando o tubo se reestrutura ele adquire uma nova forma geométrica isso lhe possibilita uma nova estabilidade, forçando o sistema a lhe proporcionar uma maior energia para romper novamente a estrutura. É dessa forma que os CNTs zigzag podem resistir menos que os CNTs armchair, pois durante o processo de estiramento, uma acomodação estrutural não é

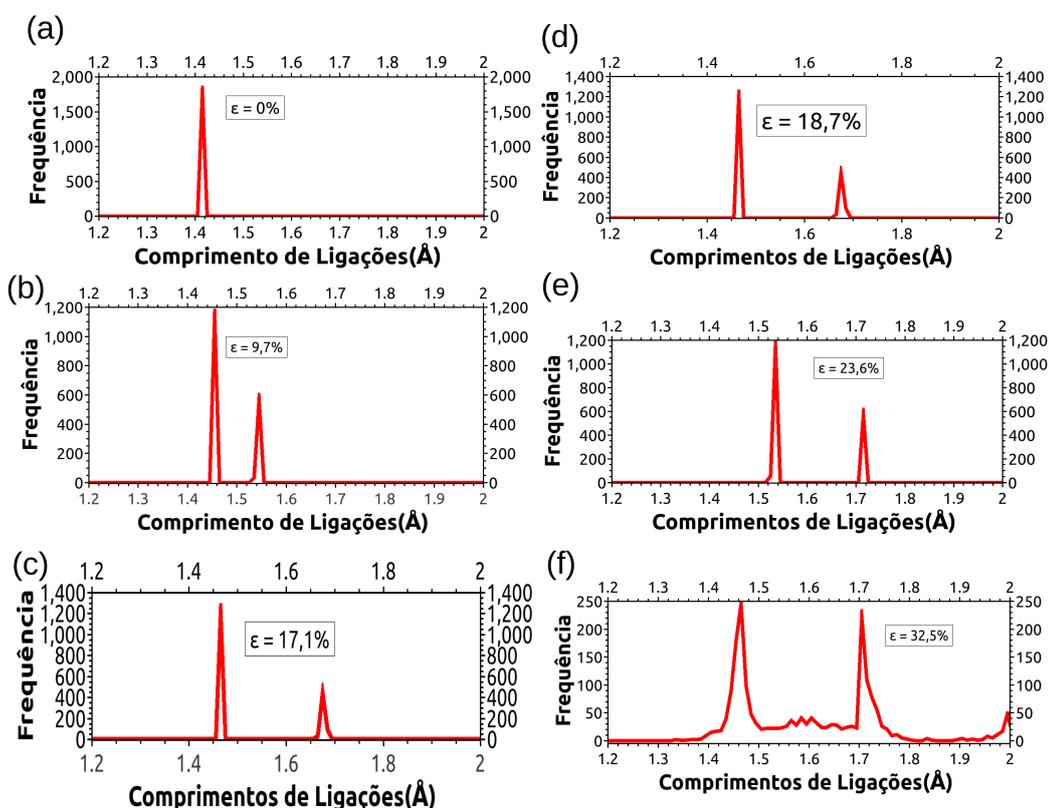


Fig. 4.12: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores representativos do gráfico *stress-strain* para o tubo tipo zigzag (30,0). É notório que o tubo se reestrutura apresentando dois comprimentos de ligações bem definidos até sua ruptura.

perceptível, condicionado a quebrar-se bem mais rapidamente.

Observando as distribuições de ligações C-C na Figura 4.14, verificamos que o sistema relaxado foi encontrado no histograma um pico isolado em 1,42 Å similarmente ao CNTs zigzag. No entanto, quando submetemos os tubos a tensão, observamos que diferente dos nanotubos zigzag, houve uma maior redistribuição do pico para primeiro *strain* no regime plástico de  $\epsilon = 18,7\%$ , no primeiro ponto crítico colhido. Para o lado direito do comprimento inicial de 1,42 Å, obtém-se uma frequência de 840 com comprimentos de ligações, aproximando-se de 1,58 Å, enquanto o pico de maior intensidade outrora com 1280, teve um perda de aproximadamente 65,6% de seu valor inicial. Tal redistribuição é próxima ao valor do tubo zigzag, porém no sentido contrário ao mesmo.

Outra alternativa de justificar a diferença de resistência mecânica entre os tubos zigzag e armchair é verificado na curva (Figura 4.15) tomando como parâmetros os comprimentos de

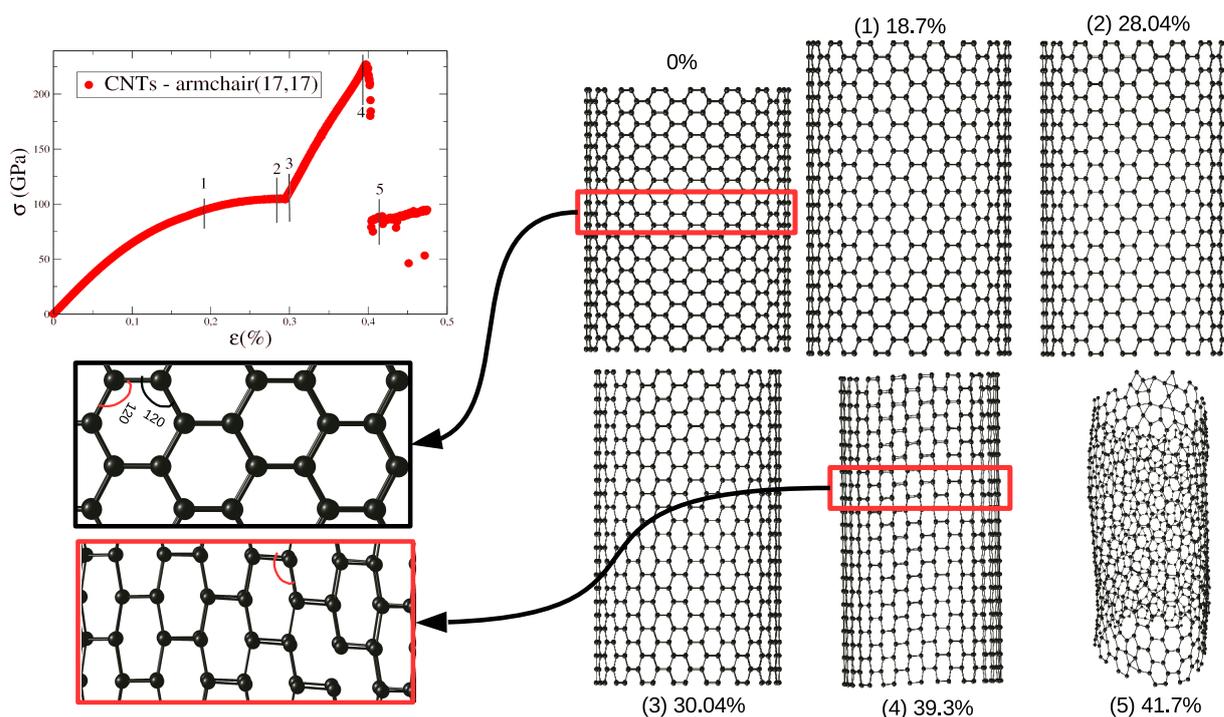


Fig. 4.13: Evolução estrutural do tudo armchair (17,17), submetido a *stress-strain*. É mostrado a esquerda da figura uma visão ampliada de uma porção do nanotubo pouco antes da reestruturação, evidenciando a mudança da rede hexagonal da parede do nanotubo para uma rede se aproximando de uma rede quadrangular.

ligações e seu estiramento. Podemos observar que ambos os tubos alcançam os comprimentos de ligações de aproximadamente 1,55 e 1,75 Å, possuindo assim fatores de quebra de ligação iguais. No entanto, é fácil ver que as ligações no tubo zigzag alcançam os limites máximos de ligações com uma “rapidez” superior a dos tubos armchair, alcançando tais limites com *strain* máximo pouco mais que a metade do valor do *strain* máximo de  $\epsilon = 38,6\%$  dos tubos armchair. Essa menor rapidez com que os tubos armchair acaçam seus limites máximos de comprimento de ligação, é devido exclusivamente a flexibilidade angular existentes em seus hexágonos. Notamos que o comportamento do histograma para diâmetros de menor valor e valores maiores dos que são mostrados aqui são semelhantes, o que indica que estruturalmente o comportamento com diâmetros diversos é também semelhante. (ver Apêndice B)

Igualmente aos CNTs, analisamos os detalhes estruturais da dinâmica em resposta a aplicação de tensão uniaxial nos GyNTs. Nos tubos  $Z_\alpha$  tomamos para análise os pontos de strain críticos: 0% ; 12,1% 23,7%; 36,3%, 37.5% e 49,6%. Na evolução estrutural (Figura 4.16), notamos que os hexágonos deformam-se substancialmente, alongado-se na direção vertical ao longo do comprimento do tubo além de uma significativa redução do diâmetro. Tal fato é

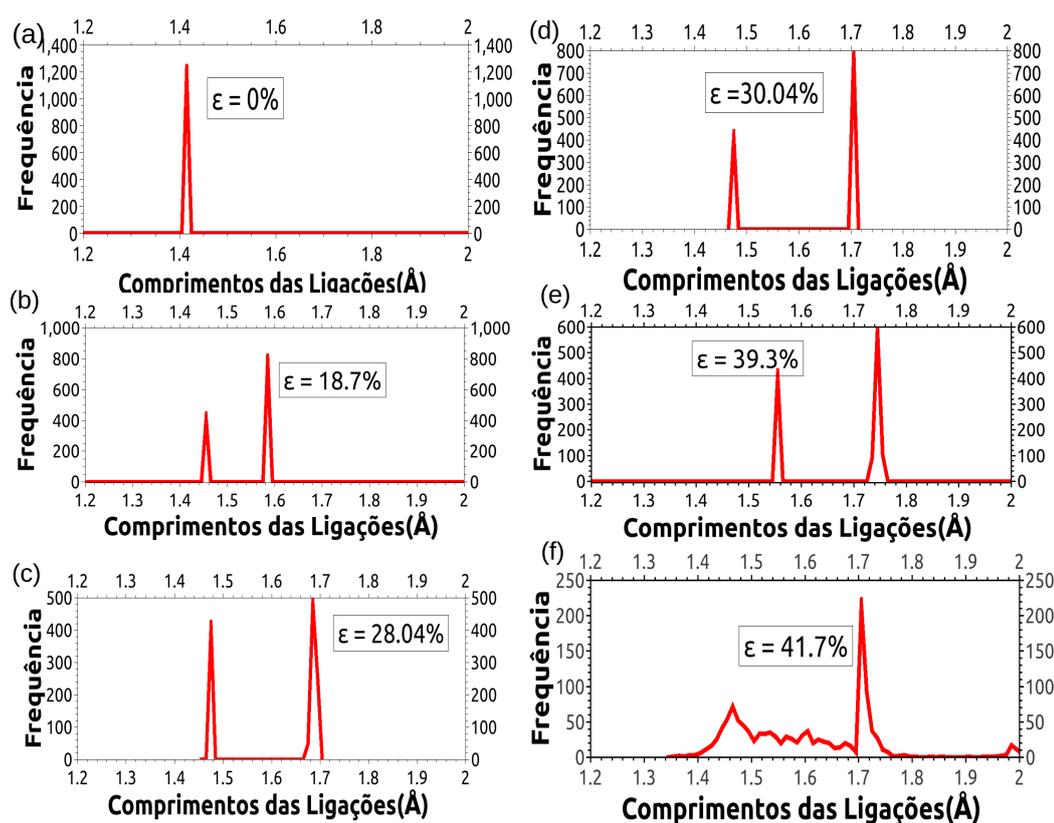


Fig. 4.14: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico *stress-strain*, tubo tipo armchair(17,17)

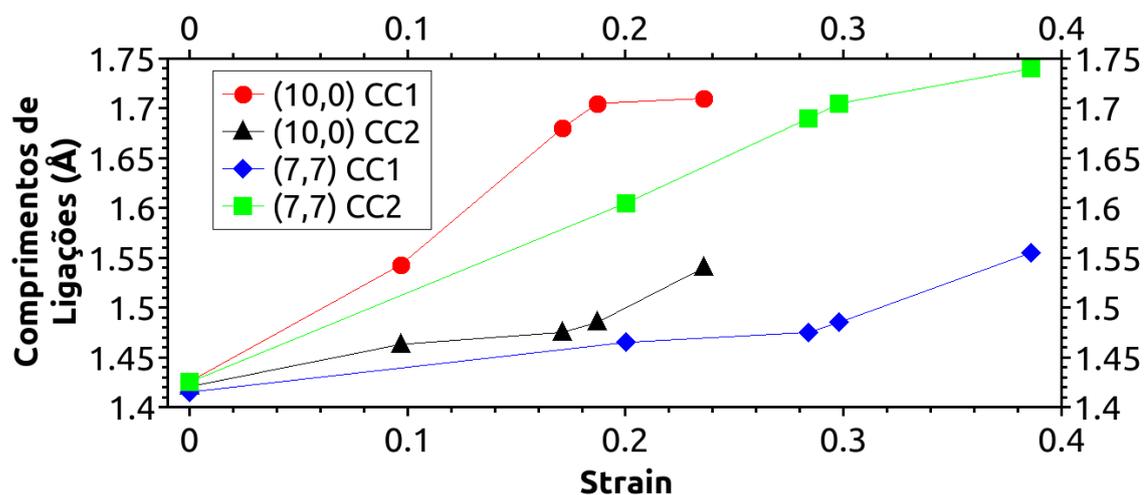


Fig. 4.15: Curva dos *stress* versus os comprimentos de ligações CNTs - zigzag (10,0) e armchair (7,7), evidenciando as “rapidez” com que as estruturas alcançam seu comprimento máximo antes de romperem.

caracterizado pela diminuição dos ângulos presentes na direção  $z$  do nanotubo. Em consequência, os átomos de carbono que estão presentes nas arestas opostas nas quais formam as cadeia lineares, sofrem uma forte aproximação, fazendo com que ocorram novas ligações químicas, caracterizadas por pequenos triângulos em volta do octógono deformado.

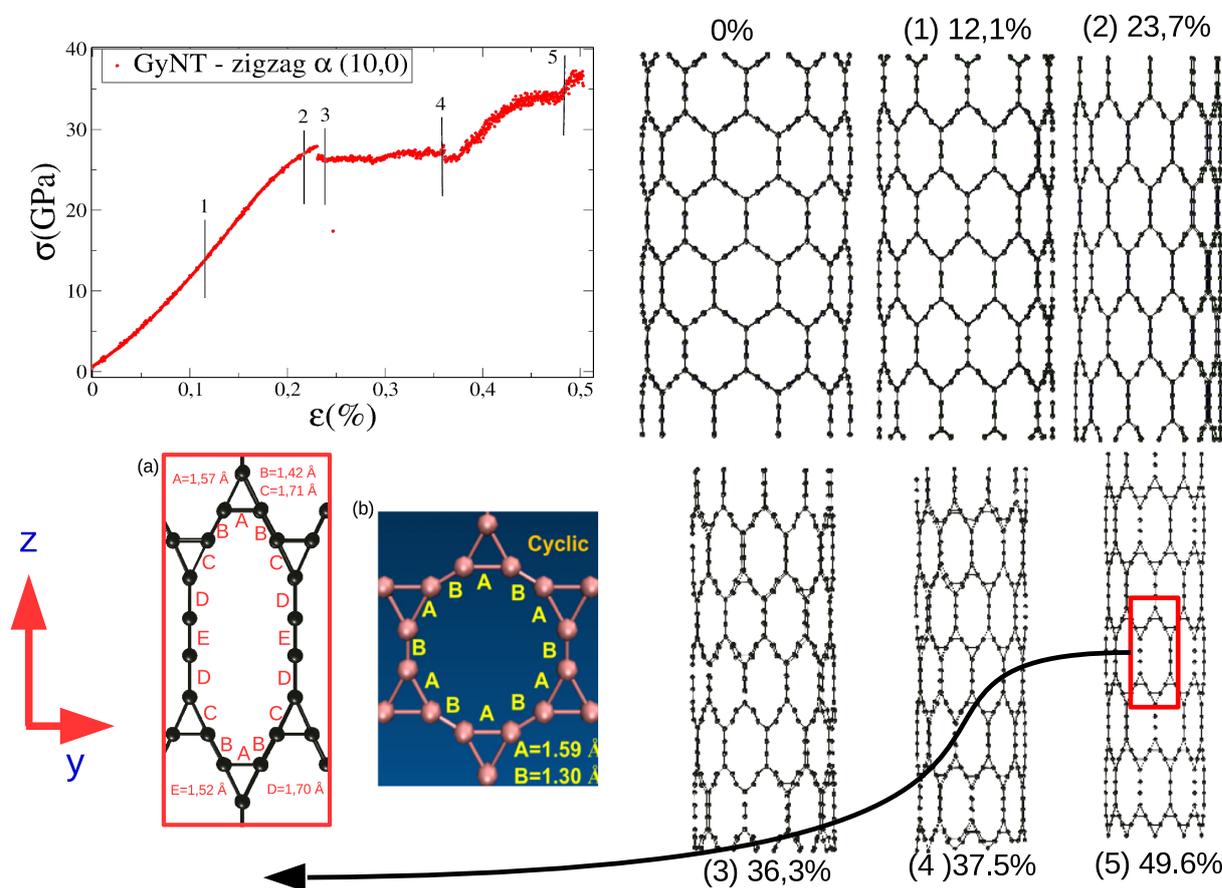


Fig. 4.16: Evolução dinâmica estrutural do tudo  $Z_\alpha$  (10,0), submetido a *stress-strain*

Foi encontrada uma forte mudança estrutural definida por uma transição de fase geométrica provocada por tensão uniaxial. Essa estrutura é semelhante a estrutura chamada de *cyclicgraphene*, Figura 4.16 (b), encontrada no trabalho de Zhao *et al.* [68], diferenciando-se pela presença de um polígono de 12 lados juntamente aos triângulos formados ao invés de um octógono alongado obtido aqui.

Essa nova reformulação estrutural mostra-se presente com as primeiras aparições de ligações químicas no *strain*  $\epsilon = 37.5\%$ , tornando-se completa e simétrica em  $\epsilon = 49.6\%$ . Devido a essa reestruturação, o tubo tornou-se mais estável em consequência a estrutura exige uma maior aplicação de tensão. Isso pode ser verificado na curva da Figura 4.16, que mostra que na

evolução não houve uma queda abrupta de tensão. Entretanto, simulações posteriores mostram que o tubo sofreu uma ruptura em torno de 60% de *strain*. Esse sistema de reestruturação sugere haver uma transformação de uma estrutura em outra quando há aplicação de tensão, fato que é bem interessante e raro de ocorrer, mas de existência possível. Como por exemplo, o *pentagrafeno*, que é uma folha monoatômica de carbono que apresenta uma estrutura pentagonal [72], na investigação de S.W. Cranford [73] o pentagrafeno quando submetido a tensão, constata-se que três pentágonos adjacentes se reformulam em dois hexágonos adjacentes surgindo ainda um defeito que mantém a continuidade da folha.

Podemos ainda fazer uma análise das distribuições dos comprimentos de ligações (Figura 4.17) obtendo uma análise mais quantitativa da evolução dinâmica. Diferentemente dos CNTs as distribuições de ligações nos GyNTs tem características peculiares. Tomando o tubo no equilíbrio  $\epsilon = 0\%$ , verificamos que existem dois picos bem acentuados um com 350 ligações de 1.42 Å e outro com 200 ligações de aproximadamente 1,35 Å. A presença de um pico a mais, em comparação aos CNTs, se deve ao fato dos GyNTs apresentarem as cadeias lineares acrescentando ligações triplas  $C \equiv C$  a estrutura as quais são mais curtas. Com o acréscimo de tensão ao tubo, surgem dois novos picos menores, evidenciando o desmembramento dos tipos iniciais de ligações. As distribuições de comprimentos de ligações conseguem caracterizar perfeitamente as mudanças estruturais no nanotubo. O strain  $\epsilon = 23.7\%$  está situando momentos depois de uma queda de tensão, mesmo não sendo uma queda abrupta, caracteriza o início da reestruturação do tubo. Nesse ponto, existe a predominância de vários picos que reflete a existência de diversos comprimentos de ligação.

É interessante notar que os picos tentem a se redistribuir de maneira mais comportada, completando o processo em 49,6% de strain Figura 4.17 (g). Nesse ponto, os picos estão bem definidos e espaçados uns dos outros, mostrando a presença de novas ligações, o que reflete a importante **transição de fase geométrica** encontrada. Esse processo de reestruturação com novas ligações torna o tubo mais estável, provocando uma maior rigidez ao tubo podendo o mesmo suportar além de 50% de *strain*, sendo o maior *strain* suportado dentre os tubos simulados dessa dissertação. Esse processo é notável, pois o tubo se transformou em outro, possuindo uma nova estabilidade, sendo preciso um novo processo de estiramento para que o tubo possa sofrer rompimento. Além disso, pode apresentar, por exemplo, novas propriedades eletrônicas dentre outras.

Nos tubos  $Arm_\alpha$ , apesar de não apresentar novas ligações na presença de strain, possui uma mudança estrutural bem peculiar. O tubo sofre um **colapso a baixo strain** (Figura 4.18), pois prematuramente o tubo sofre uma reestruturação radial sem que haja uma queda expressiva de tensão. O tubo, mesmo colapsado, permanece com a curva *stress-strain* contínua. Observando

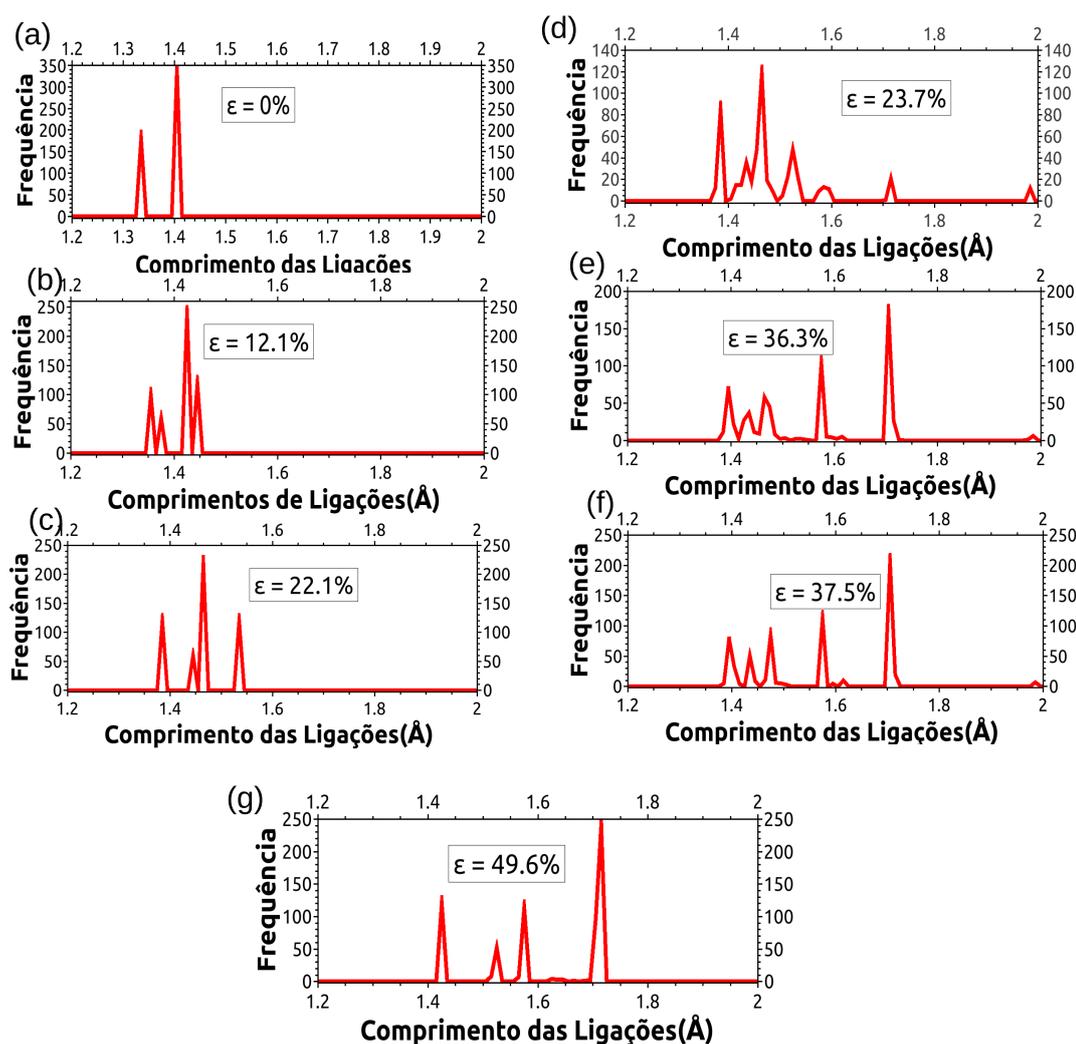


Fig. 4.17: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico *stress-strain*, tudo tipo  $Z_{\alpha}(10,0)$

o tubo frontalmente em relação a sua base circular, evidencia-se que logo no strain  $\varepsilon = 19,3\%$  o tubo começa a ter uma seção transversal poligonal, chegando a formar um polígono irregular, sem queda de tensão até  $47,1\%$  de strain. A redistribuição energética do tubo permitiu a estrutura se reposicionar, a fim de minimizar a energia do sistema transformando a curvatura do diâmetro. Os hexágonos do tubo devido a deformação angular entre as ligações, tornam-se praticamente retangulares, processo parecido aos CNTs armchair com a diferença que a retangularização nesse último ocorre no anel aromático. Tal fato pode justificar porque os CNTs não se poligonizam já que a estrutura é formada por anéis aromáticos mais compactos que denotam pouca flexibilidade fora do plano. Sua nova reestruturação lhe possibilita esticar-

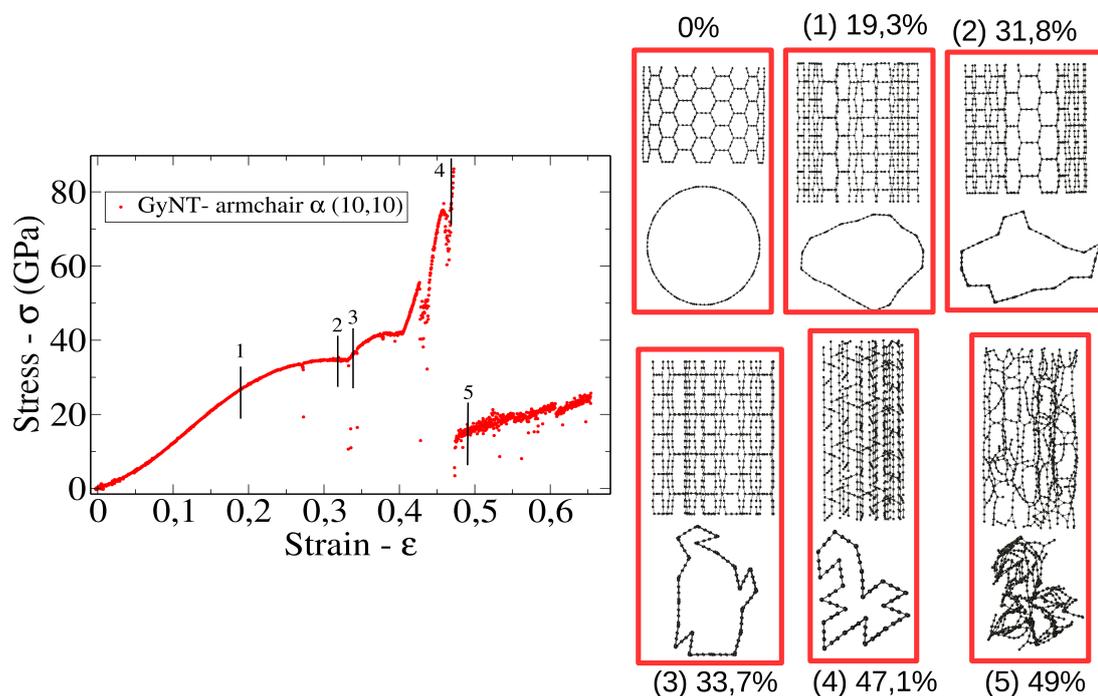


Fig. 4.18: Evolução dinâmica estrutural do tubo  $Arm_{\alpha}$  (10,10), submetido a *stress-strain*.

se até aproximadamente 45% de strain, possuindo assim uma boa maleabilidade. Devido a essa formação retangular dos hexágonos do tubo, observa-se que diferente de todos os tubos analisados até então, o tubo  $Arm_{\alpha}$  apresenta comprimentos de ligações (Figura 4.19) sendo os maiores, 1,8 Å e 2 Å, que são comprimentos de ligações maiores do que os já analisados até então. Isso se explica pela forte aproximação dos átomos da direção radial.

Sua reestruturação, se reflete com a presença de picos bem defendidos, mostrando que mesmo com o colapso do nanotubo, não houve forte dispersão dos comprimentos de ligações, mantendo o sistema bem comportado até sua queda de tensão que ocorre acima de 47,1% de tensão.

Já os tubos  $Arm_{\gamma}$  (Figura 4.20), diferentemente de todos GyNTs até aqui analisados, apresentam um comportamento mais ponderado, sem surgimentos de novas ligações químicas bem como novas estruturas geométricas. Sua evolução se assemelha com os CNTs, deformando fortemente seus anéis aromáticos devido ao estiramento dos comprimentos das ligações.

Em suas distribuições de comprimentos de ligações, logo a strain  $\epsilon = 0\%$  (Figura 4.21 (a)), verifica-se quatro picos, denotando a existência de quatro comprimentos de ligações diferentes. Nota-se que os números de picos estão associados a diferentes comprimentos de ligações, logo constatamos a existência de uma evolução crescente no número de picos ao número

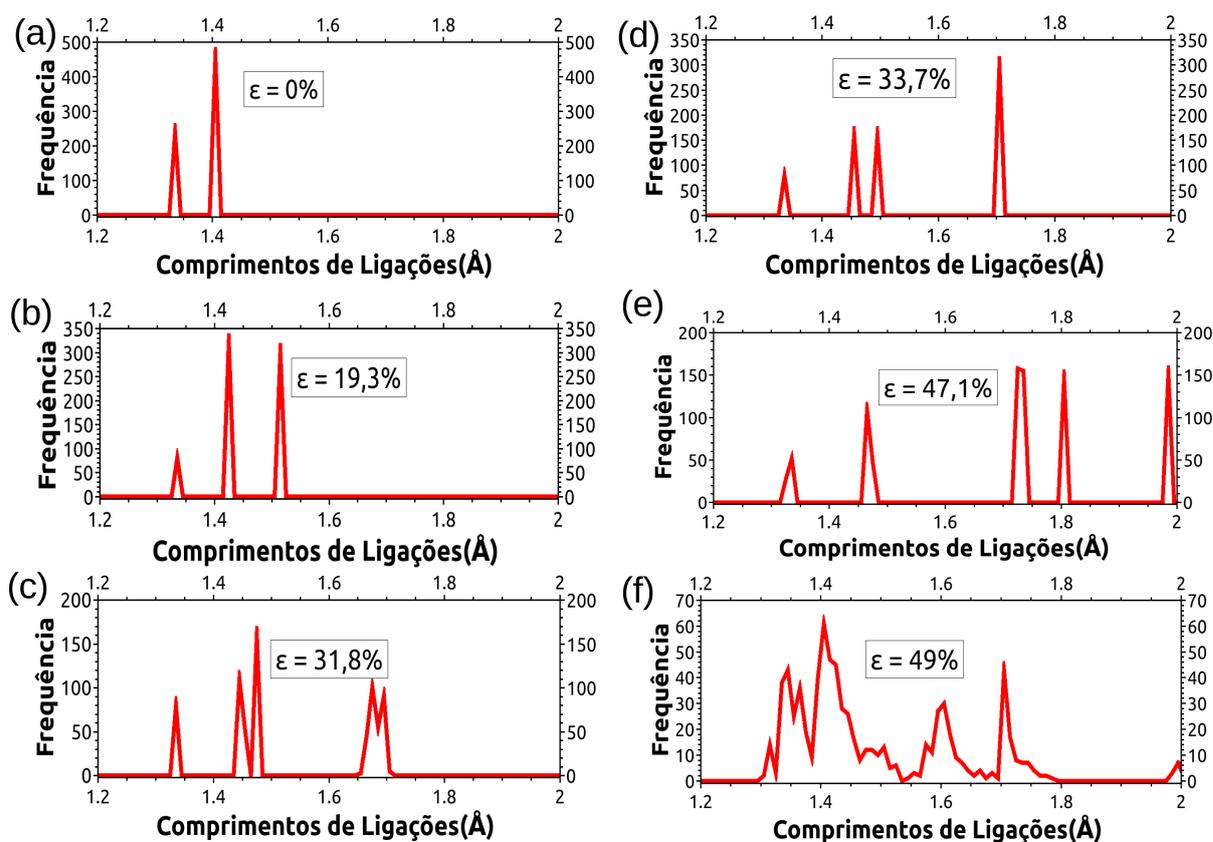


Fig. 4.19: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico *stress-strain*, tubo tipo  $Arm_{\alpha}$  (10,10)

de cadeias lineares. O limite máximo de comprimentos de ligações chega a 1.7 Å, parâmetro de ruptura comum dentre todos os tubos até aqui analisados, em 27.4% de *strain* (Figura 4.21 (h)). Verificamos que há uma maior dispersão dos picos detectada pela presença de queda de tensão e reestrutura do nanotubo. No último estágio, encontramos uma queda de tensão mais acentuada, ressaltando o desarranjo total do tubo.

As presença de cadeias lineares em nanotubos de carbono nos fornece comportamento mecânico ímpar, para diversos tipos de tubos e suas quiralidades. Nos tubos  $Z_{\gamma}$  ocorreu um processo de reestruturação novamente particular. Quando esticamos os tubos, claramente percebemos que existe uma redução de diâmetro assim como todos os outros materiais estudados até aqui. Tal fenômeno é devido ao material apresentar Coeficiente de Poisson positivo, pois a estrutura tem seu diâmetro reduzido quando esticado na direção uniaxial. Em sua grande maioria, os materiais possuem essa característica. Existem materiais que possuem um comportamento

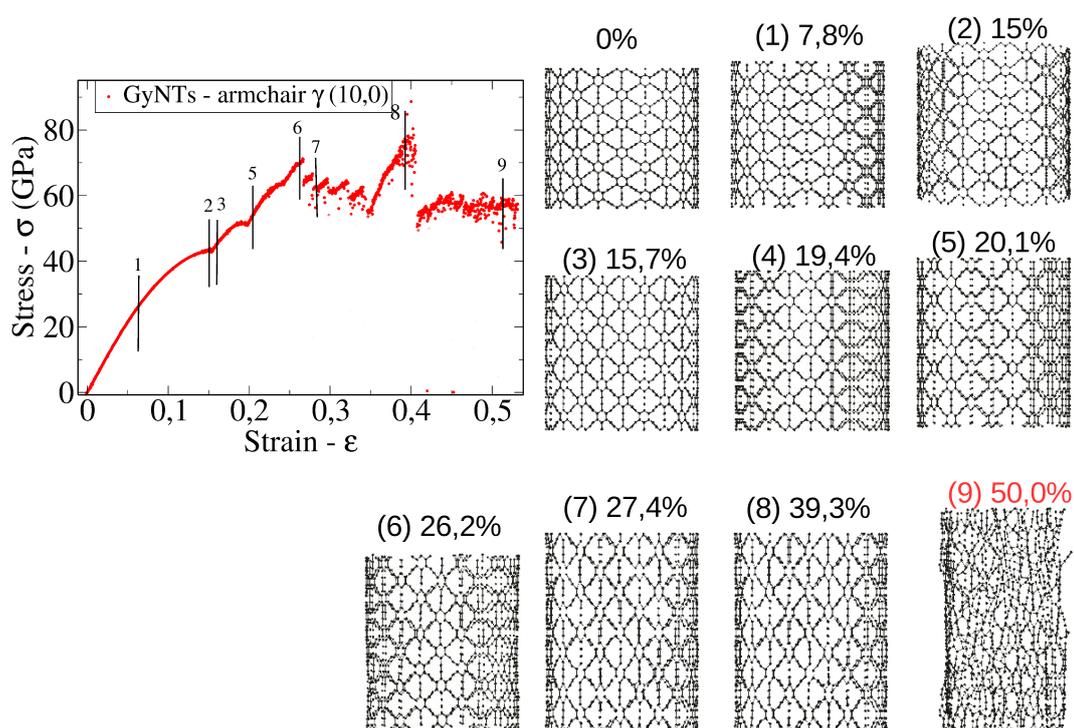


Fig. 4.20: Evolução dinâmica estrutural do tudo  $Arm_\gamma$  (10,0), submetido a *stress-strain*.

distinto desse, tais materiais são chamados de **auxéticos**, por apresentarem aumento de seu diâmetro quando submetidos a estiramento, e diminuição do mesmo quando comprimidos, característica bem incomum aos materiais, sendo portanto raro de se observar. Em nosso sistema, os nanotubos  $Z_\gamma$  possuem um coeficiente de Poisson positivo pois, o tubo diminuiu acentuadamente o diâmetro que se reflete no decréscimo do comprimento da circunferência que por sua vez é proporcional ao comprimento das cadeias lineares presentes no nanotubo (que são perpendiculares ao sentido axial). A maneira mais eficiente e estável de ocorrer esse processo, sem apresentar quebra de ligações é forçar as cadeias lineares curvarem-se. Logo se faz um menor gasto de energia para curvar as cadeias lineares ao invés dos anéis aromáticos que são estruturas bem mais estáveis (Figura 4.22) .

Essas cadeias especificamente se posicionam perpendicularmente a direção de estiramento  $z$  do tubo (Figura 4.23) e observamos que elas se sobressaem perpendicularmente ao plano tangente a superfície de curvatura do tubo, gerando uma espécie de rugosidade. Na Figura 4.22, temos a representação estrutural de pontos críticos, expondo o tubo de perspectiva e transversalmente. É perceptível que a medida que aumenta-se o strain, ocorre com maior ênfase a apresentação da rugosidade, até o strain 34,6%, onde se completa o processo e, em

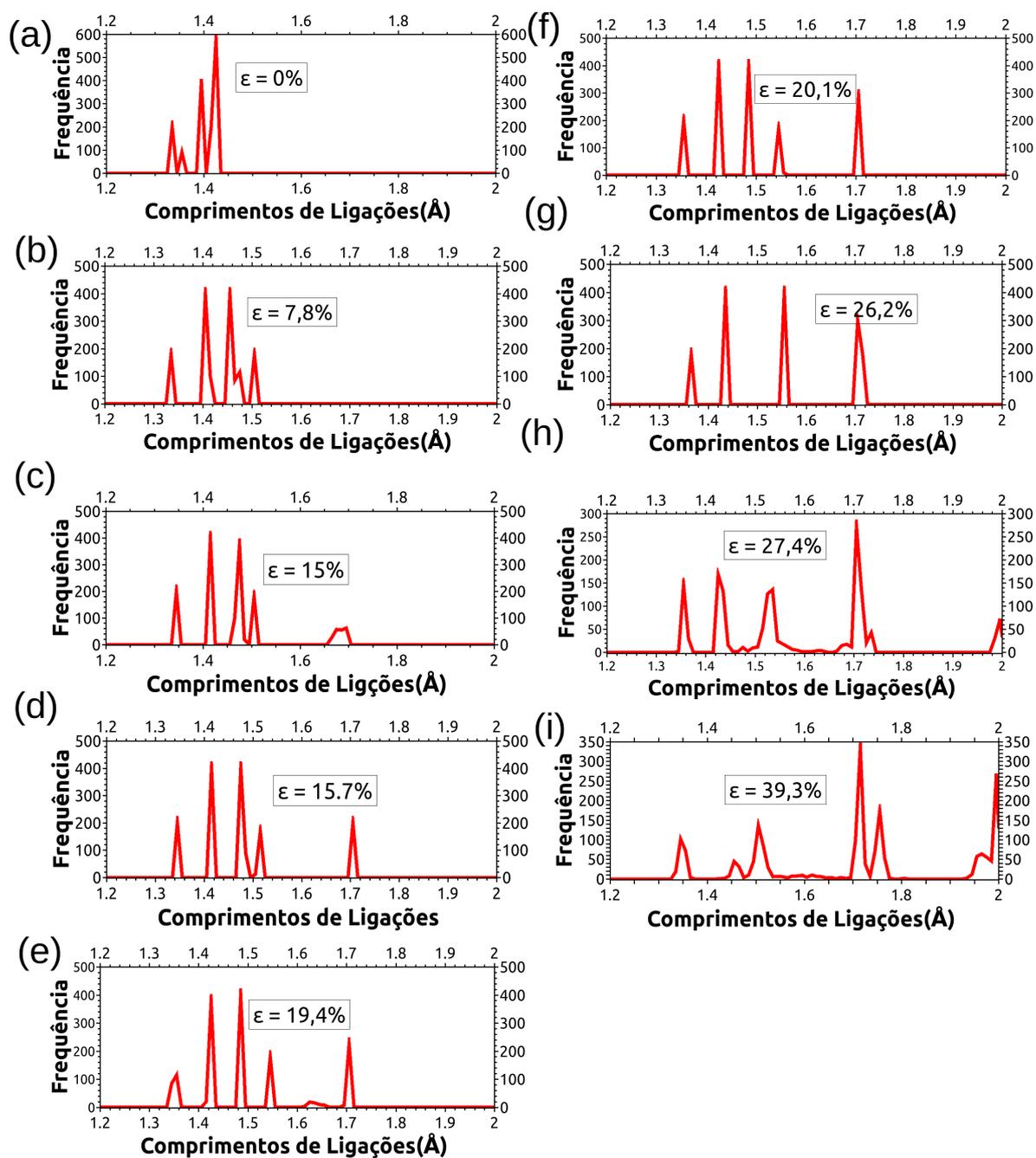


Fig. 4.21: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico *stress-strain*, tudo tipo  $Arm_\gamma(10,0)$

seguida, a ruptura do tubo perdendo toda sua simetria.

Esse processo é bem representado nas distribuições de comprimento de ligações onde de ma-

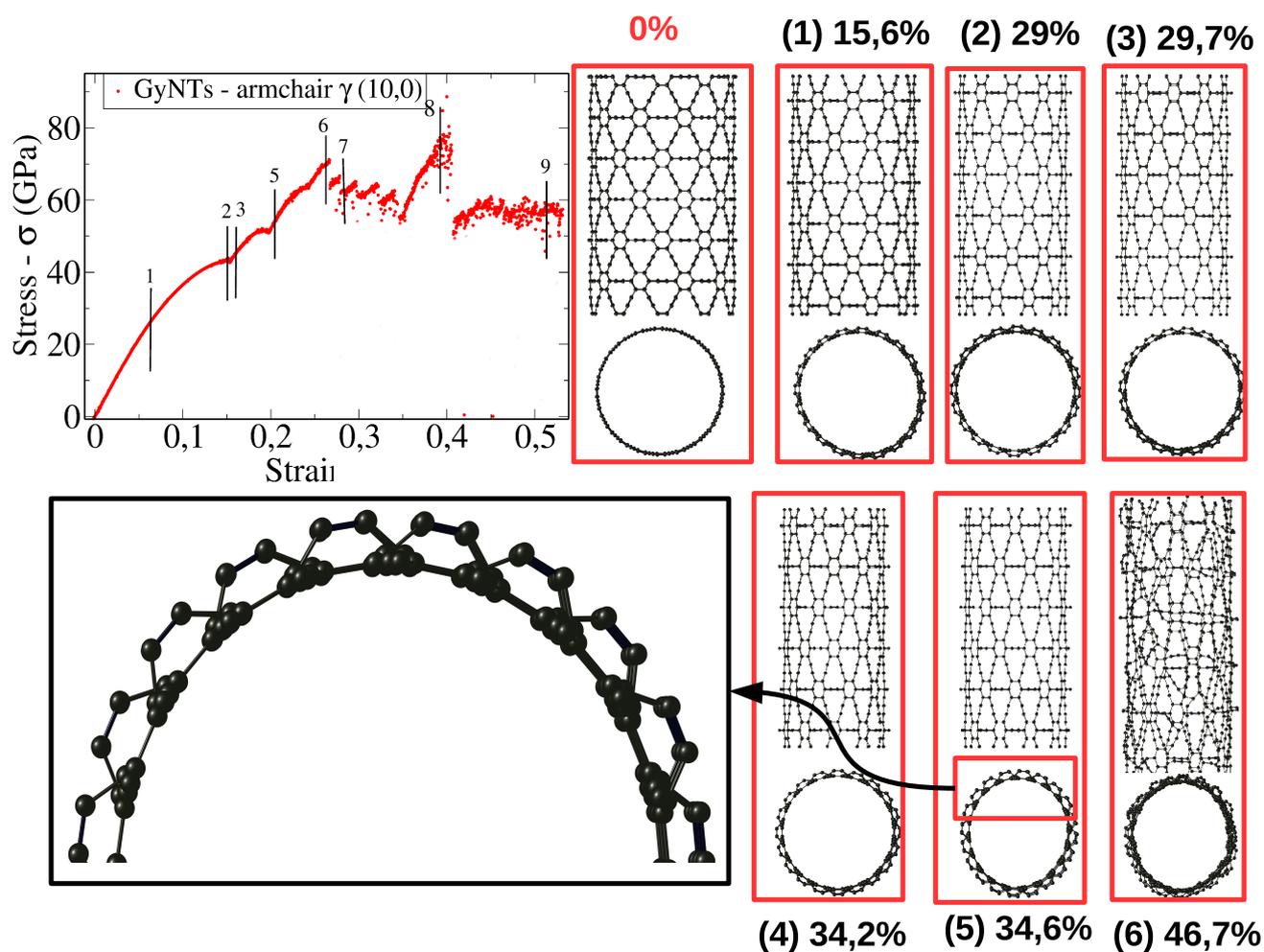


Fig. 4.22: Evolução dinâmica estrutural do tubo  $Z_\gamma(10,0)$ , submetido a *stress-strain*

neira análoga aos outros GyNTs, notamos a progressiva alternância de picos maiores tornando-se menores em detrimento de novos comprimentos de ligação até então inexistentes (Figura 4.23). Além do deslocamento de grupos que se refletem no conjunto de ligações que se contraíram ou expandiram-se, mostrando finalmente a grande dispersão que caracteriza a completa assimetria da estrutura, resultando na sua ruptura.

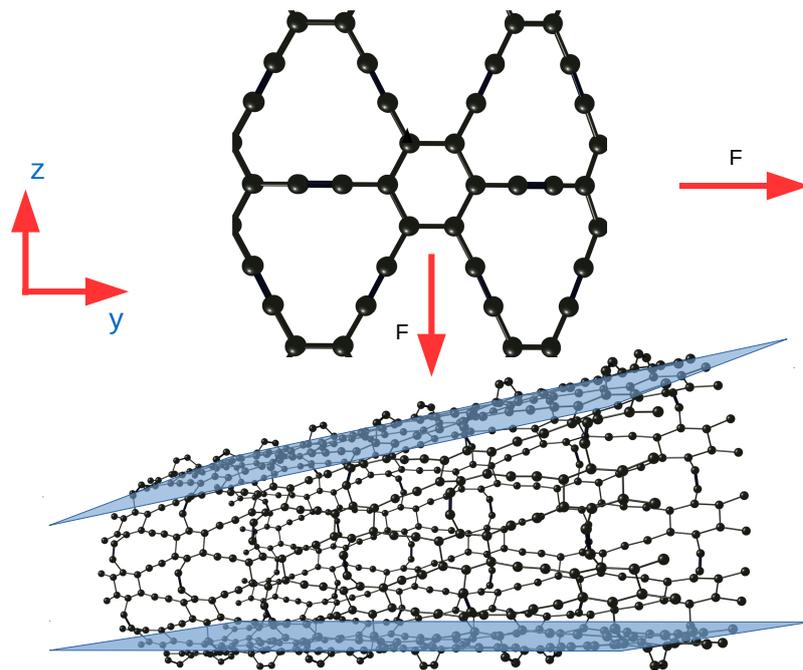


Fig. 4.23: (a) Porção do tubo com suas respectivas forças uniaxiais e a presença de componentes da mesma na direção perpendicular ao tubo. (b) Estrutura enfatizando átomos de carbono sobressaltados perpendicularmente ao plano tangente a superfície do plano de curvatura do tubo  $Z_\gamma(10,0)$ , submetido a *stress-strain*

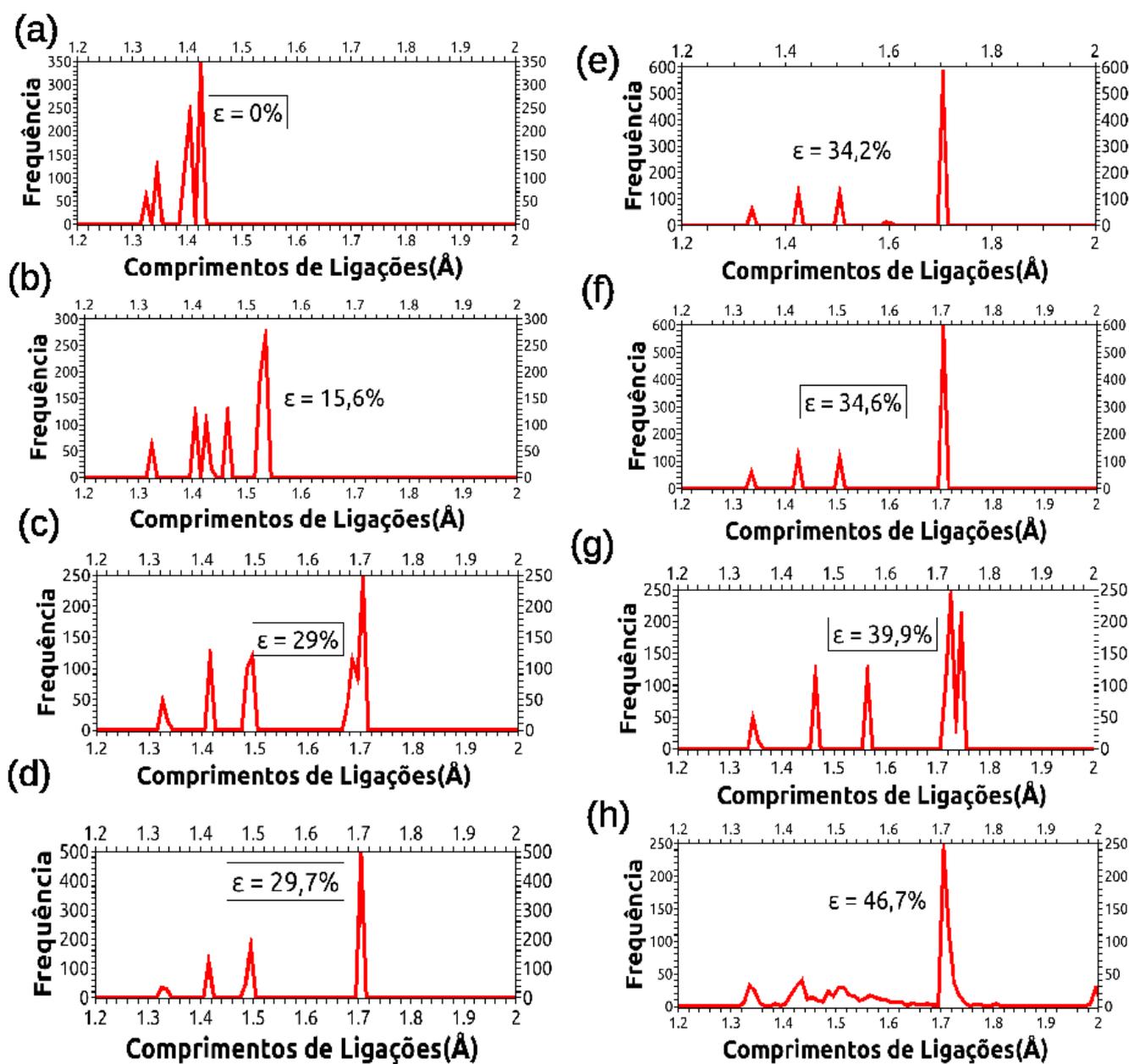


Fig. 4.24: Histogramas comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico *stress-strain*, tudo tipo  $Z_\gamma(10,0)$

# Capítulo 5

## Conclusões e Perspectivas

A propriedades estruturais de CNTs e GyNTs foram investigadas usando altas tensões através de um ferramental computacional. Cálculos das propriedades energéticas mostraram que os CNTs são mais estáveis que os GyNTs, pois aqueles possuem uma energia de formação mais próxima ao do plano de grafeno. Sendo para os CNTs, o valor de energia por átomo converge para -7,36 eV, enquanto os GyNTs  $\alpha$  e  $\gamma$  apresentam convergência de energia para -6,20 eV e -6,60 eV respectivamente. Os resultados das simulações revelaram que as curvas de *energia por átomo versus diâmetro do tubo*, tanto para os CNTs quanto os GyNTs são sobrepostas, revelando que a energia de formação pouco depende da quiralidade.

As curvas de *stress-strain*, obtidas nas simulações de todos os tubos apresentaram um regime linear, um regime plástico e pelo menos dois pontos críticos. O primeiro ponto crítico é posterior ao regime plástico e o último representa a presença abrupta de queda de tensão, que evidencia a reestruturação ou rompimento do tubo. Os valores encontrados para o módulo de Young nessa dissertação para CNTs zigzag e armchair estão correspondidos entre 896,84 a 877,91 GPa e 732,44 a 747,98 GPa, respectivamente. Mostrando que no equilíbrio os tubos armchair são menos resistentes que os tubos zigzag quando submetidos a tensão uniaxial. Com o aumento do diâmetro verificamos que tanto os CNTs zigzag como os armchair apresentaram um leve diminuição em seu módulo de Young, sugerindo que os nanotubos de menores diâmetros são mais resistentes a tensão. Entretanto, a análise das curvas *stress-strain*, revelou ainda que os tubos armchair suportam pouco mais que o dobro de aplicação de tensão e deformam-se cerca de 1,5 vezes mais que os zigzags antes da ruptura.

Nos GyNTs os valores médios para os módulo de Young encontrados para os tubos  $\alpha$  zigzag e armchair foram de 86,11 e 87,23 GPa, respectivamente. Para os nanotubos  $\gamma$  zigzag e armchair os valores médios foram de 442,82 e 373,41 GPa, assim confirmando que os tubos  $\gamma$  são rígidos na região de equilíbrio que os tubos  $\alpha$ . Verificamos que os valores do módulo de

Young para os tubos  $Z_\gamma$  crescem com tendência de convergência para 400 GPa, os tubos  $Arm_\gamma$  permanecem constantes em torno de 440 GPa. O comportamento das curvas da variação do módulo de Young e o diâmetro dos  $Z_\alpha$  tende a aumentar rapidamente com relação ao seu diâmetro. Comportamento oposto aos  $Arm_\alpha$  que houve decréscimo do módulo de Young com relação ao diâmetro. Nos GyNTs  $\gamma$  houve um comportamento parecido com os GyNTs  $\alpha$ , se diferenciando bastante dos CNTs com exceção dos tubos  $Arm_\gamma$ , que pouco variou com relação ao aumento do diâmetro.

Tomando globalmente diversos pontos críticos de tensão e deformação, averiguamos a existência de uma maior flexibilidade dos tubos de grafinos quando comparados aos tubos convencionais. Com um destaque para os  $Z_\alpha$  que suportou cerca de 47,4% de *strain*. Cálculos posteriores mostram que podem chegar até em torno de 60% de *strain* sendo o tubo de maior flexibilidade mecânica simulado nessa dissertação.

Estruturalmente, os CNTs e GyNTs apresentam comportamentos adversos quando submetidos a tensão uniaxial. Os CNTs zigzag, apresentaram uma mudança estrutural aparentemente pouco perceptível mais que se reflete com clareza nas distribuições de comprimentos de ligações. Assim como em todos os tubos simulados, os histogramas se mostraram eficazes no que diz respeito a uma percepção mais minuciosa do estiramento do tubo. Os CNTs armchair mostrou uma mudança mais evidente quando comparados aos zigzag, expondo uma desconfiguração refletida pela aumento dos ângulos entre as ligações. E de posse de uma ótica diferente, analisando a “rapidez” com os CNTs atingem seu ponto de ligação máxima. Concluímos que os CNTs armchair são mais resistentes a tensão.

Estruturalmente podemos concluir que o comportamento dos GyNTs são bem diversos, mostrando que a presença das *cadeias lineares* tem um papel fundamental nas propriedades mecânicas dos GyNTs, o que pode refletir em novas propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas entre outras. Encontramos uma importante *transição de fase geométrica* nos tubos  $Z_\alpha$  caracterizadas pela presença de novas ligações químicas. Nos tubos  $Arm_\alpha$  destacou-se pelo *colapso a baixo strain*. Nos  $Arm_\gamma$  houve um aumento significativo com relação ao seu comprimento inicial  $L_0$  sem a presença de nenhuma reestruturação “especial”. Os tubos  $Z_\gamma$  apresentaram um *enrugamento* em sua estrutura.

Temos o intuito de simular os CNTs quirais e GyNTs -  $\beta$  e  $\delta$  para termos uma maior gama de amostras estruturais com um intuito de fazer uma comparação mais geral. As simulações usando cálculos ab initio se mostram necessárias com o intuito de reforçar os resultados aqui obtidos. Além de aplicações de tensão uniaxial, também se mostra interessante a aplicação de altas pressões em feixes (bundle) de CNTs e GyNTs.

# Apêndice A

## Orbitais Eletrônicos do Carbono

Os orbitais eletrônicos, para um átomo qualquer  $\alpha$ , podem ser encontrados resolvendo-se a equação de Schrödinger, desprezando as interações entre os elétrons, para um núcleo iônico de carga  $+Z_\alpha e$  localizando em  $\vec{R}_\alpha$  e um elétron  $-e$  a uma distância  $\vec{r}$ . Aplicado na equação de Schrödinger temos:

$$\left( -\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2\mu} - \frac{Z_\alpha^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \Psi = E\Psi \quad (\text{A.1})$$

A energia potencial dada pelo segundo termo da equação A.1 depende apenas da distância relativa  $\rho = |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|$ , então descrevemos a função de onda por  $\Psi(\rho, \theta, \phi)$ , onde tal função pode ser escrita como produto de dois fatores que depende da orientação angular do vetor de posição  $\vec{r}$  e da distância do elétron ao núcleo:

$$\Psi(\rho, \theta, \phi) = R(\rho)Y(\theta, \phi) \quad (\text{A.2})$$

As funções angulares  $Y(\theta, \phi)$  são as mesmas para todos os problemas de forças centrais. A magnitude do momento angular é  $\sqrt{l(l+1)\hbar}$  que é encontrada a parti da resolução do problema em  $\theta, \phi$   $m_l$  que determina a componente  $L_z$ , sendo:

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (\text{A.3})$$

$$L_z = m_l \hbar \quad (\text{A.4})$$

com  $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ . Assim  $L^2$  e  $L_z$  são operadores cuja autofunções são harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\theta, \phi)$ . Logo a equação de Schrödinger terá as seguintes soluções:

$$\Psi \Rightarrow |nml\rangle = R_{n,l}(\rho)Y_{lm}(\theta, \varphi) = C_{n,l}\rho^l e^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (\text{A.5})$$

No processo de hibridização, podemos ter uma combinação de  $s$  com uma dos orbitais  $p$ . Nesse específico caso podemos tomar  $p_x$ , tal hibridização ocorre quando existe formação de cadeia linear importante para o entendimento dos GyNTs que é exatamente caracterizado por cadeias lineares entre os átomos de carbono. A combinação  $sp$  nos dá:

$$\begin{aligned} |sp_a\rangle &= C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle \\ |sp_b\rangle &= C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Os orbitais híbridos obedecem as condições de ortonormalização,

$$\langle sp_a|sp_b\rangle = \langle sp_b|sp_a\rangle = 0 \quad (\text{A.7})$$

$$\langle sp_a|sp_a\rangle = \langle sp_b|sp_b\rangle = 1 \quad (\text{A.8})$$

e aplicando os estados  $\langle sp_a|$  e  $\langle sp_b|$  nas equações A.6 respectivamente:

$$\langle sp_a|sp_a\rangle = C_1\langle 2p_a|2s\rangle + C_2\langle sp_a|sp_a\rangle \quad (\text{A.9})$$

$$\langle sp_a|sp_b\rangle = C_3\langle sp_b|2s\rangle + C_4\langle sp_b|2p_x\rangle \quad (\text{A.10})$$

Relacionando os coeficientes temos:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1C_3 + C_2C_4 = 0, \quad C_1^2 + C_2^2 = 1 \\ C_3^2 + C_4^2 = 1, \quad C_1^2 + C_3^2 = 1 \end{array} \right\}$$

Obtendo como resultado:

$$|sp_a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle \quad (\text{A.11})$$

$$|sp_b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|p_x\rangle \quad (\text{A.12})$$

O formato dos orbitais híbridos  $sp$  são mostrados da Figura A.1(a). São formadas neste caso ligações  $\sigma$  que envolvem os estados que são simétricos pares  $sp_a(sp_b)$  e  $sp_b(sp_a)$  sendo vizi-

nhos mais próximos direito e esquerdo respectivamente. Estes orbitais possuem possuindo um formato alongado numa determinada direção, formando cadeia lineares ligando-se a outros átomos, pois o ângulo entre os orbitais  $sp$  é  $180^\circ$  ilustrado na Figura A.1(a). Os outros dois átomos  $sp$  perpendiculares a cadeia linear formam ligações fracas havendo pouco compartilhamento de carga devido aos orbitais se unirem lateralmente.

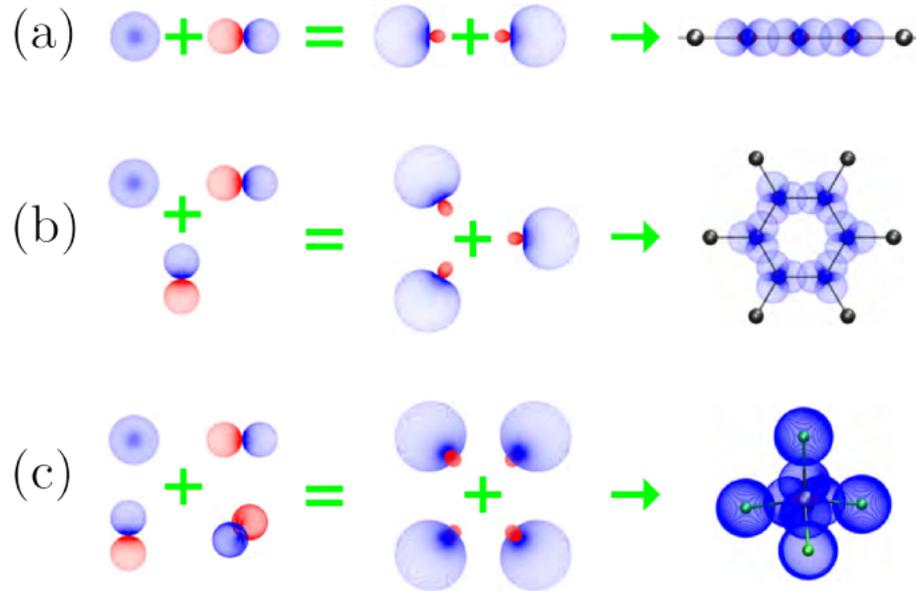


Fig. A.1: Esquemas de hibridização com seus respectivos exemplos (a) $sp$ , (b) $sp^2$  e (c) $sp^3$ . Figura retirada de [24]

Surge hibridização  $sp^2$  quando orbitais  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  são combinados linearmente formando um novo conjunto de funções:

$$\begin{aligned}
 |sp_a^2\rangle &= C_1|2s\rangle + C_2|2p_y\rangle + C_3|2p_x\rangle \\
 |sp_b^2\rangle &= C_4|2s\rangle + C_5|2p_y\rangle + C_6|2p_x\rangle \\
 |sp_c^2\rangle &= C_7|2s\rangle + C_8|2p_y\rangle + C_9|2p_x\rangle
 \end{aligned}
 \tag{A.13}$$

Aplicando novamente as condições de ortonormalização e utilizando-se da simetria geométrica do sistema temos:

$$|sp_a^2\rangle = C_1|2s\rangle - \sqrt{1 - C_1^2}|2p_y\rangle$$

$$\begin{aligned}
|sp_b^2\rangle &= C_2|2s\rangle + \sqrt{1-C_2^2} \left\{ \frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right\} \\
|sp_c^2\rangle &= C_3|2s\rangle + \sqrt{1-C_3^2} \left\{ -\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right\}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

Os coeficientes encontrados são,  $C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$ ,  $C_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$ . O processo de hibridização nos dá embasamento e suporte para um melhor entendimento da estrutura da rede de grafeno. Tal estrutura planar é oriunda do rearranjo em  $x$  e  $y$  do orbitais híbridos  $sp^2$ , formando uma ângulo de  $120^\circ$  entre eles, Figura A.1(b). As ligações  $\pi$  resultam da superposição de orbitais atômicos  $p_z$  restantes que estão em contato lateral através de duas áreas sobrepostas, sendo essas ligações mais fracas. A ligação  $\sigma$  é mais forte devido uma grande quantidade de superposição dos orbitais  $sp^2$  (Figura A.1(b)). De maneira análoga teremos quatro orbitais  $sp^3$  pela mescla dos orbitais  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ :

$$\begin{aligned}
|sp_a^3\rangle &= C_1|2s\rangle + C_2|2p_y\rangle + C_3|2p_x\rangle + C_4|2p_z\rangle \\
|sp_b^3\rangle &= C_5|2s\rangle + C_6|2p_x\rangle + C_7|2p_x\rangle + C_8|2p_z\rangle
\end{aligned} \tag{A.15}$$

$$\begin{aligned}
|sp_c^3\rangle &= C_9|2s\rangle + C_{10}|2p_x\rangle + C_{11}|2p_x\rangle + C_{12}|2p_z\rangle \\
|sp_d^3\rangle &= C_{13}|2s\rangle + C_{14}|2p_x\rangle + C_{15}|2p_x\rangle + C_{16}|2p_z\rangle
\end{aligned} \tag{A.16}$$

A mistura de todos os quatro orbitais atômicos produzem um conjunto de quatro orbitais híbridos  $sp^3$ , as quatro ligações em torno de cada átomo de carbono apontam para os vértices de um tetraedro regular fazendo ângulos de  $109,5^\circ$ . Tal hibridização é observada no diamante e no metano (Figura A.1(c)).

## Apêndice B

# Estruturas dos nanotubos GNTs e GyNTs de menores diâmetros $d_t$ e Distribuição de Comprimento de Ligações.

Segue os CNTs e GYNTs de menores diâmetros enfatizando que o comportamento para esses tubos se mostram semelhantes aos de grandes diâmetros.

Na Figura B.1, notamos pontos de críticos próximos ao tubo de grande diâmetro representado por 1, 2, 3, 4 e 5. Em ordem crescente com relação ao seu *strain*. Mostrando igualmente a queda de tensão logo depois do ponto 4.

Os histogramas nos mostram com maior riqueza de detalhes como se comporta os comprimentos de ligações, revelando de fato a resposta do nanotubo quando submetido a tensão.

Ao se analisar estruturalmente tubos com menor diâmetro, verificamos que as propriedades mecânicas pouco depende do valor do diâmetro do tubos. Ocorre um comportamento semelhante em todos os tubos simulados nessa dissertação CNTs e GyNTs.

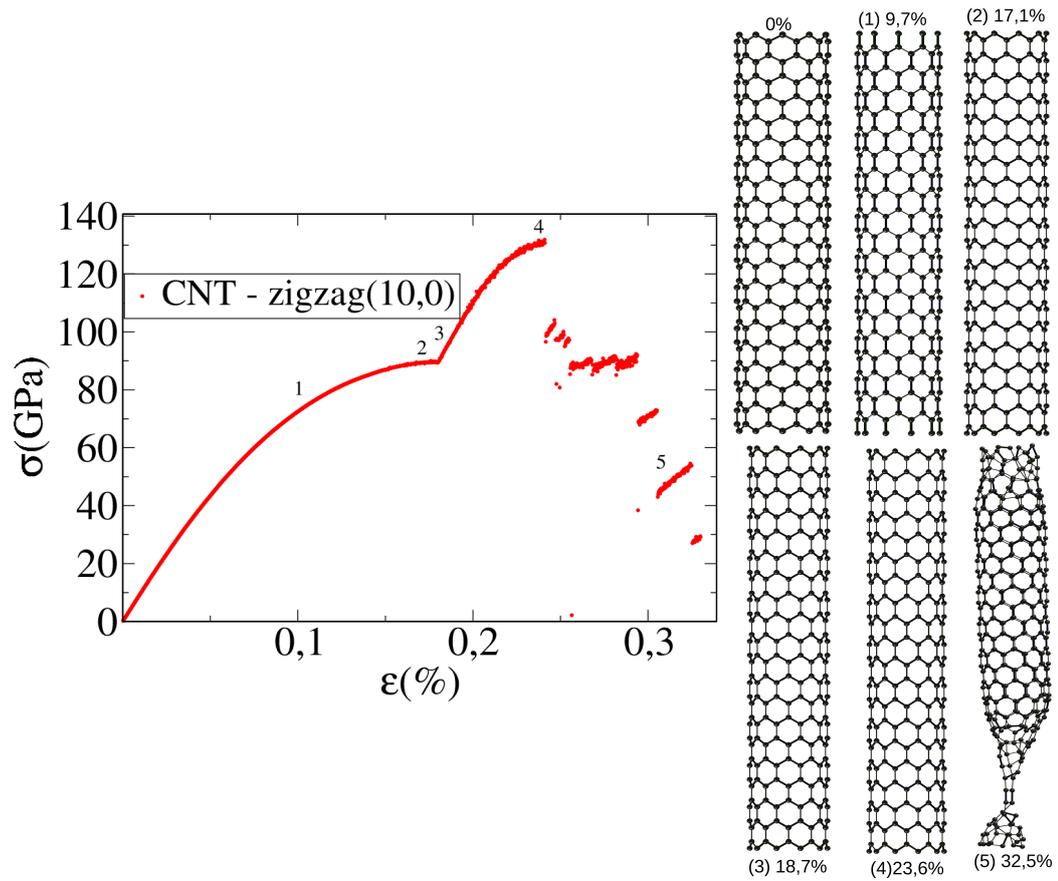


Fig. B.1: Evolução dinâmica estrutural do tubo zigzag (10,0), submetido a stress-strain

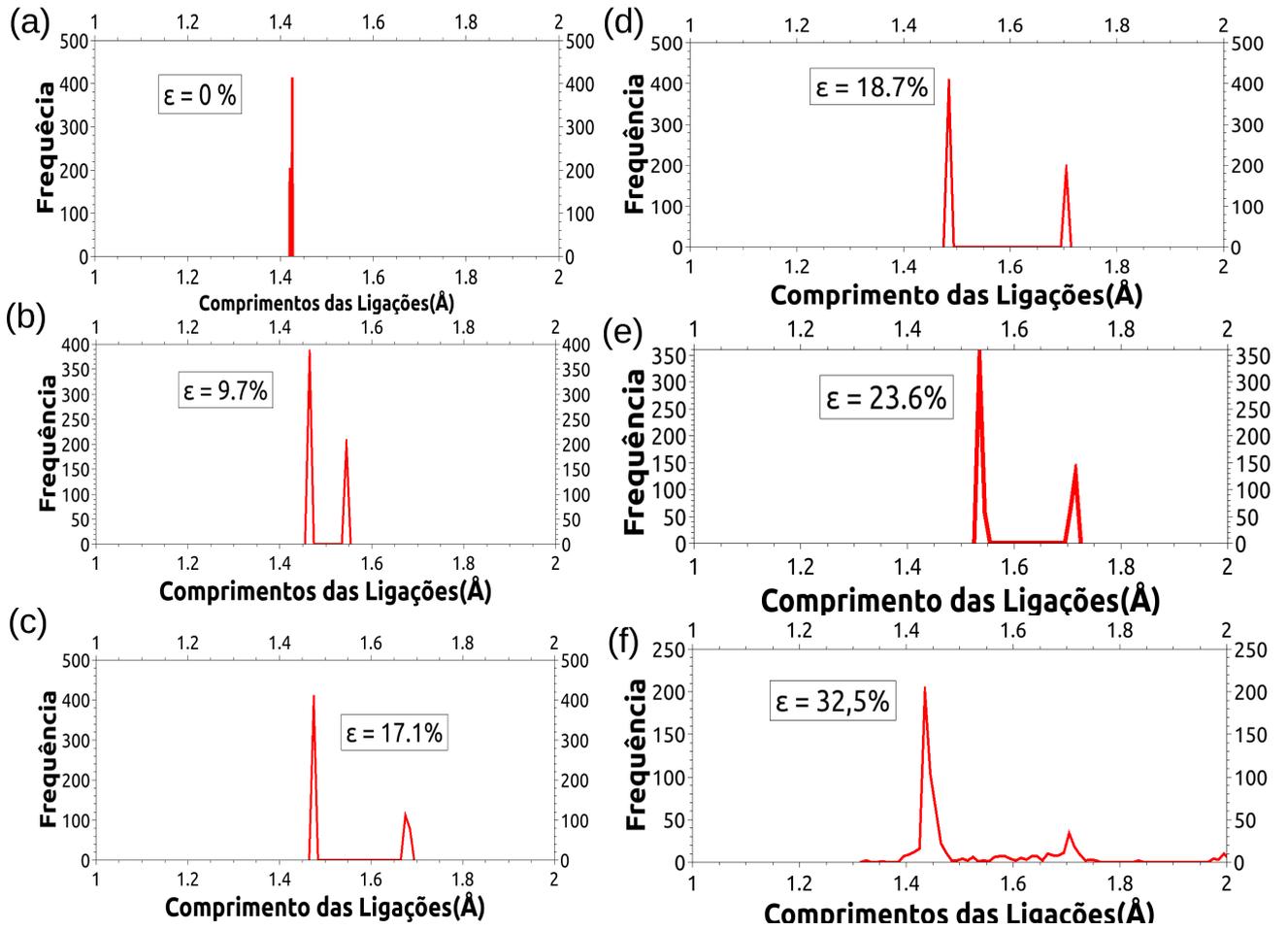


Fig. B.2: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain do tudo tipo zigzag (10,0)

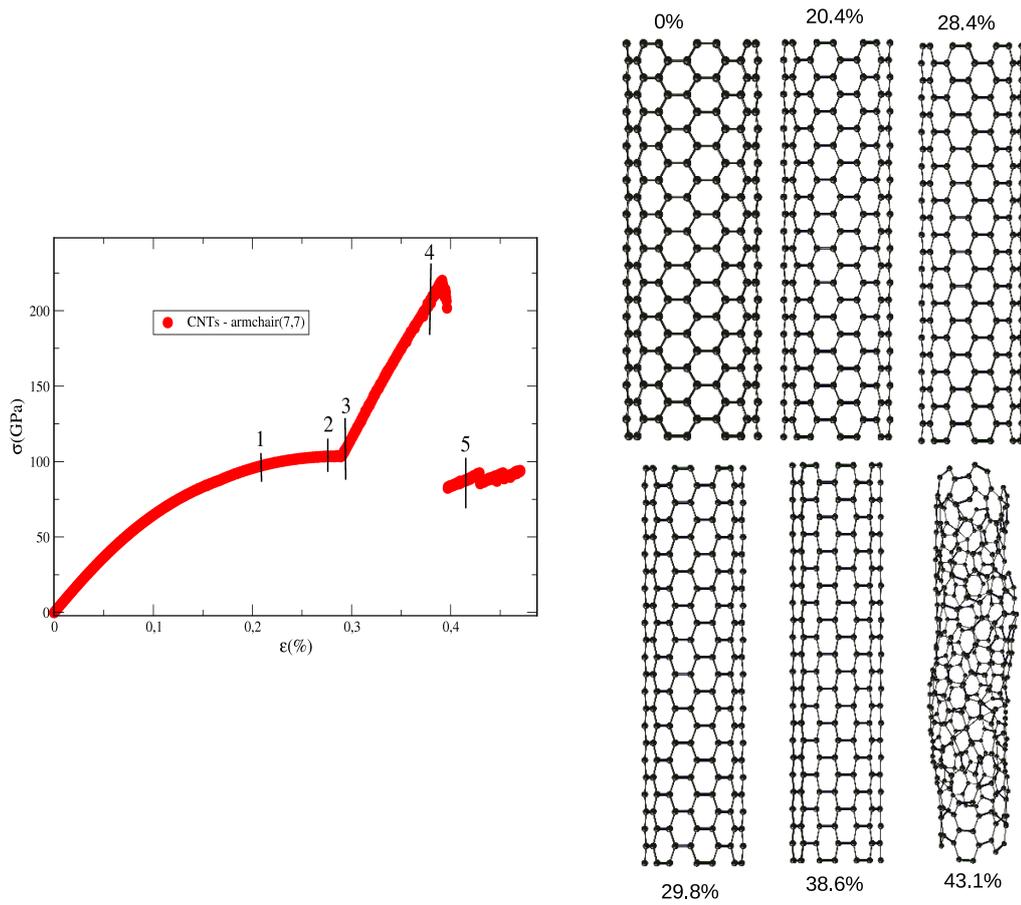


Fig. B.3: Evolução dinâmica estrutural do tubo armchair (7,7), submetido a stress-strain

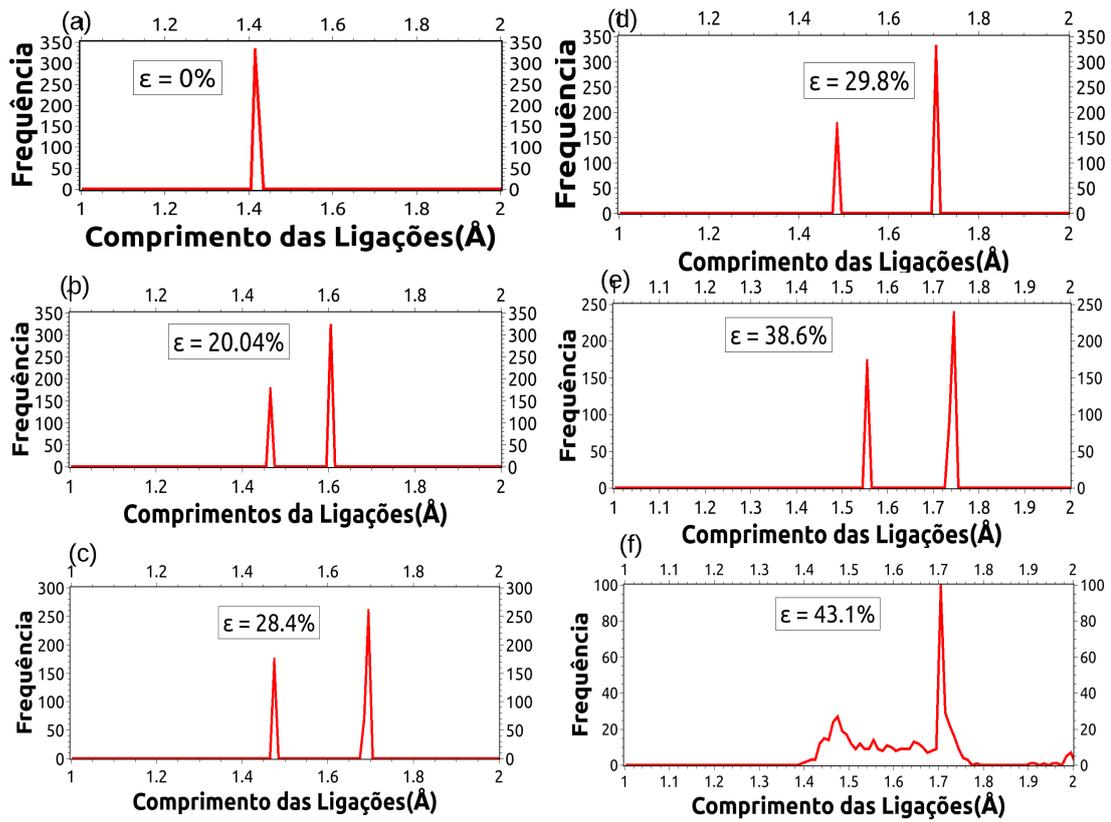


Fig. B.4: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain do, tudo tipo armchair(7,7)

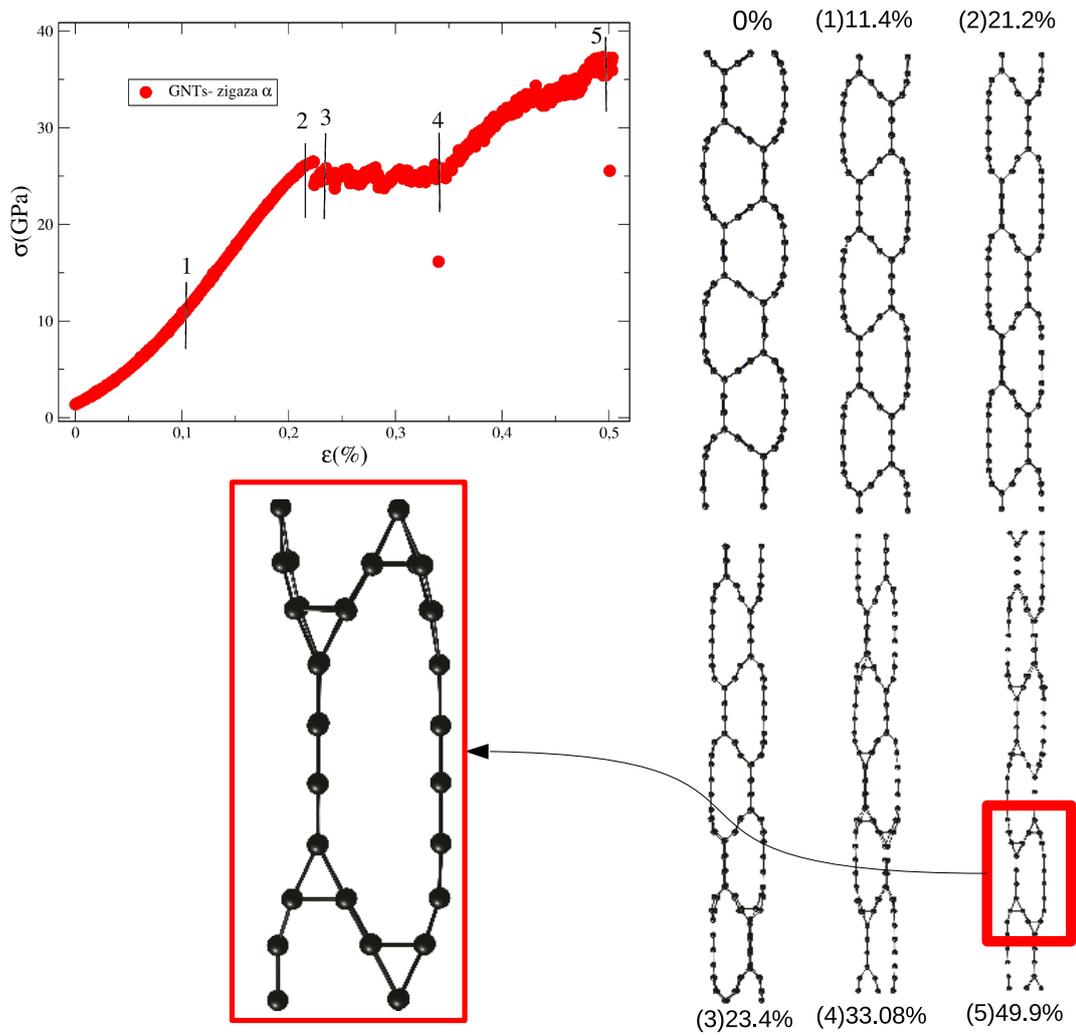


Fig. B.5: Evolução dinâmica estrutural do tudo zigzag  $\alpha$  (3,0), submetido a stress-strain

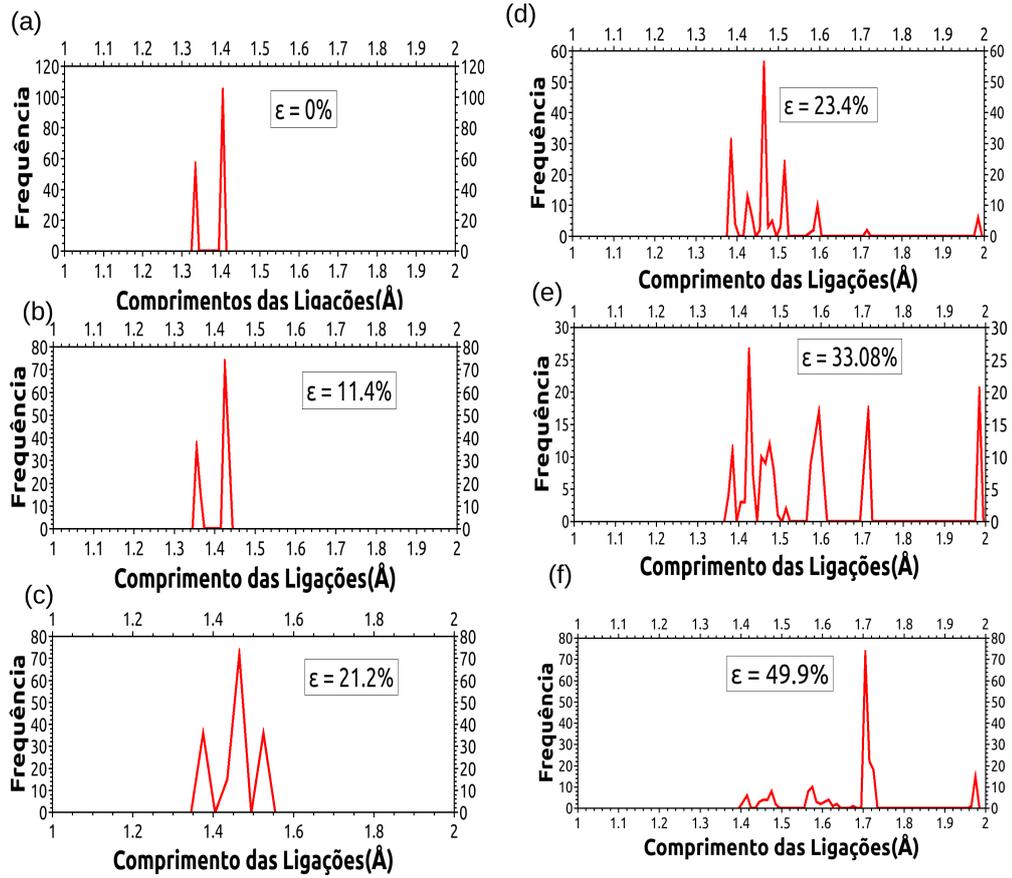


Fig. B.6: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-strain, tudo tipo zigzag  $\alpha(3,3)$

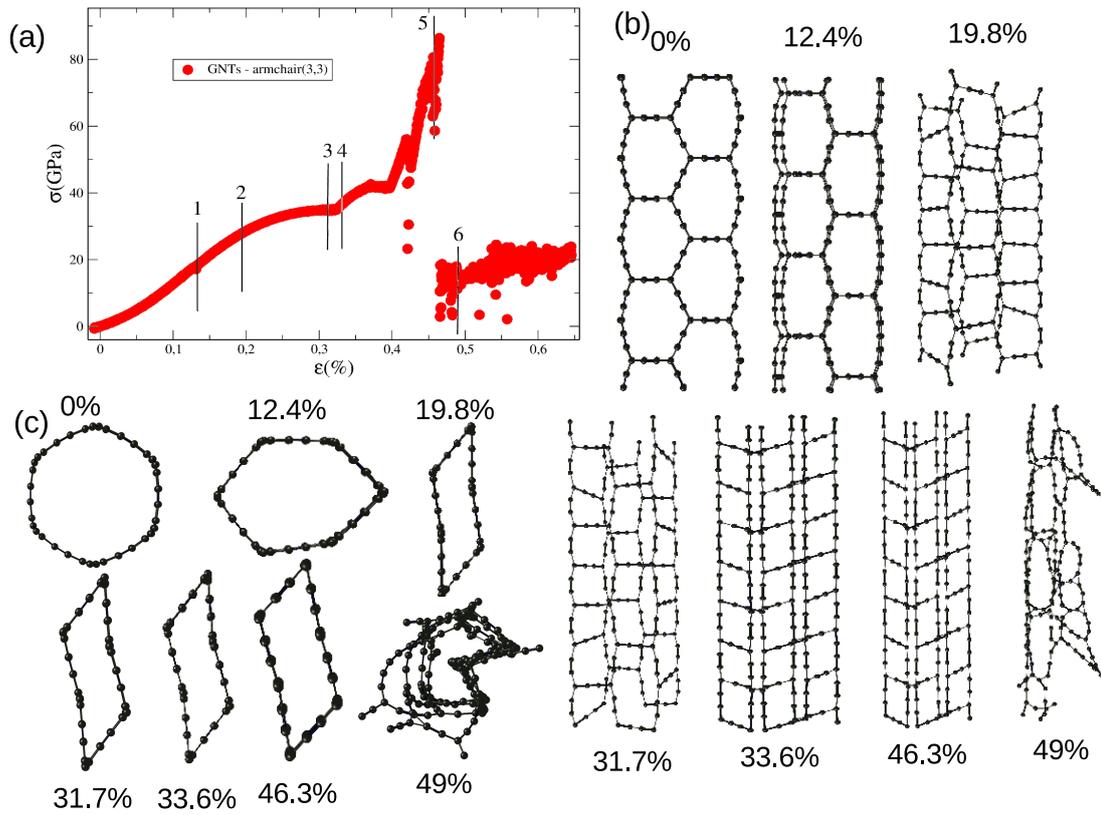


Fig. B.7: Evolução dinâmica estrutural do tundo  $Arm_\alpha$  (3,3), submetido a stress-strain

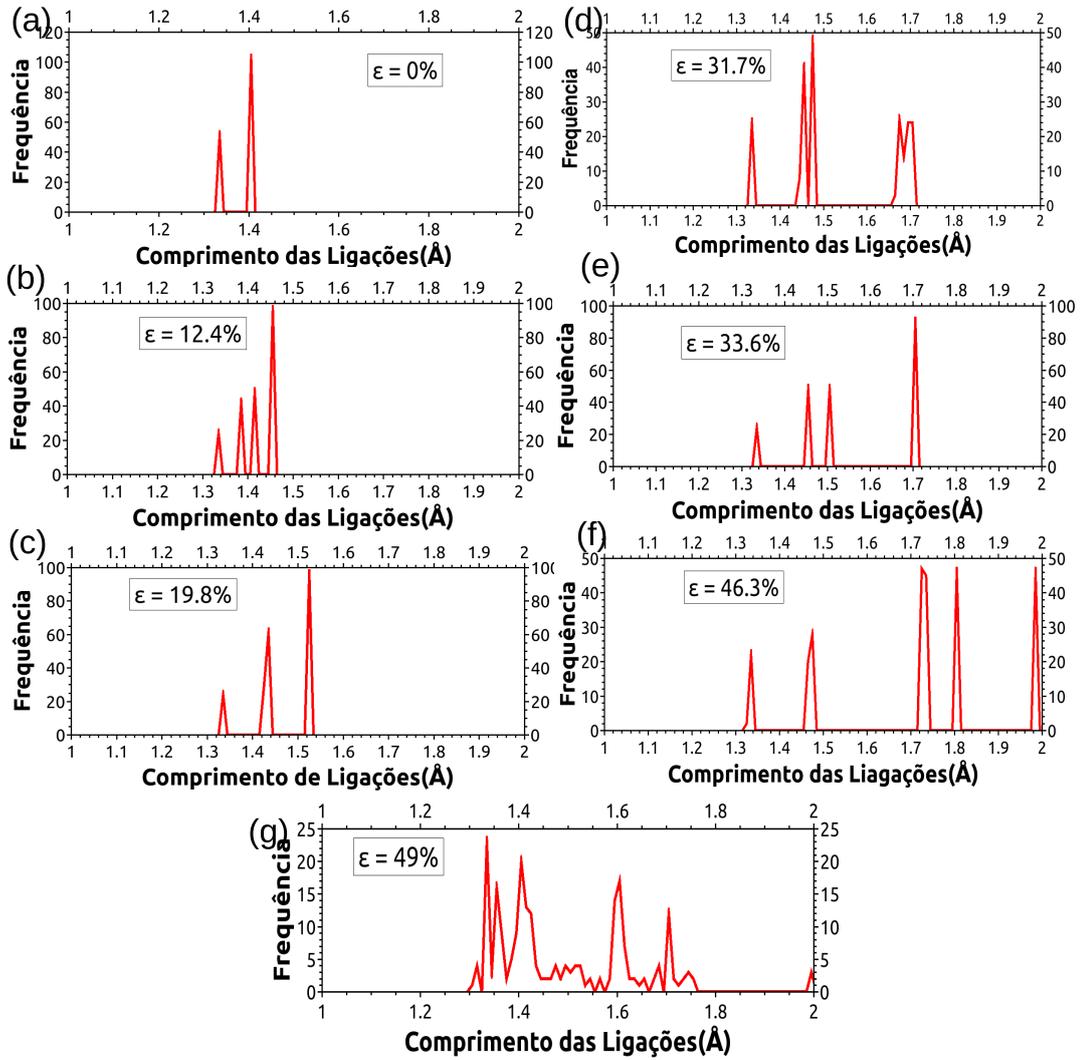


Fig. B.8: Histogramas, comparando as frequências de comprimentos de ligações para valores críticos do gráfico stress-straindo, tudo tipo  $Arm_{\alpha}$  (3,0)

# Referências Bibliográficas

- [1] Gaston Bachelard. *A formação do espírito científico*. Contra Ponto Editora LIDA., Rio de Janeiro, RJ - Brasil, primeira edition, 1968.
- [2] Stefanoski Stevce Kurakevych Oleksandr O. Strobel Kim, Duck Young and Timothy A. Synthesis of an open-framework allotrope of silicon. *Nature Publishing Group*, 14(6584):1476–1122, 1996.
- [3] Dan Liu, Jie Guan, Jingwei Jiang, and David Tománek. Unusually stable helical coil allotrope of phosphorus. *Nano Letters*, 16(12):7865–7869, 2016. PMID: 27960488.
- [4] Luiz Gustavo Pimenta Martins, Matheus J. S. Matos, Paulo T. C. and Andrade Nadia F. Paschoal, Alexandre R. and Freire, Acrísio L. Aguiar, Jing Kong, Bernardo R. A. Neves, Alan B. de Oliveira, Mário S.C. Mazzoni, Antonio G. Souza Filho, and Luiz Gustavo Cançado. Raman evidence for pressure-induced formation of diamondene. *Acta Mechanica*, 8(1), Jul 2017.
- [5] R. H. Telling, C. J. Pickard, M. C. Payne, and J. E. Field. Theoretical strength and cleavage of diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5160–5163, May 2000.
- [6] H. W. Kroto, S. C.; Curl R. F. Heath, J. R.; O’Brien, and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:83 – 88, 2012.
- [7] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 07 1991.
- [8] Timmermans Marina Y Tian Ying Nasibulin Albert G. Kauppinen Esko I. Kishimoto Shigeru Mizutani Takashi Ohno Yutaka Sun, Dong-ming. Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. *Nature Nanotechnology*, 156, Jan 2011.
- [9] Dong-ming Sun, Marina Timmermans, Ying Tian, Albert Nasibulin, Esko I Kauppinen, Shigeru Kishimoto, Takashi Mizutani, and Yutaka Ohno. Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. 6:156–61, 02 2011.

- [10] Acrísio Lins de Aguiar. *Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos a condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza-CE, 2012.
- [11] Zhuang Liu, Scott Tabakman, Kevin Welsher, and Hongjie Dai. Carbon nanotubes in biology and medicine: In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery. *Nano Research*, 2(2):85–120, Feb 2009.
- [12] Y. Li, Y. Bando, and D. Golberg. Quasi-aligned single-crystalline w18o49 nanotubes and nanowires. *Advanced Materials*, 15(15):1294–1296, 2003.
- [13] Ingrid Hammes. Bundles de nanotubos de carbono: Teoria e experimento. Master’s thesis, Universidade Federal Fluminense., Niterói - Brasil, RJ, 2011.
- [14] Kaori Hirahara Yoshiyuki Miyamoto Yoshinori Ando Lu-Chang Qin, Xinluo Zhao and Sumio Iijima. The smallest carbon nanotube. *Nature*, 480:50, 2000.
- [15] G. D. Li N. Wang, Z. K. Tang and J. S. Chen. Materials science: Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature*, 480:50–51, 2000.
- [16] S. Inoue T. Suzuki R. O. Jones X. Zhao, Y. Liu and Y. Ando. Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter. *Phys. Rev. Lett*, 92:125–502, 2004.
- [17] Weiwei Zhou, Lei Ding, Sungwoo Yang, and Jie Liu. Synthesis of high-density, large-diameter, and aligned single-walled carbon nanotubes by multiple-cycle growth methods. *ACS Nano*, 5(5):3849–3857, 2011. PMID: 21452858.
- [18] Junhao Zhang, Ju Li, Jie Cao, and Yitai Qian. Synthesis and characterization of larger diameter carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. *Materials Letters*, 62(12):1839 – 1842, 2008.
- [19] G. Dresselhaus R. Saito and M. S.Dresselhaus. *Physical Properties fo Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [20] R. H. Baughman, H. Eckhardt, and M. Kertesz. Structure property predictions for new planar forms of carbon layered phases containing sp<sup>2</sup> and sp atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 87(11):6687–6699, 1987.
- [21] Huaqing Huang, Wenhui Duan, and Zhirong Liu. The existence/absence of dirac cones in graphynes. *New Journal of Physics*, 15(2):023004, 2013.

- [22] Bog G. Kim and Hyoung Joon Choi. Graphyne: Hexagonal network of carbon with versatile dirac cones. *Phys. Rev. B*, 86:115435, Sep 2012.
- [23] Dresselhaus G. Eklund P.C. Dresselhaus, M.S. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, 1996.
- [24] Eduardo Costa Girão. *Electronic and transport properties of carbon nanostructures*. PhD thesis, Universidade Federal do Ceará, Curso de Pós-Graduação em Física, Fortaleza-CE, 2011.
- [25] Acrísio Lins de Aguiar. Estudo da interação da benzonitrila com nanoestruturas de carbono (grafeno, nanotubos e fulerenos). Master's thesis, Universidade Federal do Ceará., Ceará - Brasil, CE, 2008.
- [26] Rodney S. Ruoff and Ald C. Lorents. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *Molecular Physics Laboratory, SRI International*, 1995.
- [27] J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37:6991–7000, Apr 1988.
- [28] Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.
- [29] D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, 45:12592–12595, Jun 1992.
- [30] Min-Feng Yu, Bradley S. Files, Sivaram Arepalli, and Rodney S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5552–5555, Jun 2000.
- [31] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, and Rodney S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453):637–640, 2000.
- [32] K.G.S. Dilrukshi, M.A.N. Dewapriya, and U.G.A. Puswewala. Size dependency and potential field influence on deriving mechanical properties of carbon nanotubes using molecular dynamics. *Theoretical and Applied Mechanics Letters*, 5(4):167 – 172, 2015.

- [33] Sara Az'hari and Yousef Ghayeb. Effect of chirality, length and diameter of carbon nanotubes on the adsorption of 20 amino acids: a molecular dynamics simulation study. *Molecular Simulation*, 40(5):392–398, 2014.
- [34] Ehsan Mohammadpour, M.Z. Abdullah, and Mokhtar Awang. Predicting the young's modulus of single-walled carbon nanotubes using finite element modeling. 11:1653–1657, 09 2011.
- [35] José Valdemar Fernandes, Jorge M. Antunes, Nataliya A. Sakharova, and André F.G. Pereira. Numerical simulation of the mechanical behaviour of the multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Nano Research*, 47:106–119, 6 2017.
- [36] Oliver Eberhardt and Thomas Wallmersperger. Energy consistent modified molecular structural mechanics model for the determination of the elastic properties of single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 95(Complete):166–180, 2015.
- [37] HW Zhang, JB Wang, and X Guo. Predicting the elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(9):1929–1950, 2005.
- [38] Vali Parvaneh and Mahmoud Shariati. Effect of defects and loading on prediction of young's modulus of swcnts. *Acta Mechanica*, 216(1):281–289, Jan 2011.
- [39] Sumiaki Nagai Nobuo Narita, Shugo Suzuki, and Kenji Nakao. Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family. *Physical Review B*, 58(16), 1998.
- [40] Q. X. Pei Y. Y. Zhang and C. M. Wang. Mechanical properties of graphynes under tension: A molecular dynamics study. *Applie Physical Letters*, 101(081909), 2012.
- [41] S B Legoas D S Galvao V R Coluci, S F Braga and R H Baughman. New families of carbon nanotubes based on graphyne motifs. *Institute of Physic Publishing*, 15, 2004.
- [42] José Pedro Rino and Nelson Studart. Um potencial de intereção para o estudo de materiais e simulação por dinâmica molecular. *Química Nova*, 24:838 – 845, 12 2001.
- [43] C.Kittel. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, fifth edition, 1953.
- [44] Daan Frenkel and Berend Smit. Chapter 4 - molecular dynamics simulations. In Daan Frenkel, Berend , and Smit, editors, *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*, pages 63 – 107. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2002.

- [45] E.M. Lifshitz L.D. Landau. *Quantum Mechanics*. Oxford, 1976.
- [46] G. C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Phys. Rev. B*, 31:6184–6196, May 1985.
- [47] M. Ostilli. Cayley trees and bethe lattices: A concise analysis for mathematicians and physicists. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 391(12):3417 – 3423, 2012.
- [48] Kevin Crosby. *The Young’s Modulus of Single-Walled Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Department of Physics, Carthage College, Kenosha, WI, 2010.
- [49] Egor P. Popov. *Introdução a Mecânica dos Sólidos*. Edgar Blucher Ltda, segunda edição edition, 2000.
- [50] Grigoriy A. Andrienko. Chemcraft 7.6, 2017.
- [51] Ion Vasilief. Qtiplot - data analysis and scientific visualisation, 2017.
- [52] Elias Vlieg Gijs Schaftenaar and Gerrit Vriend. Molden 2.0: quantum chemistry meets proteins, 2017.
- [53] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD – Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
- [54] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42:9458–9471, Nov 1990.
- [55] M. M. Shokrieh and R. Rafiee. A review of the mechanical properties of isolated carbon nanotubes and carbon nanotube composites. *Mechanics of Composite Materials*, 46(2):155–172, Jul 2010.
- [56] S. K. Deb Nath and Sung-Gaun Kim. Study of the nanomechanics of cnts under tension by molecular dynamics simulation using different potentials. *ISRN Condensed Matter Physics*, 36(5):18, 2014.
- [57] Andre F. G. Pereira Jose V. Fernandes Nataliya A. Sakharova, Jorge M. Antunes. Developments in the evaluation of elastic properties of carbon nanotubes and their heterojunctions by numerical simulation. *AIMS Materials Science*, 4:706, 2017.

- [58] Mark Zapol Peng, Bei Locascio, Steven L. Schatz George C. Espinosa PeterLi, Shuyou Mielke, and Horacio D. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat Nano*, 3(5):626 – 631, 2008.
- [59] Fang Liu, Pingbing Ming, and Ju Li. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys. Rev. B*, 76:064120, Aug 2007.
- [60] H. Zhao and N. R. Aluru. Temperature and strain-rate dependent fracture strength of graphene. *Journal of Applied Physics*, 108(6), 9 2010.
- [61] M. A. N. Dewapriya and R. K. N. D Rajapakse. Molecular dynamics simulations and continuum modeling of temperature and strain rate dependent fracture strength of graphene with vacancy defects. *Journal of Applied Mechanics*, 81(8), 06 2014.
- [62] Rodney S. Ruoff, Dong Qian, and Wing Kam Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. *Comptes Rendus Physique*, 4(9):993 – 1008, 2003. Dossier: Carbon nanotubes: state of the art and applications.
- [63] Antonio Ferreira Avila and Guilherme Silveira Rachid Lacerda. Molecular mechanics applied to single-walled carbon nanotubes. *Materials Research*, 11:325 – 333, 09 2008.
- [64] J.M. Wernik and Shaker Meguid. *Atomistic-based continuum modeling of the nonlinear behavior of carbon nanotubes*, volume 212. 06 2010.
- [65] J.R. Xiao, Jeffrey Staniszewski, and John Gillespie Jr. Fracture and progressive failure of defective graphene sheets and carbon nanotubes. *Composite Structures*, 88:602–609, 05 2009.
- [66] T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff. Atomistic simulations of nanotube fracture. *Phys. Rev. B*, 65:235430, Jun 2002.
- [67] Obaidur Rahaman, Bohayra Mortazavi, Arezoo Dianat, Gianaurelio Cuniberti, and Timon Rabczuk. A structural insight into mechanical strength of graphene-like carbon and carbon nitride networks. *Nanotechnology*, 28(5):055707, 2017.
- [68] Jun-Hua Zhao, Ning Wei, Zheyong Fan, Jin-Wu Jiang, and Timon Rabczuk. The mechanical properties of three types of carbon allotropes. *Nanotechnology*, 24:095702, 02 2013.

- [69] Dong-Chun Yang, Ran Jia, Yu Wang, Chui-Peng Kong, Jian Wang, Yuchen Ma, Roberts I. Eglitis, and Hong-Xing Zhang. Novel carbon nanotubes rolled from 6,6,12-graphyne: Double dirac points in 1d material. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(27):14835–14844, 2017.
- [70] Yves Noel, Philippe D’arco, Raffaella Demichelis, Claudio M. Zicovich-Wilson, and Roberto Dovesi. On the use of symmetry in the ab initio quantum mechanical simulation of nanotubes and related materials. *Journal of Computational Chemistry*, 31(4):855–862, 2010.
- [71] Roberto Dovesi, Roberto Orlando, Alessandro Erba, Claudio M. Zicovich-Wilson, Bartolomeo Civalleri, Silvia Casassa, Lorenzo Maschio, Matteo Ferrabone, Marco De La Pierre, Philippe D’Arco, Yves Noël, Mauro Causà, Michel Rérat, and Bernard Kirtman. Crystal14: A program for the ab initio investigation of crystalline solids. *International Journal of Quantum Chemistry*, 114(19):1287–1317, 2014.
- [72] Jian A Zhang, Shunhongand Zhou, Qian Wang, Xiaoshuang Chen, Yoshiyuki Kawazoe, and Puru Jena. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *National Academy of Sciences*, 112:2372–2377, 02 2015.
- [73] S.W. Cranford. When is 6 less than 5? penta- to hexa-graphene transition. *Carbon*, 96(Supplement C):421 – 428, 2016.