

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

# **Estudo das propriedades mecânicas de nanotubos de Phagrafeno**

Teresina/2019

**Wjefferson Henrique da Silva Brandão**

Estudo das propriedades mecânicas de nanotubos de Phagrafeno

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física, pela Universidade Federal do Piauí, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

**Orientador:**

**Acrísio Lins de Aguiar**

**Co-orientador:**

**José Moreira de Sousa**

Teresina-PI

Fevereiro de 2019

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

B819e Brandão, Wjefferson Henrique da Silva..  
Estudo das propriedades mecânicas de nanotubos de phagrafeno / Wjefferson Henrique da Silva Brandão. –  
Teresina: 2019.  
72 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,  
Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física,  
2019.

Orientador: Prof. Dr. Acrísio Lins de Aguiar  
Co-orientador: Prof. Dr. José Moreira de Sousa

1. Propriedades Mecânicas - Phagrafeno. 2. Dinâmica  
Molecular. 3. Módulo de Young. I. Título.

CDD 531

Bibliotecária: Caryne Maria da Silva Gomes CRB3 - 1461

Dissertação de Mestrado sob o título “*Estudo das propriedades mecânicas de nanotubos de Phagrafeno*” defendido por Wjefferson Henrique da Silva Brandão em 27 de Fevereiro de 2019, em Teresina - Piauí, com banca examinadora constituída pelos professores:

---

Acrísio Lins de Aguiar (Orientador)  
Universidade Federal do Piauí - UFPI

---

José Moreira de Sousa (Co-orientador)  
Instituto Federal do Piauí - IFPI

---

Eduardo Costa Girão  
Universidade Federal do Piauí - UFPI

---

Douglas Soares Galvão  
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp



# Agradecimentos

- Primeiramente, agradeço a Jeová Deus, o Criador do universo, e reconheço a Sua demonstração de amor e misericórdia pela humanidade realizada por meio do sacrifício de Jesus Cristo, Seu filho (Ap. 4:11; Jo. 3:16).
- Agradeço à minha família, em especial minha esposa Jéssica, pelo carinho e companherismo.
- Agradeço aos meus amigos e companheiros da sala do mestrado, Hélio, João, Valber, Gustavo, Mariana e Claudevan. E também, aos amigos feitos durante o curso, Avelar, Fred, Maria e muitos outros espalhados pelo campus da UFPI.
- Ao meu orientador, Acrísio de Lins Aguiar, pela grande ajuda prestada na elaboração deste trabalho, bem como sua disponibilidade de tempo e energia. E, ao meu co-orientador José Moreira de Sousa pelo esclarecimento de dúvidas e sugestões na escrita desta dissertação.
- À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF-UFPI) pela excelência profissional prestada por todos os professores envolvidos, e pela oportunidade que tive de cursar o mestrado.
- Sou grato à Universidade Federal do Piauí pela formação acadêmica e à CAPES pelo apoio financeiro.

À todos esses, meus sinceros agradecimentos.

## Resumo

Os nanomateriais de carbono são mundialmente conhecidos por suas potenciais aplicações na indústria e tecnologia no desenvolvimento sustentado de novos dispositivos eletromecânicos. A disposição geométrica das ligações de carbono na rede do grafeno, por exemplo, revela diferentes características no transporte eletrônico em relação aos metais e semicondutores usuais. Desta forma, pesquisadores buscam compreender as propriedades Física desses nanomateriais. O nosso trabalho abrange estudos das propriedades mecânicas dos nanotubos de phagrafeno: propriedades energéticas, estruturais e elásticas. O phagrafeno, assim como o grafeno, é uma rede bidimensional, mas com carbonos arranjados em **pentágonos(p)**, **hexágonos(h)** e **heptágonos(a)**, daí o nome “**phagrafeno**”. Usando simulações com Dinâmica Molecular (MD) e cálculos de primeiros princípios via DFT (Density Functional Theory), observamos o caráter anisotrópico fortemente presente nos nanotubos de phagrafeno tanto com respeito a energia de formação (curvatura) quanto na aplicação de tensão uniaxial ao longo do comprimento desses nanotubos. Os nanotubos com quiralidade  $(n,0)$  se apresentam com maior estabilidade energética dos que os de quiralidade  $(0,n)$ . Analisamos o Módulo de Young (YM), por meio de curvas de stress-strain. Para nanotubos do tipo  $(0,n)$  obtivemos um valor do YM médio de 819.59 GPa, stress crítico médio ( $\sigma_C$ ) de 160.48 GPa e strain crítico médio ( $\varepsilon_C$ ) de 0.29, enquanto que nanotubos de quiralidade  $(n,0)$  mostram valores médios de 690.95 GPa para o YM, 114.11 GPa para o stress crítico médio, e 0.31 para o strain crítico médio. Observamos que os valores do YM para o phagrafeno mostram-se menores quando comparados aos nanotubos de carbono convencionais. Por fim, realizamos um estudo de tensão axial em temperaturas de 300K e 900K nos nanotubos de phagrafeno e verificamos a diminuição do YM e modificações substanciais nas propriedades mecânicas dos mesmos.

Palavras-chave: phagrafeno, propriedades mecânicas, MD, DFT, stress-strain, módulo de Young.

## Abstract

Carbon nanomaterials are known worldwide due to their potential applications in the industry and technology in the sustained development of new electromechanical devices. The geometry arrangement of carbon bonds in the graphene lattice, for example, reveals different characteristics in the electron transport as compared to the usual metals and semiconductors. Therefore, the scientific community spend much efforts to understand the physics properties of these nanomaterials. In this work, we study the mechanical properties of phagraphene nanotubes: their energy, structural and elastic properties. The phagraphene, similar to the graphene, is a two-dimensional lattice, but with carbons arranged in **p**entagons(**p**), **h**exagons(**h**) and **h**eptagones(**a**), as so called “**ph**agraphene”. Using Molecular Dynamics (MD) simulations and first principles calculations (Density Functional Theory), we observed the anisotropic character strongly present in the phagraphene nanotubes with respect to both formation energy (curvature) and uniaxial tension response along their length. Nanotubes with chirality  $(n,0)$  are observed to have greater energy stability than those of chirality  $(0,n)$  and even compared with planar structure. We obtained Young’s Modulus (YM) values by means of stress-strain curves analysis. For nanotubes of  $(0,n)$  type we obtained a YM average of 819.59 GPa, critical stress ( $\sigma_C$ ) of 160.48 GPa and critical strain ( $\varepsilon_C$ ) of 0.29, while chirality nanotubes  $(n,0)$  show mean values of 690.95 GPa for YM, 114.11 GPa for critical stress, and 0.31 for critical strain. The YM values for phagraphene are slightly lower when compared to conventional carbon nanotubes. Finally, we performed a axial tension study of phagraphene nanotubes with thermal bath of 300K and 900K and we verified the decrease of YM and substantial modifications in their mechanical properties.

Keywords: phagraphene, mechanical properties, MD, DFT, stress-strain, Young’s modulus.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>ii</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>v</b>
<b>Lista de Abreviaturas e Siglas</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos</b>	<b>4</b>
2.1 O carbono . . . . .	4
2.2 As formas tradicionais do carbono . . . . .	5
2.3 Outras Redes 2D de Carbono: Phagrafeno . . . . .	8
2.4 Estrutura atômica dos CNTs e PhaNTs . . . . .	9
2.4.1 Rede Atômica do CNT . . . . .	9
2.4.2 Rede Atômica do PhaNT . . . . .	12
2.5 Propriedades Elásticas de nanoestruturas de carbono . . . . .	14
<b>3 Metodologia</b>	<b>19</b>
3.1 Modelagem Clássica . . . . .	19
3.1.1 Potenciais REBO+LJ . . . . .	19
3.1.2 Dinâmica Molecular . . . . .	21
3.2 Modelagem em Primeiros Princípios: DFT . . . . .	23
3.2.1 O Problema de muitos corpos . . . . .	23
3.2.2 Os teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	24
3.2.3 O Formalismo de Kohn-Sham . . . . .	25
3.2.4 Aproximações do Funcional $E_{xc}[\rho]$ . . . . .	27
3.3 Detalhes técnicos . . . . .	27

---

<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>32</b>
4.1	Estabilidade Energética e Estrutural dos PhaNTs . . . . .	32
4.1.1	Rugosidade e Distribuição de Ligações . . . . .	32
4.1.2	Energia de Curvatura . . . . .	38
4.2	Propriedades Elásticas dos PhaCNTs em $T=0K$ . . . . .	41
4.2.1	Energia vs Strain . . . . .	41
4.2.2	Regime linear: Módulo de Young . . . . .	43
4.2.3	Stress vs Strain: Comportamento Crítico . . . . .	44
4.2.4	Influência do Raio de Corte no processo de ruptura . . . . .	54
4.3	Propriedades Elásticas dos PhaCNTs em $T>0K$ . . . . .	56
4.3.1	Energia vs Strain . . . . .	56
4.3.2	Stress vs Strain . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>60</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>62</b>
<b>A</b>	<b>Algoritmos de integração</b>	<b>62</b>
A.1	Velocity-Verlet . . . . .	62
A.2	Predictor-corrector . . . . .	63
<b>B</b>	<b>Aspectos Estruturais dos PhaCNTs</b>	<b>64</b>
B.1	Cálculo da rugosidade . . . . .	64
B.2	Distribuição Angular . . . . .	65
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>67</b>

# Lista de Figuras

2.1	Orbitais da hibridização para o átomo de carbono: $sp$ (a), $sp^2$ (b) e $sp^3$ (c). Figuras adaptadas de [14]. . . . .	4
2.2	MWCNTs descobertos por Iijima [6]: (a) nanotubo com cinco camadas e diâmetro de 6.7 nm; (b) parede dupla com 5.5 nm; (c) sete camadas com diâmetro de 6.5 nm. Modelos atômicos de um SWCNT (d) e um DWCNT (e). . . . .	6
2.3	Estrutura atômica do grafeno (a) e do grafite (b). A distância entre as camadas no grafite é de 0.335 nm. . . . .	7
2.4	Novos formas bidimensionais a base de carbono: (a) $\delta$ -grafino, (b) penta-grafeno, (c) grafenileno e (d) phagrafeno. Figuras adaptadas: (a) e (c) de [12], (b) de [15] e (d) de [13]. . . . .	9
2.5	Rede cristalina do grafeno e seus vetores de rede. Os átomos dentro da região sombreada formam a célula unitária do CNT. . . . .	10
2.6	Visão radial e lateral das quiralidade presentes no CNT: (a) zigzag (0,10), (b) armchair (5,5) e (c) quiral (3,6). . . . .	12
2.7	Estrutura molecular do Phagrafeno e seus vetores de rede. A célula primitiva contém 20 átomos. . . . .	13
2.8	Exemplos dos dois tipos de quiralidade zigzag presentes nos PhaNTs: (a) (0,6) e (b) (5,0). . . . .	14
2.9	(a) Corpo cilíndrico fixo em uma de suas extremidades e submetido a uma força ao longo do seu comprimento. (b) Típica curva de stress-strain, adaptada de [31]. . . . .	15
2.10	Curvas stress-strain obtidas experimentalmente. Diâmetros, em nm: 19 (*), 21 ( $\square$ ), 23 ( $\blacktriangleright, \diamond, \times$ ), 35 ( $\Delta$ ), 38 ( $\bigcirc$ ) e 39 ( $\nabla$ ). Gráfico extraído de [32]. . . . .	16

3.1	(a) Pares de potenciais de atração e repulsão, de acordo com as equações (3.3) e (3.4), respectivamente, para a ligação C-C. (b) Combinação dos pares de potenciais de atração e repulsão para ligações triplas (linha pontilhada), duplas (linha tracejada) e simples (linha sólida). (c) Potencial de Lennard-Jones em função da distância interatômica $r$ . Figuras (a) e (b) adaptadas de [52]. . . . .	20
3.2	Fluxograma do ciclo de autoconsistência. . . . .	27
3.3	Rampa de aquecimento e aplicação de strain em nanotubos de phagrafeno. . . . .	28
3.4	Ajuste linear num regime de 3% na curva de stress-strain. O coeficiente da reta fornece o valor do YM. . . . .	30
4.1	Visão frontal e longitudinal dos PhaNTs. Diâmetros: (a) 4.36 Å; (b) 5.29 Å; (c) 23.14 Å; (d) 23.37 Å. . . . .	33
4.2	Fator de rugosidade vs diâmetro para nanotubos de grafeno e phagrafeno, usando REBO+LJ e DFT. . . . .	34
4.3	Comprimento de ligações, em Å, encontrados nas membranas de phagrafeno ( $4\vec{a}_1+4\vec{a}_2$ ) e PhaNTs, otimizados com os dois métodos. . . . .	35
4.4	Distribuição de comprimento de ligação para membranas de grafeno e membranas de phagrafeno, usando MD e DFT. Os gráficos foram obtidos para diversos tamanhos $n \times m$ ( $n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ) de célula unitária para as membranas. As distribuições foram normalizadas e deslocadas para uma melhor visualização. . . . .	36
4.5	Distribuição de ligações para nanotubos convencionais e de phagrafeno, para ambos os métodos de simulações, com diâmetro pequeno, intermediário e grande. As distribuições foram normalizadas, e as retas pontilhadas representam os extremos de comprimento de ligações encontradas na membrana. . . . .	37
4.6	Energia vs número de átomos para membranas de grafeno e phagrafeno de vários tamanhos usando REBO+LJ (a) e DFT (b). Os pontos circulares (●) representam as membranas de grafeno, e os triangulares (▲) as membranas de phagrafeno. . . . .	38
4.7	Energia por átomo vs diâmetro para os CNTs (●) e PhaNTs (▲) com várias quiralidades. . . . .	39
4.8	Energia de curvatura pelo diâmetro para nanotubos convencionais e phagrafeno, usando MD (símbolos preenchidos, ● e ▲) e DFT (símbolos abertos, ○ e △). . . . .	40
4.9	Energia por átomo como função do strain para nanotubos submetidos a tensão uniaxial. (a) 3 e 5 células para PhaNTs (0,n) e (n,0), respectivamente; (b) 1 célula para PhaNTs e CNTs. . . . .	42

4.10	Módulo de Young para os CNTs e PhaNTs. Os dados para CNTs a partir de simulações MD (símbolos abertos) foram extraídos de Ribeiro <i>et al.</i> [73], onde os autores consideram um regime linear de até 4%. . . . .	43
4.11	Curvas de stress-strain para os PhaNTs e CNTs, usando MD (a) e DFT (b). . . . .	44
4.12	Resultados de $\sigma_C$ e $\varepsilon_C$ para os PhaCNTs em T=0K. Valores para CNTs com MD (símbolos abertos) foram extraídos de [73]. . . . .	45
4.13	Estados dos PhaNTs em alguns pontos de strain sob tensão longitudinal com MD. Nanotubos (0,19) e (16,0) para (a) e (b), respectivamente. . . . .	47
4.14	Configuração estrutural dos CNTs submetidos a stress-strain, via DFT. Os nanotubos (a) e (b) são (21,0) e (13,13), respectivamente. . . . .	48
4.15	Disposição estrutural dos PhaNTs (0,8) e (6,0) em (a) e (b), respectivamente, com aplicação de tensão longitudinal. . . . .	50
4.16	(a) Ligações que foram analisadas presentes nos PhaNTs e (b) evolução do comprimento de ligações analisados, submetidos a cálculos com DFT. . . . .	51
4.17	Comparativo entre as curvas de stress-strain para o nanotubo (0,3), incluindo os diferentes raios de corte. . . . .	54
4.18	Fraturas obtidas no PhaNT (0,3) usando os três procedimentos com REBO+LJ para o Caso 1 (a), Caso 2 (b), Caso 3 (c) e com DFT (d). . . . .	55
4.19	Energia total por átomo em função do strain para PhaNTs, com temperaturas de (a) 300 K e (b) 900 K. . . . .	56
4.20	Stress aplicado aos PhaNTs em função do strain, em T igual a 300 K (a) e a 900 K (b). . . . .	57
4.21	Ligações fraturadas e reconstruídas nas estruturas dos PhaNTs (0,19) e (16,0) submetidos a strain com temperatura de 300 K (a) e 900 K (b). . . . .	59
B.1	Esquema geométrico dos parâmetros para o cálculo da rugosidade. Eixo z saindo do plano. . . . .	65
B.2	Distribuição de ângulos entre ligações C-C para o grafeno e membranas de phagrafeno. . . . .	66
B.3	Distribuições de ângulos em CNTs e PhaNTs, para simulações com MD e DFT. . . . .	66



# Lista de Tabelas

2.1	Valores teóricos e experimentais conhecidos do YM (Y), stress crítico ( $\sigma_C$ ) e strain crítico ( $\varepsilon_C$ ) para alguns materiais. Os valores em <b>negrito</b> são experimentais. O sobrescrito <sup>m</sup> refere-se a membrana. . . . .	17
2.2	Influência da temperatura e dependência da quiralidade nas propriedades elásticas de CNTs. Dados obtidos de [47]. . . . .	18
2.3	Grandezas elásticas ( $YM$ , $\sigma_C$ e $\varepsilon_C$ ) para as direções $x$ e $y$ (de acordo com a Figura 2.7), obtidas teoricamente, para membranas de phagrafeno em diferentes temperaturas. Para Sun <i>et al.</i> YM é o valor médio das duas direções. . . . .	18
3.1	Parâmetros estruturais dos PhaNTs submetidos a tensão uniaxial, simulados com MD, em T=0 K. Os nanotubos escolhidos para T>0 K, foram (0,3), (0,8), (3,0) e (6,0). . . . .	29
3.2	Parâmetros estruturais dos nanotubos, simulados com DFT, submetidos a tensão uniaxial. . . . .	30
4.1	Média da energia por átomo, em eV, para membranas de grafeno e phagrafeno. . . . .	39
4.2	Comparação entre os valores de YM, $\sigma_C$ e $\varepsilon_C$ , com DFT, obtidos na literatura e o atual trabalho para CNTs. . . . .	52
4.3	Dados das grandezas elásticas obtidos via DFT para os PhaNTs. . . . .	53
4.4	Medidas do diâmetro, comprimento ( $L_0$ ), módulo de Young ( $YM$ ), strain crítico ( $\varepsilon_C$ ) e stress crítico ( $\sigma_C$ ) para os PhaNTs usando potenciais REBO+LJ. . . . .	53
4.5	Efeito de temperatura nas grandezas elásticas dos PhaNTs, através de dinâmica molecular. . . . .	58

# Lista de Abreviaturas e Siglas

**AFM** Atomic Force Microscope

**BO** Bohr-Oppenheimer

**CNT** Carbon Nanotube

**CVD** Chemical Vapour Deposition

**DFT** Density Functional Theory

**D(M)(S)WCNTs** Double(Multi)(Single)-Walled Carbon Nanotubes

**GGA-PBE** Generalized Gradient Approximation by J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof

**HK** Hohenberg-Kohn

**HRTEM** High-Resolution Transmission Electron Microscopy

**KS** Kohn-Sham

**LJ** Lennard-Jones

**LDA** Local Density Approximation

**MD** Molecular Dynamics

**PhaNTs** Phagraphene Nanotubes

**REBO** Reactive Empirical Bond Order

**SIESTA** Spanish Initiative for Eletronic Simulations with Thousands of Atoms

**STM** Scanning Tunneling Microscope

**YM** Young Modulus

# 1 Introdução

O surgimento das nanoestruturas de carbono revolucionaram a ciência dos materiais, e apresentaram ao mundo a nanociência, uma vasta área do conhecimento responsável por investigar e tentar compreender a matéria em escala nanométrica, ou seja, com dimensões do nanômetro<sup>1</sup>. Por sua vez, a nanotecnologia é a aplicação desse conhecimento no desenvolvimento de dispositivos funcionais ao cotidiano [1]. Apesar do termo “nanotecnologia” ter aparecido anos mais tarde (1974), o nascimento da nanotecnologia se deve ao físico Richard Feynman<sup>2</sup> que em 1959, na Sociedade Americana de Física, ministrou uma palestra sob o título “Há muito espaço lá embaixo” (título original em [2]) e chamou atenção para a possibilidade de manipular individualmente os átomos para a produção de novos materiais [3]. A sua intuição futurista lhe rendeu o título de “pai da nanotecnologia”.

O sonho de Feynman começou a se tornar realidade quando pesquisadores do laboratório da IBM em Zurique, Suíça, construíram o microscópio de varredura por tunelamento (STM), um equipamento capaz de “enxergar” átomos e movê-los de forma ordenada na superfície de outro material [4]. A chegada de novos equipamentos, como o microscópio de força atômica (AFM), e outras técnicas, como a litografia, viabilizaram maiores estudos a cerca do mundo atômico nunca visto antes.

Enquanto a nanociência concentra-se na teoria de ideias sobre o mundo nanométrico, a nanotecnologia concentra-se na aplicação desses conhecimentos. O campo de aplicação da nanotecnologia é vasto, inclui as ciências mais fundamentais, como física, química, biologia, engenharia, medicina, até as mais modernas, como ciência dos materiais, robótica entre outras. As áreas da nanotecnologia dividem-se comumente em: nanoeletrônica, nanobiotecnologia e nanomateriais [3]. Por exemplo, em nanoeletrônica são criados processadores cada vez mais velozes, menores, e ainda dispositivos com maior capacidade para armazenamento de dados. A nanobiotecnologia apresenta medicamentos farmacêuticos que atuam em pontos específicos do corpo por meio de nanoestruturas. O uso dos nanomateriais na construção de naves mais leves na exploração espacial também já é realidade [1].

No final do século XX as estruturas de carbono de dimensões nanométricas abriram novos hori-

---

<sup>1</sup>Um bilionésimo do metro (nm), ou  $10^{-9}$ m.

<sup>2</sup>Físico norte-americano, Richard Philips Feynman ganhou o Prêmio Nobel de 1965 por trabalhos na área da física quântica.

zontes para o entendimento do comportamento das propriedades da matéria. A diversidade de alótropos do carbono é uma decorrência das possibilidades de combinações desse elemento. Antes de 1985, os cientistas só conheciam três alótropos: o diamante, o grafite e as formas amórficas do carbono, tais como o carvão e a fuligem. Mas com o desenvolvimento de equipamentos e técnicas laboratoriais, novos alótropos foram surgindo e trazendo perspectivas otimistas às pesquisas modernas. A descoberta do fulereno, em 1985, marca a era da síntese de alótropos de carbono [5]. Essa nanoestrutura, na forma de icosaedro truncado, possibilitou a existência de “gaiola” estável em escala nanométrica capaz de prender até átomos no seu interior. Os cientistas (liderados por H. W. Kroto) envolvidos na descoberta do fulereno, em 1985, foram agraciados com o Nobel de Química em 1996. Em seguida, um trabalho publicado em 1991 [6] mostrou mais uma nanoestrutura de carbono produzida em laboratório, o Nanotubo de Carbono (CNT). O impressionante arranjo hexagonal dos átomos de carbono em forma cilíndrica nos CNTs ocasiona propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas especiais e mexe com a imaginação de cientistas ao redor do mundo. Para muitos pesquisadores, são várias aplicações que os CNTs se apresentam [7]. A família dos materiais de carbono cresceu com a síntese do Grafeno em 2004 [8]. Físicos conseguiram isolar camadas simples de grafite e estudaram suas propriedades eletrônicas. Com átomos arranjados hexagonalmente de hibridização  $sp^2$ , o grafeno é uma rede 2D fundamental no entendimento de novos materiais lamelares [9] como  $WSe_2$ ,  $MoS_2$ ,  $MoTe_2$ , h-BN, etc. É o mais representativo dos materiais de carbono, sendo o primeiro estudo de muitos pesquisadores da área. A alta mobilidade eletrônica, flexibilidade, rigidez e excelente condutividade térmica são fatores de destaque na rede do grafeno [10].

Ao longo dos anos, químicos, físicos, cientistas dos materiais e engenheiros continuam realizando pesquisas fundamentais a respeito das aplicações dos alótropos do carbono na nanoeletrônica, sensores, nanocompósitos, baterias e supercapacitores. A Física Computacional vêm desempenhando um importante papel nesse meio científico, pois pode viabilizar os procedimentos que serão considerados *a priori* pelos físicos experimentais. Os métodos computacionais mais utilizados na área da Física Computacional são: a Dinâmica Molecular, o DFT e o *tight binding* [11]. Esses métodos são as principais ferramentas no estudo das propriedades físico-químicas dos materiais. Desta forma, novas formas bidimensionais e unidimensionais de carbono têm sido identificadas computacionalmente, como o grafino, cadeias de carbono 1D, grafenileno, penta-grafeno e o phagrafeno, aumentando cada vez mais a família de compostos carbonosos [12].

O nosso trabalho concentra-se em estudar as propriedades estruturais, energéticas e elásticas de nanotubos confeccionados a partir do **phagrafeno** [13], comparativamente aos CNTs, usando simulações computacionais em dinâmica molecular e DFT. O phagrafeno é uma forma planar de carbono, com hibridização  $sp^2$ , e possui em sua estrutura anéis de carbono arranjados em pentágonos, hexá-

gonos e heptágonos, semelhantemente aos conhecidos defeitos de Stone-Wales frequentemente encontrados durante a síntese do grafeno. Em termos eletrônicos, os elétrons no phagrafeno têm altos valores para velocidade de Fermi e também é previsto possuir uma deformação no cone de Dirac na primeira zona de Brillouin (ZB). Estruturalmente, esse material é energeticamente estável, até mais do que o grafeno, o que nos leva a investigar suas propriedades mecânicas. Portanto, avaliaremos os resultados obtidos na literatura para o phagrafeno e os CNTs em comparação aos resultados atuais como forma de validação dos métodos computacionais usados neste trabalho.

Apresentamos essa dissertação em 6 partes. Primeiramente esta Introdução, depois Fundamentos, Metodologia, Resultados, Discussão, e finalmente Conclusão. Na segunda parte, **Fundamentos**, apresentaremos o elemento carbono, bem como seus alótropos mais representativos. Ainda retrataremos os conceitos sobre a estrutura atômica dos nanotubos de carbono e de phagrapheno, e também vamos destacar as propriedades mecânicas dos materiais de carbono existentes na literatura. Na **Metodologia** abordaremos, de forma sucinta, os métodos computacionais usados em nosso trabalho, e os detalhes técnicos na execução das simulações computacionais. Na quarta parte do nosso trabalho, **Resultados e Discussão**, mostraremos os principais resultados obtidos durante a elaboração deste trabalho e discutiremos as interessantes propriedades mecânicas dos nanotubos convencionais comparativamente às obtidas para os nanotubos de phagrafeno. Finalmente na **Conclusão**, analisaremos os pontos relevantes do nosso trabalho e daremos futuras perspectivas.

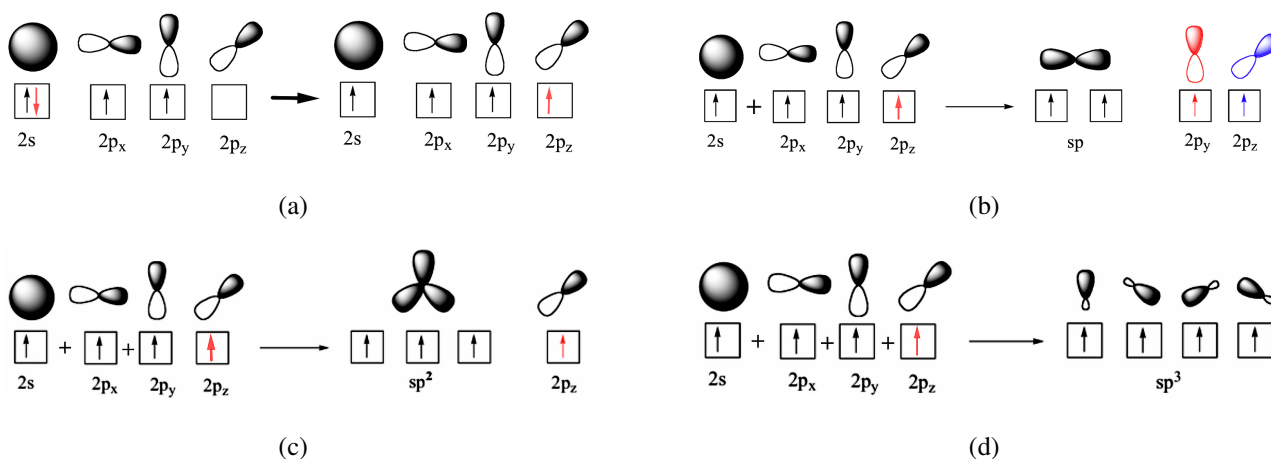
## 2 Fundamentos

### 2.1 O carbono

O carbono tem distribuição eletrônica  $1s^2, 2s^2$  e  $2p^2$ . Os dois elétrons na primeira camada são mais internos, e são conhecidos como “elétrons de caroço”. Os elétrons mais externos ao átomo e pertencentes a segunda camada são chamados de “elétrons de valência” e são efetivamente os responsáveis pela maioria dos efeitos de interações com átomos vizinhos, e propriedades eletrônicas e físico-químicas.

Quando o átomo de carbono recebe energia do meio externo, o elétron do orbital  $2s$  pode saltar para o orbital  $2p$  (Figura 2.1a), ficando quatro orbitais desemparelhados (um orbital  $s$  e três orbitais  $p$ ).

Figura 2.1: Orbitais da hibridização para o átomo de carbono:  $sp$  (a),  $sp^2$  (b) e  $sp^3$  (c). Figuras adaptadas de [14].



A mistura dos orbitais (mistura das funções de ondas)  $s$  e  $p$  dá origem aos três tipos de hibridizações para o carbono:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Para hibridização  $sp$  existe a formação de dois orbitais híbridos, ou seja, misturados (orbitais  $sp$ ) e dois orbitais puros (orbitais  $p$ ). Os dois orbitais híbridos formados da combinação  $2s + 2p_x$  têm um ângulo de  $180^\circ$  entre si, e estão direcionados ao longo do eixo  $x$  (Figura 2.1b). Esse orbital está presente, por exemplo, na estrutura molecular do acetileno ( $C_2H_2$ ) e

das cadeias lineares de carbono ( $C_n$ ) com duas ligações  $\sigma$  (uma da união de  $sp + sp$  dos dois carbonos e outra da junção do orbital  $sp$  do carbono com o orbital  $s$  do hidrogênio) e ainda duas ligações  $\pi$  ( $H-C\equiv C-H$ ).

Na hibridização  $sp^2$  ocorre uma mistura de três orbitais ( $2s + 2p_x + 2p_y$ , por exemplo), restando somente um orbital puro ( $2p_z$ ). Os orbitais formados são trigonalmente direcionados, com ângulos de  $120^\circ$  entre eles no plano (Figura 2.1c). São característicos em moléculas como o etileno ( $C_2H_4$ ), grafite, fulereno, nanotubos, grafeno e o phagrafeno. No grafeno, por exemplo, os carbonos fazem três ligações  $\sigma$ , devido a sobreposição dos orbitais  $sp^2$ , e uma ligação fraca do tipo  $\pi$  fora do plano produzida pela junção lateral dos orbitais  $2p_z$ .

Na hibridização  $sp^3$  quatro orbitais híbridos resultam da mistura de  $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$ , e tem geometria tetragonal (Figura 2.1d). O metano ( $CH_4$ ) e o diamante são estruturas em que a hibridização  $sp^3$  estão presentes. Essa hibridização produz ligações C-C do tipo  $\sigma$  extremamente duras, como é no caso do diamante. Mesmo materiais 2D à base de carbono, como por exemplo o pentagrafeno, também apresentam hibridização  $sp^3$  [15]. Neste caso, a folha possui “espessura” devido à presença de carbono fora do plano.

## 2.2 As formas tradicionais do carbono

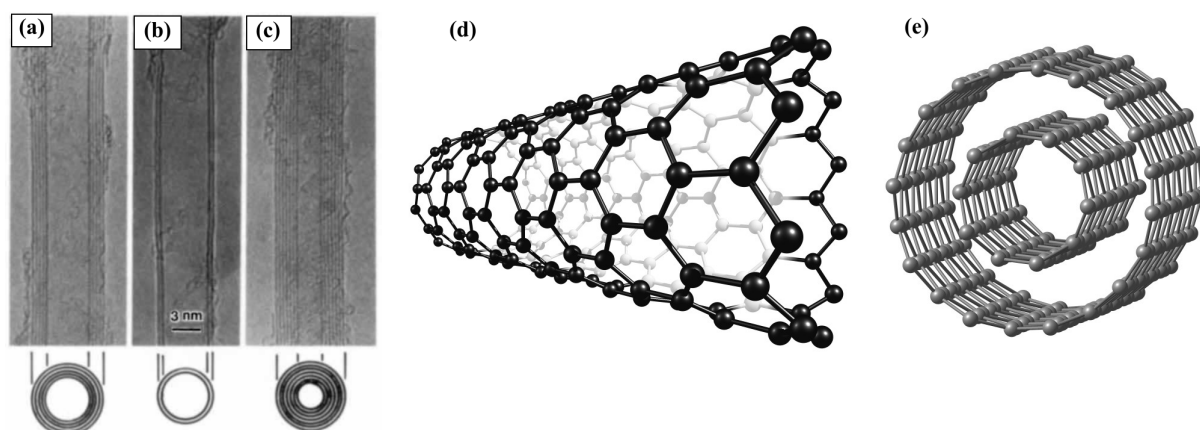
A variedade de formas alotrópicas do carbono é consequência dos tipos de hibridização desse elemento químico, como discutido anteriormente. A quantidade e a natureza das ligações C-C são determinantes na geometria e nas propriedades físico-químicas dos seus alotrópos. Os alotrópos do carbono mais estudados são: grafite, diamante, fulereno, grafeno e nanotubo de carbono. Abordaremos brevemente aqui alguns desses alotrópos.

Também conhecido como “buckminsterfullerene”, ou simplesmente “buckyballs”, em homenagem ao arquiteto R. Buckminster Fuller que popularizou a cúpula geodésica, o **fulereno** foi descoberto em 1985 por Harold W. Kroto, da *University of Sussex* do Reino Unido, junto com James R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley, pesquisadores da *Rice University* dos Estados Unidos [5]. Foi o primeiro alotropo do carbono descoberto além do grafite e diamante. No fulereno, que possui estrutura fechada (semelhante a uma bola de futebol), o comprimento de ligação é  $\sim 1.46 \text{ \AA}$  na aresta que liga um pentágono e um hexágono, e  $\sim 1.40 \text{ \AA}$  na aresta entre dois hexágonos. O diâmetro da estrutura é de  $7.09 \text{ \AA}$ , quando considerado os átomos de carbono pontuais [16]. É interessante observar que a presença de pentágonos unindo anéis aromáticos de carbono favorece a curvatura do fulereno.

Entre as famosas estruturas de carbono está também o **Nanotubo de Carbono**, visto pela ciência como um material revolucionário. O trabalho de Iijima em 1991 [6] é o marco inicial do crescimento

das pesquisas neste material. Iijima, numa experiência semelhante a descoberta do fulereno, usou descarga em arco elétrico e notou a formação de fibras de carbono de estrutura cilíndrica fechada nas extremidades, com diâmetro da ordem de nanômetro e comprimento da ordem do micrômetro. As estruturas descobertas eram tubulares de múltiplas paredes (MWCNTs) e concêntricas, confirmadas com HRTEM (Figura 2.2a-c). Os SWCNTs (Figura 2.2d) só foram sintetizados anos mais tarde, independentemente, pelo grupo de Iijima [17] e pelo grupo de Bethune [18].

Figura 2.2: MWCNTs descobertos por Iijima [6]: (a) nanotubo com cinco camadas e diâmetro de 6.7 nm; (b) parede dupla com 5.5 nm; (c) sete camadas com diâmetro de 6.5 nm. Modelos atômicos de um SWCNT (d) e um DWCNT (e).



Os métodos de produção dos CNTs são amplos, tais como evaporação de arco de grafite, ablação por laser e CVD [19]. O incrível arranjo dos átomos de carbono nos CNTs oferece um aglomerado de propriedades [20]: a ligação C-C do tipo  $sp^2$  permite que os CNTs tenham resistência mecânica elevada ao serem esticados na direção de comprimento; a condutividade térmica é ainda maior nos CNTs do que no diamante; possuem características metálicas ou semicondutoras; a cavidade oca pode servir como nanocontainers para crescimento e armazenamento de outros materiais.

Dentre as várias aplicações dos CNTs podemos citar [7, 20]:

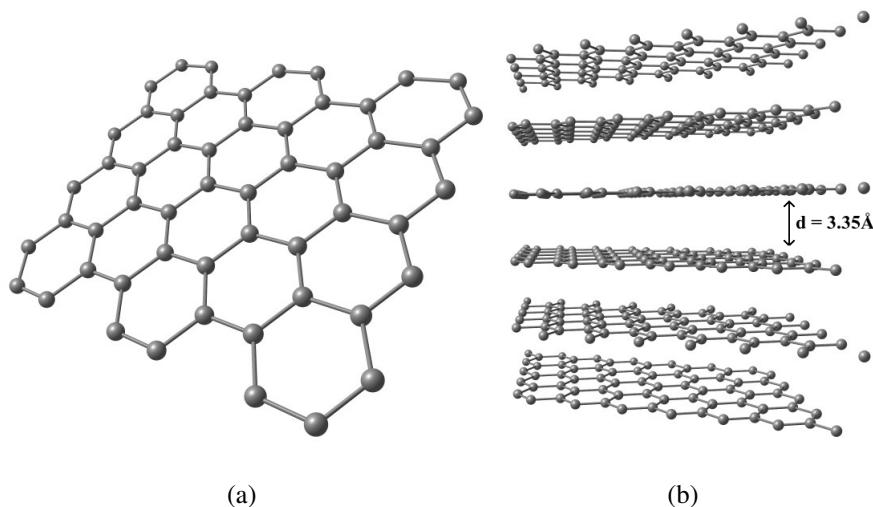
- Pó de CNT misturado com polímeros pode aumentar a rigidez, resistência e dureza no suporte de grandes tensões.
- Revestimento de tinta contendo MWCNT pode reduzir a incrustação de barcos causado por algas e cracas.
- Possível substituição de cobre (Cu) por CNT em interconexões microeletrônicas devido à sua baixa dispersão, alta capacidade de retificar corrente e resistência à eletromigração.
- A inclusão de MWCNT em baterias de lítio aumenta o ciclo de vida das baterias proporcionando maior conectividade elétrica e integridade mecânica.



- Processos envolvendo purificação e descontaminação da água têm sido bastante estudados e mostram boa eficiência.

O **grafeno** é atualmente, sem dúvida, um dos materiais mais estudados no mundo. O seu vasto potencial de aplicações o torna um dos mais populares na ciência. É um dos mais novos materiais isolados experimentalmente, onde cientistas da Universidade de Manchester, em 2004, separaram o grafeno do grafite por várias etapas de esfoliação mecânica (técnica conhecida como *peeling*) através de uma fita adesiva [8]. Os responsáveis pelos inovadores experimentos de transporte eletrônico nestas membranas de grafeno, A. Geim e K. Novoselov foram agraciados com o prêmio Nobel de Física em 2010. A estrutura cristalina do grafeno é composta de átomos de carbono, de hibridização  $sp^2$ , dispostos hexagonalmente em uma rede bidimensional com espessura de um átomo de carbono, como visualizada na Figura 2.3a. Cada átomo de carbono possui um comprimento de ligação de  $1.42\text{\AA}$  com seu vizinho mais próximo. O grafeno está presente na estrutura do grafite, como um conjunto de membranas empilhadas paralelamente entre si (Figura 2.3b), separadas a uma distância de  $3.35\text{\AA}$ , interagindo por fracas forças de van der Waals.

Figura 2.3: Estrutura atômica do grafeno (a) e do grafite (b). A distância entre as camadas no grafite é de  $0.335\text{ nm}$ .



Entre os métodos de síntese do grafeno destacam-se a esfoliação mecânica, a esfoliação química por oxidação e CVD [10]. O grafeno é considerado o material mais fino e mais resistente do mundo. Tem altas condutividades térmica e elétrica, é impermeável, possui excelente transparência, elevada área superficial e é bastante flexível [21].

As propriedades do grafeno são potencialmente úteis em muitas aplicações:

- Cientistas do Reino Unido misturaram o grafeno com concreto e observaram um aumento na resistência a compressão e flexibilidade, além da surpreendente redução a permeabilidade à água [22].

- Telas de grafeno foram produzidas por professores da Universidade de Cambridge, onde esses protótipos servem de base para telas dobráveis de futuros aparelhos eletrônicos [23].
- Elástico tradicional mesclado com grafeno produz sensor eletromecânico que pode monitorar saúde de bebês. O método promissor é eficaz e barato [24].
- Pesquisadores observaram a taxa de resposta de um detector óptico à base de grafeno na faixa de 100 femtossegundos - cerca de 100 de vezes mais rápido do que os materiais atuais [25]. Esse estudo sugere ainda um possível aumento na velocidade da internet em até 100 vezes!

## 2.3 Outras Redes 2D de Carbono: Phagrafeno

O avanço da física teórica e computacional favoreceu a descoberta de novos materiais e vem facilitando o estudo das propriedades dessas estruturas. A família dos materiais compostos por carbono nos últimos anos tem evoluído muito teoricamente. Novas estruturas de carbono bidimensionais surgiram recentemente, com características comparáveis ao grafeno, pois proporcionam alternativas em explorar suas propriedades e aplicações. A Figura 2.4 apresenta alguns dos novos materiais propostos como grafino (Figura 2.4a), pentagrafeno (Figura 2.4b), grafenileno (Figura 2.4c) e phagrafeno (Figura 2.4d). Um recente trabalho [12] destaca as propriedades, as sínteses e as míriades de aplicações de novos materiais, como **grafidino**, **grafono** e **grafano**<sup>1</sup>.

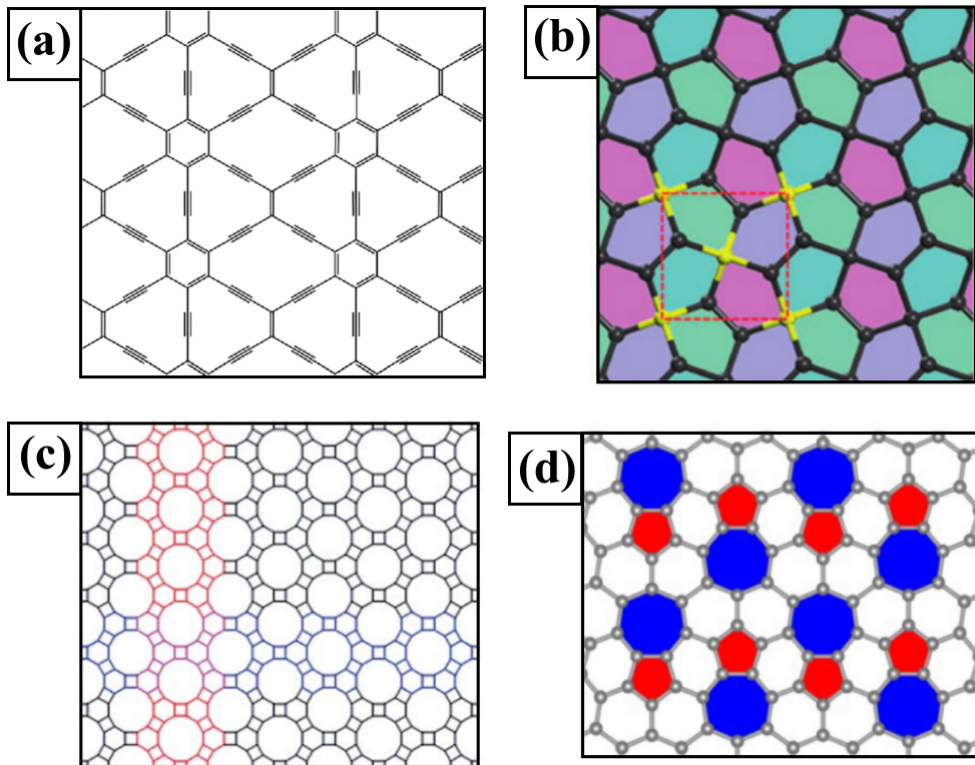
O nosso atual trabalho tem como objetivo estudar os nanotubos de phagrafeno, obtidos a partir da membrana da Figura 2.4d, comparativamente aos nanotubos convencionais. O phagrafeno possui anéis **pentagonais**, **hexagonais** e **heptagonais** de carbono, daí o nome “**phagrafeno**”. Essa estrutura planar, de hibridização  $sp^2$ , foi proposto teoricamente por Wang *et al.* [13], em 2015. Wang destaca o phagrafeno como energeticamente comparável ao grafeno, com energia média de  $-9.03$  eV/átomo, ligeiramente maior do que a energia média do grafeno que é de  $-9.23$  eV/átomo. Formas estruturais não-planares de phagrafeno com menores energias do que a forma planar também foram sugeridas por Podlivaev *et al.* [26]. O phagrafeno, segundo Wang *et al.*, é dinamicamente estável em temperatura ambiente (300K). Openov *et al.* [27] observaram a formação de defeitos semelhantes aos de Stone-Wales quando as membranas de phagrafeno atingem temperaturas entre 3500-4000K.

A condutividade térmica da membrana de phagrafeno, de acordo com Pereira *et al.* [28], é de  $218 \pm 20$   $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  e  $285 \pm 29$   $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  ao longo de direções ortogonais da membrana. O phagrafeno

---

<sup>1</sup>O grafidino é um variante do grafino e possui em sua estrutura duas ligações acetilênicas em cada célula unitária. O grafono (grafano) é uma camada de grafeno com 50%(100%) de hidrogenização, em(nos) um(dois) lado(s) da membrana, e estequiometria  $\text{C}_2\text{H}$ .

Figura 2.4: Novas formas bidimensionais a base de carbono: (a)  $\delta$ -grafeno, (b) penta-grafeno, (c) grafenileno e (d) phagrafeno. Figuras adaptadas: (a) e (c) de [12], (b) de [15] e (d) de [13].



é indentificado como a primeira monocamada gráfica com cone de Dirac modificável por deformação física [29]. As velocidades de Fermi no phagrafeno chegam até  $6.48 \times 10^5 \text{ m/s}$ , na direção  $k_x$  da sua rede recíproca [13].

## 2.4 Estrutura atômica dos CNTs e PhaNTs

Abordaremos nesta seção as propriedades estruturais dos nanotubos de carbono (CNTs) e dos nanotubos de Phagrafeno (PhaNTs).

### 2.4.1 Rede Atômica do CNT

A rede bidimensional do grafeno tem uma estrutura hexagonal, semelhante ao favo de mel, onde cada átomo de carbono ocupa um vértice do hexágono (Figura 2.5). Por meio dos vetores de rede pode-se construir o grafeno, eles são escritos como:

$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \text{ e } \mathbf{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad (2.1)$$

com  $a = \sqrt{3}a_{C-C}$ , e  $a_{C-C}$  distância C-C e vale  $1.42 \text{ \AA}$ . O ângulo  $\beta$  entre os vetores de rede é de  $60^\circ$ . A célula do CNT é delimitada por dois vetores perpendiculares,  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{T}$ , nomeados de vetor quiral e

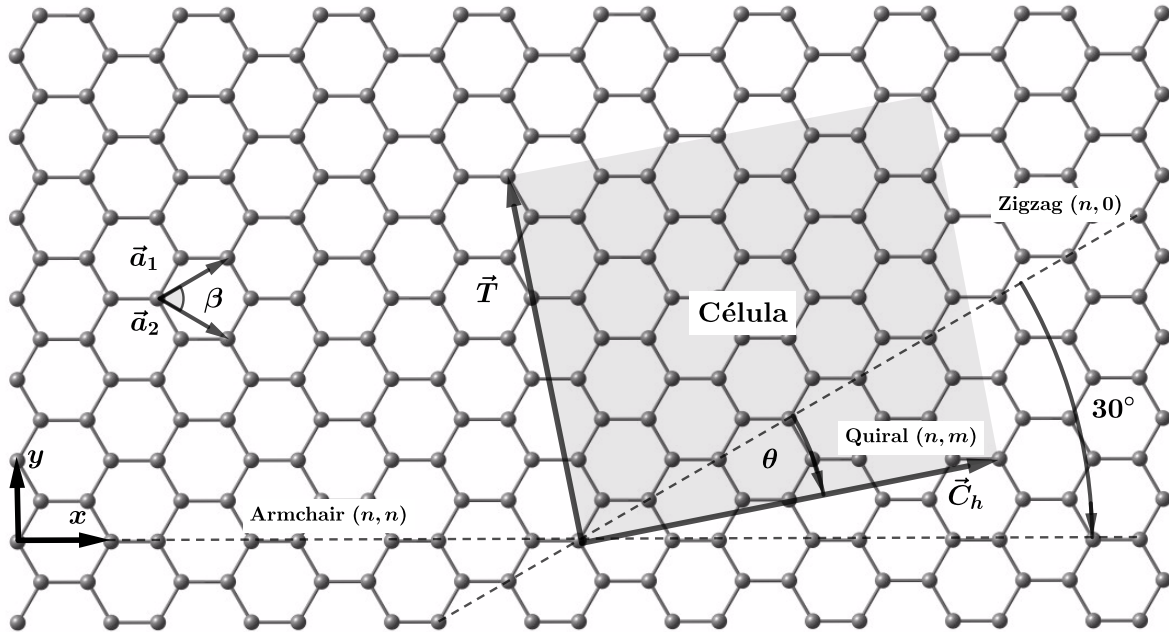
vetor translacional, respectivamente. O vetor quiral que percorre a rede é definido como

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.2)$$

onde  $n$  e  $m$  são inteiros e determinam o perfil ou quiralidade da célula. Segundo a forma reduzida do vetor quiral,  $\mathbf{C}_h = (n, m)$ , temos os perfis:

- Quando  $(0, m)$  ou  $(n, 0)$ , temos uma estrutura chamada *zigzag*.
- Para  $(n, n)$ , tem-se um nanotubo dito *armchair*.
- Se  $n$  e  $m$  são arbitrários e diferentes dos casos anteriores,  $(n, m)$ , então o nanotubo é chamado *quiral*.

Figura 2.5: Rede cristalina do grafeno e seus vetores de rede. Os átomos dentro da região sombreada formam a célula unitária do CNT.



O vetor translacional é definido da seguinte maneira,

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

Os números  $t_1$  e  $t_2$  são inteiros, e podem ser identificados pelo produto escalar  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$ . Então,

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

ou separadamente,

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_r} \text{ e } t_2 = -\frac{(2n+m)}{d_r} \quad (2.5)$$

O denominador  $d_r$  de  $t_1$  e  $t_2$  tem que ser o máximo divisor comum para que  $|\mathbf{T}|$  tenha o menor valor possível e é expresso por,

$$d_r = mdc(2m + n, 2n + m). \quad (2.6)$$

A geometria da célula unitária permite encontrar o número de total ( $N$ ) de hexágonos<sup>2</sup>, dado os valores de  $n$  e  $m$ :

$$N = \frac{2}{d_r}(n^2 + m^2 + nm). \quad (2.7)$$

Cada vértice de um hexágono compartilha 1/3 do átomo de carbono. Assim, em um hexágono temos dois átomos de carbono, logo o número total de átomos no nanotubo de carbono será  $N_{at} = 2N$ .

O ângulo  $\theta$ , entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , é achado pelas definições de produtos interno. Logo,

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad (2.8)$$

Esse ângulo  $\theta$ , conhecido como ângulo quiral, é diferente para cada perfil de célula:

- Quando a célula unitária é zigzag (Figura 2.6a), se  $(n,0)$ ,  $\theta$  é  $0^\circ$ , se  $(0,m)$ ,  $\theta$  é  $60^\circ$ .
- Para armchair (Figura 2.6b),  $(n,n)$ ,  $\theta$  é  $30^\circ$ .
- Se a célula unitária é quiral (Figura 2.6c), quaisquer  $(n,m)$ ,  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ .

A estrutura hexagonal do grafeno não é uma rede de Bravais [30], se considerada os sítios atômicos. No entanto, dois átomos formam a base de uma rede triangular de Bravais, o primeiro posicionado na origem,  $(0,0,0)$  do sistema de coordenadas  $(x,y,z)$ , e o segundo a uma distância  $d$  do primeiro,  $(d,0,0)$ , onde  $d = \frac{\sqrt{3}}{3} = a_{C-C}$ . Se os dois átomos se repetem ao longo da rede, então a posição dos átomos são dados pelos vetores generalizados:

$$\mathbf{R}_1 = r_1 \mathbf{a}_1 + r_2 \mathbf{a}_2 \quad \text{e} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{R}_2 = r_1 \mathbf{a}_1 + r_2 \mathbf{a}_2 + d \hat{\mathbf{i}}, \quad (2.10)$$

sendo o par de inteiros  $(r_1, r_2)$  que controlam a varredura dos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na folha de grafeno. Assim, um átomo qualquer para fazer parte da rede deve satisfazer as seguintes condições:

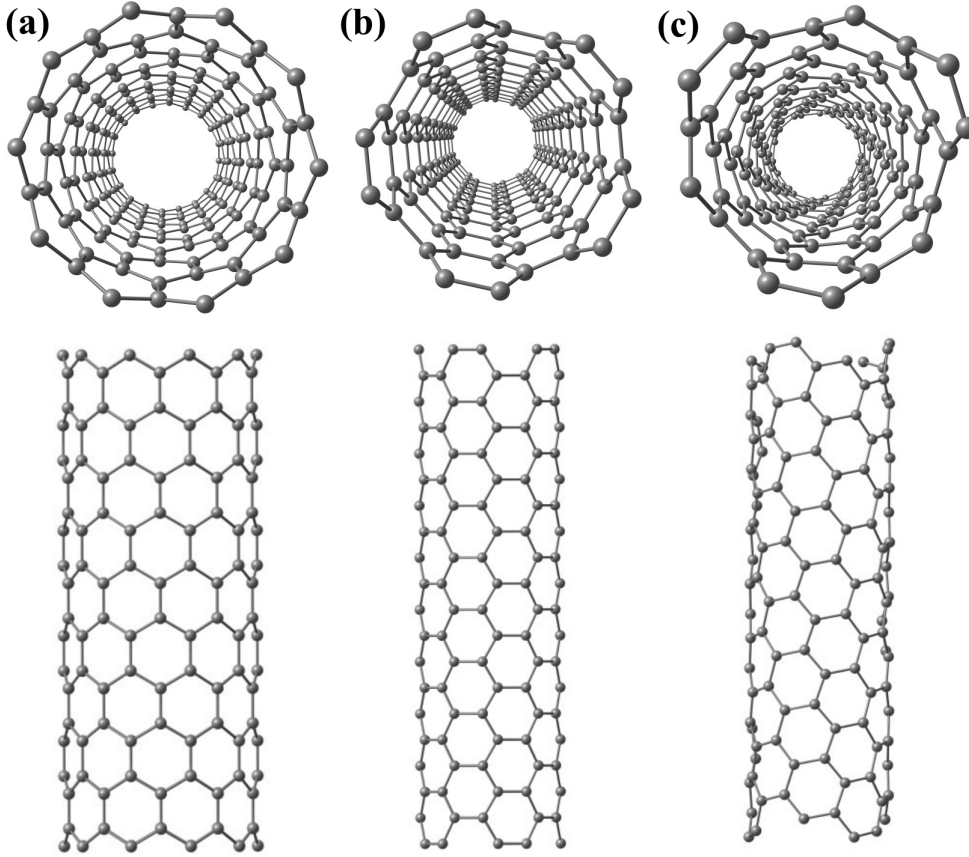
$$0 \leq \mathbf{R} \cdot \mathbf{C}_h \leq |\mathbf{C}_h|^2 \quad \text{e} \quad (2.11)$$

$$0 \leq \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} \leq |\mathbf{T}|^2, \quad (2.12)$$

onde  $\mathbf{R}$  é a posição do átomo, dado por  $\mathbf{R}_1 = (r_1, r_2)$  ou  $\mathbf{R}_2 = (r_1, r_2)$  de acordo com as equações (2.9) e (2.10).

<sup>2</sup>A área compreendida pelos vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  corresponde a área de um hexágono. Assim,  $N$  é encontrado por  $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|/|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$ .

Figura 2.6: Visão radial e lateral das quiralidade presentes no CNT: (a) zigzag (0,10), (b) armchair (5,5) e (c) quiral (3,6).



O processo computacional de construção do nanotubo de carbono se dá pelo enrolamento da folha de grafeno, envolvendo o uso de coordenadas cilíndricas. Primeiramente determina-se o diâmetro do nanotubo do módulo do vetor quiral que fornece o comprimento da circunferência da base do cilíndrico. O diâmetro do nanotubo é

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} \Rightarrow d_t = \frac{a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (2.13)$$

Resumidamente, as novas posições em coordenadas cilíndricas dos átomos serão

$$x' = r \cos \left( 2\pi \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} \right), \quad (2.14)$$

$$y' = r \sin \left( 2\pi \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{C}_h}{|\mathbf{C}_h|} \right) \text{ e} \quad (2.15)$$

$$z' = \frac{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}}{|\mathbf{T}|}. \quad (2.16)$$

O raio do nanotubo  $r$  é dado por  $d_t/2$ .

## 2.4.2 Rede Atômica do PhaNT

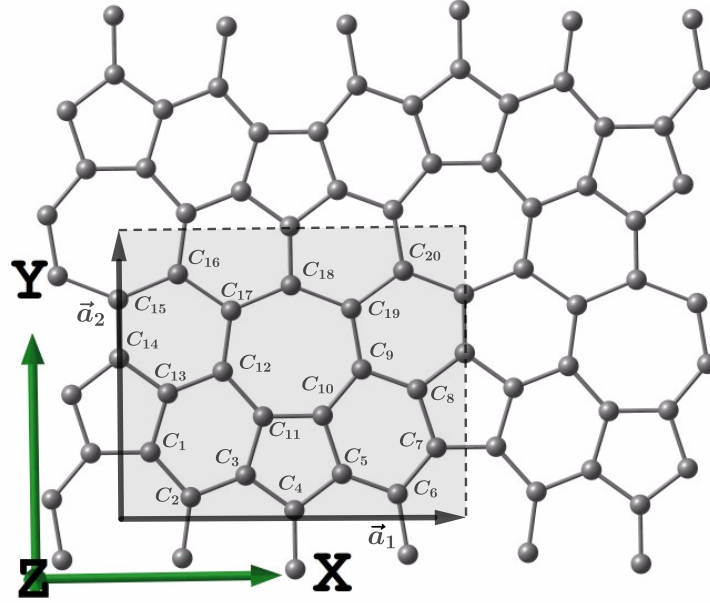
As ideias usadas na subseção anterior podem ser aplicadas em qualquer rede periódica 2D, por exemplo o phagrafeno. Entretanto, sua célula primitiva do phagrafeno possui 20 átomos, e os vetores

de rede são

$$\mathbf{a}_1 = 8.09\hat{\mathbf{i}} \text{ e } \mathbf{a}_2 = 6.65\hat{\mathbf{j}}. \quad (2.17)$$

Esses vetores são perpendiculares entre si, mas não de mesmo comprimento. De acordo com Wang *et al.*, o comprimento das ligações covalentes (Figura 2.7) é de 1.40 Å para C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, 1.43 Å para C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>, 1.41 Å para C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>, 1.44 Å para C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> e 1.52 Å, a maior ligação, para C<sub>17</sub>-C<sub>18</sub>.

Figura 2.7: Estrutura molecular do Phagrafeno e seus vetores de rede. A célula primitiva contém 20 átomos.



Devido a presença de poros (heptágonos) a membrana de phagrafeno têm uma densidade de carbono de 0.37 átomos/Å<sup>2</sup>, levemente menor do que o grafeno que tem uma densidade de 0.38 átomos/Å<sup>2</sup>. Conforme já mencionado anteriormente, alguns trabalhos propõem entretanto que a estrutura do phagrafeno não é planar mesmo em baixas temperaturas [26].

O processo de construção do nanotubo de phagrafeno é semelhante ao do CNT, porém com algumas modificações. A disposição dos anéis de carbono na rede do phagrafeno, diferentemente do CNT, permite apenas dois tipos de quiralidade: (0,*n*) e (*n*,0) (Figura 2.8).

Nessa estrutura, escolhendo (*n*,0) por exemplo, temos o vetor quiral (Eq. 2.2) que assume a seguinte forma,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1. \quad (2.18)$$

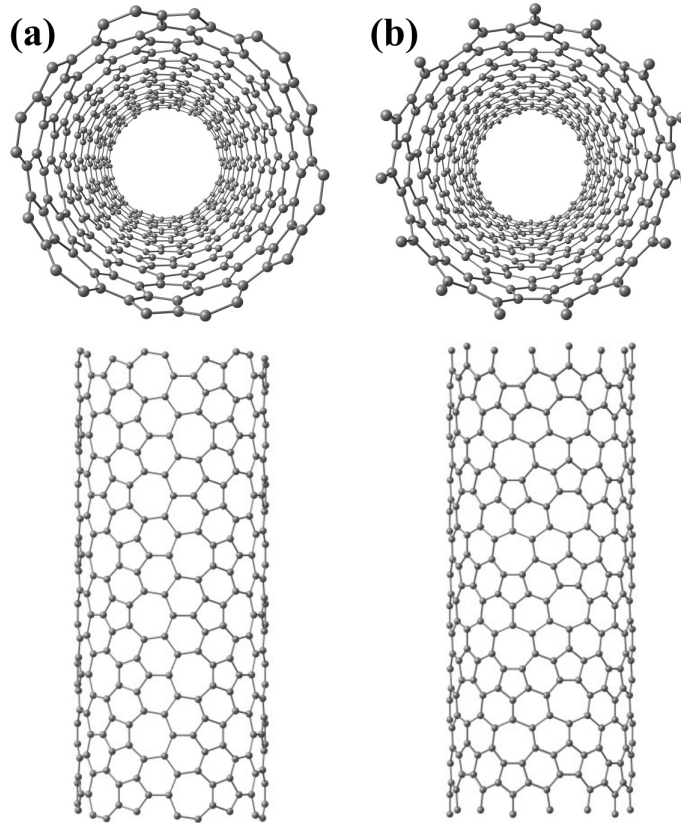
Consequentemente, o produto escalar  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$  resulta no vetor translacional (Eq. 2.3):

$$\mathbf{T} = t_2\mathbf{a}_2. \quad (2.19)$$

O diâmetro do nanotubo (Eq. 2.13) de phagrafeno torna-se,

$$d_t = \frac{na_1}{\pi}. \quad (2.20)$$

Figura 2.8: Exemplos dos dois tipos de quiralidade zigzag presentes nos PhaNTs: (a) (0,6) e (b) (5,0).



A quantidade de átomos na estrutura é dada por

$$N_{at} = 20nt_2. \quad (2.21)$$

Se tivéssemos escolhidos  $(0,m)$  em vez de  $(n,0)$ , bastaríamos fazer a mudança de  $n \rightarrow m$ ,  $t_2 \rightarrow t_1$  e  $a_1 \rightarrow a_2$ , desde a Eq. 2.18. até a Eq. 2.21.

O ângulo  $\theta$  entre  $\mathbf{C}_h$  e  $\mathbf{a}_1$  de acordo com a Eq. 2.8 para  $m = 0$  é  $0^\circ$ , e igual a  $90^\circ$  para  $n = 0$ , conforme as duas quiralidade ditas anteriormente,  $(n,0)$  e  $(0,m)$ , respectivamente.

Diferentemente dos CNTs, nanotubos  $(0,n)$  e  $(n,0)$  não são idênticos e possuem propriedades físicas completamente distintas como veremos posteriormente.

## 2.5 Propriedades Elásticas de nanoestruturas de carbono

A forma e o tamanho de um corpo pode mudar por meio da aplicação de tensão. Ao esticar ou comprimir uma mola helicoidal, por exemplo, a deformação é conhecida como proporcional a força. A propriedade de um corpo que retorna a sua forma e tamanho original após a remoção de uma força é conhecida como elasticidade, e a deformação como deformação elástica. Se a deformação em um corpo for permanente, mesmo depois de retirar a força, então o corpo tem um comportamento plástico



e a sua propriedade é chamada de plasticidade. Também é comum, em engenharia dos materiais, definir quando um material é contínuo, homogêneo e isotrópico. Um corpo contínuo não tem espaços vazios ou vácuos em suas partes. Se qualquer propriedade do corpo é idêntica em todos os pontos, é dito homogêneo. Um corpo é considerado **isotrópico** se suas propriedades não variam com a direção ou orientação da aplicação da tensão, caso contrário é considerado **anisotrópico**.

Assumindo que um corpo homogêneo, semelhante ao da Figura 2.9a, sofre uma força  $\vec{F}$  em uma direção, o strain ( $\varepsilon$ ) é definido como,

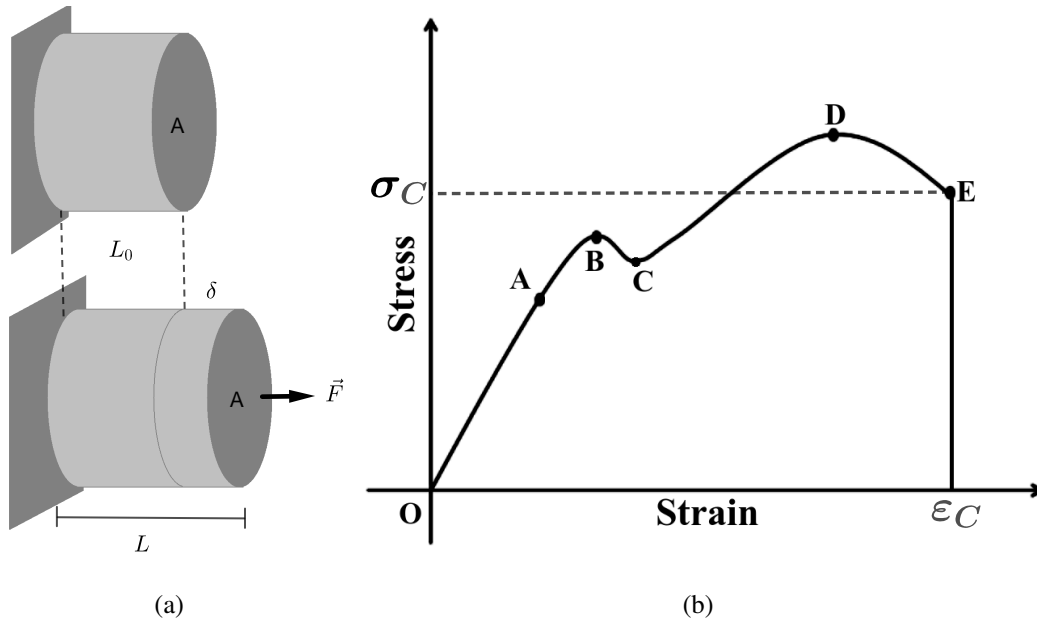
$$\varepsilon = \frac{\delta}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0}, \quad (2.22)$$

sendo  $\delta$  a deformação,  $L_0$  e  $L$  os comprimentos inicial e final. O strain é portanto uma grandeza adimensional. O stress ( $\sigma$ ), medido em Pascal (Pa), é a tensão sobre o corpo, definida como:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (2.23)$$

onde  $A$  é a área perpendicular a aplicação da força.

Figura 2.9: (a) Corpo cilíndrico fixo em uma de suas extremidades e submetido a uma força ao longo do seu comprimento. (b) Típica curva de stress-strain, adaptada de [31].

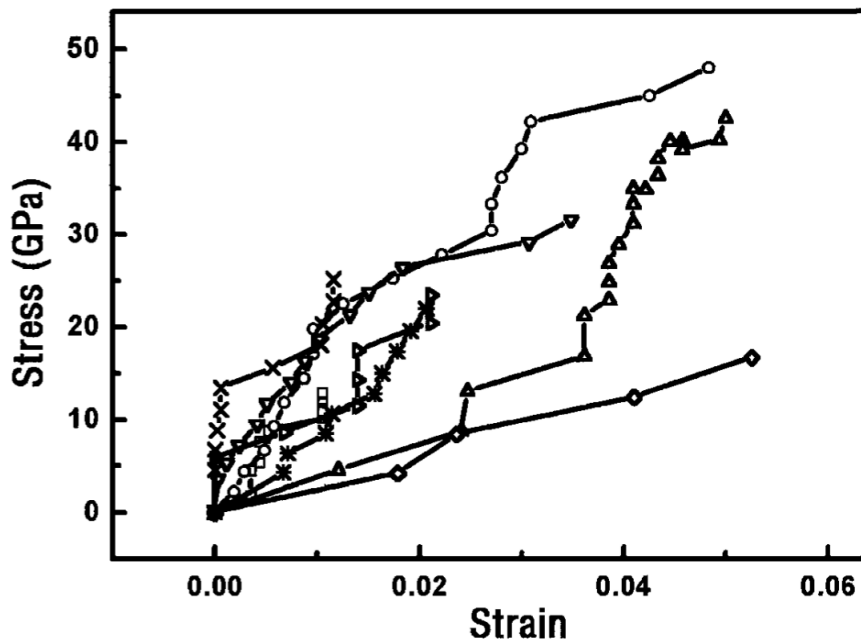


A curva de stress-strain é de extrema importância no estudo das propriedades elásticas dos materiais. A Figura 2.9b é uma típica curva de stress-strain de um material. A região OA é a região elástica que obedece a lei de Hooke. O ponto A é o limite elástico. Os engenheiros descrevem o ponto B como “ponto de rendimento” onde começa aparecer pequenas quantidades de deformações permanentes. A região plástica começa quando o ponto B é excedido. O ponto C é o ponto de baixa

tensão onde pode acontecer algum rearranjo ou reconstrução interna do material. O stress máximo corresponde ao ponto D (*ultimate tensile* -  $\sigma_{ut}$ ). Por fim, no ponto E ocorre a quebra ou ruptura do material onde a tensão cai a zero, e seus stress e strain correspondentes são chamados de stress crítico ( $\sigma_C$ ) e strain crítico ( $\varepsilon_C$ ).

Observamos na Figura 2.10 curvas de stress-strain experimentais para SWCNTs, com diâmetro variando entre 19-39 nm [32]. Os dados experimentais, mostram que mesmo nanotubos de grandes diâmetros atingem altas tensões antes da ruptura, aproximadamente 50 GPa, e até 5% de alongação (Figura 2.10).

Figura 2.10: Curvas stress-strain obtidas experimentalmente. Diâmetros, em nm: 19 (\*), 21 ( $\square$ ), 23 ( $\blacktriangleright, \diamond, \times$ ), 35 ( $\triangle$ ), 38 ( $\circ$ ) e 39 ( $\nabla$ ). Gráfico extraído de [32].



O módulo de Young (YM), ou módulo de elasticidade mede a rigidez de um material sólido, e é dado pela razão entre o stress e o strain,

$$YM = \frac{\sigma}{\varepsilon}. \quad (2.24)$$

Através da derivada do stress em relação ao strain ou o coeficiente angular da região OA na Figura 2.9(b) também pode-se obter YM.

Substituindo as equações (2.22) e (2.23) na Eq. 2.24, obtém-se, também:

$$YM = \frac{F/A}{\delta/L_0} = \frac{FL_0}{A\delta} \Rightarrow F = \frac{YMA\delta}{L_0}. \quad (2.25)$$

A energia potencial elástica pode ser calculada por meio da integral de  $F(\delta)$  em  $d\delta$ ,

$$U_e = \int F d\delta = \int \frac{YMA\delta}{L_0} d\delta \Rightarrow U_e = \frac{YMA\delta^2}{2L_0}, \quad (2.26)$$

para o caso simples onde YM, A ,  $L_0$  são constantes. Finalmente, podemos escrever a densidade volumétrica de energia potencial elástica,  $u_e$ ,

$$\frac{U_e}{AL_0} = \frac{YM\delta^2}{2L_0^2} \Rightarrow u_e = \frac{1}{2}YM\varepsilon^2. \quad (2.27)$$

Usamos a definição do strain (Eq. 2.22, na Eq. 2.27) e obtivemos a densidade de energia como função quadrática do strain. Desta forma, o YM pode ser entendido como a concavidade da curva de densidade de energia, dada pela seguinte derivada,

$$YM = \frac{d^2u_e}{d\varepsilon^2} \approx \frac{d\sigma}{d\varepsilon}. \quad (2.28)$$

Além disso, o stress pode ser calculado pela relação  $\sigma = \frac{du_e}{d\varepsilon}$ .

Medidas teóricas e experimentais revelam que os CNTs possuem YM elevado, na ordem de 1 TPa. Exibimos na Tabela 2.1 os valores do YM para alguns materiais encontrados na literatura. É interessante observar que os alótropos de carbono possuem extremos valores de YM.

Tabela 2.1: Valores teóricos e experimentais conhecidos do YM (Y), stress crítico ( $\sigma_C$ ) e strain crítico ( $\varepsilon_C$ ) para alguns materiais. Os valores em **negrito** são experimentais. O sobrescrito <sup>m</sup> refere-se a membrana.

Material	YM (GPa)	$\sigma_C$ (GPa)	$\varepsilon_C$	Referências
Alumínio	<b>70</b>	<b>95</b>	-	[33]
Cobre	<b>117</b>	<b>70</b>	-	
Aço	<b>200</b>	<b>250</b>	-	
Ferro	<b>210</b>	-	-	
Penta-grafeno <sup>m</sup>	806	68	0.18-0.21	[15, 34]
Grafino <sup>m</sup>	507-616	56-78	0.11-0.2	[35, 36]
Diamante	<b>1050</b>	-	-	[37]
SWCNT	930- <b>1800</b>	<b>30</b> -115	<b>0.05</b> -0.15	[32, 38-40]
Grafeno <sup>m</sup>	<b>1000-2400</b>	<b>130</b>	<b>0.19-0.25</b>	[41, 42]
Carbino	4631-32710	393-417	0.2	[43, 44]

A temperatura é um fator determinante nas propriedades mecânicas dos nanomateriais. Alguns autores observaram o efeito da temperatura em CNTs submetido a tensão uniaxial. Os trabalhos de Tang *et al.* [45] e Wei *et al.* [46] revelam o aparecimento de defeitos semelhantes ao de Stone-Wales na rede dos CNTs, em temperatura próximas de 2400 K. Além da temperatura, o YM é sugerido ser dependente da quiralidade, como mostra a Tabela 2.2 para nanotubos armchair (6,6), quiral (8,3) e zigzag (10,0).

Tabela 2.2: Influência da temperatura e dependência da quiralidade nas propriedades elásticas de CNTs. Dados obtidos de [47].

T (K)	YM (TPa)			$\sigma_C$ (GPa)			$\varepsilon_C$		
	(6,6)	(8,3)	(10,0)	(6,6)	(8,3)	(10,0)	(6,6)	(8,3)	(10,0)
300	1.03	0.95	0.92	152.3	107.6	92.5	0.26	0.25	0.19
600	0.96	-	0.83	124	-	75	0.23	-	0.18
1200	-	-	-	90	-	60	0.19	-	0.13
1500	-	-	-	75	-	30	0.18	-	0.10

As propriedades mecânicas de membranas de phagrafeno também já foram estudadas na literatura. A Tabela 2.3 apresenta alguns resultados para as grandezas elásticas.

Tabela 2.3: Grandezas elásticas ( $YM$ ,  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$ ) para as direções  $x$  e  $y$  (de acordo com a Figura 2.7), obtidas teoricamente, para membranas de phagrafeno em diferentes temperaturas. Para Sun *et al.*  $YM$  é o valor médio das duas direções.

Referência	YM (GPa)		$\sigma_C$ (GPa)		$\varepsilon_C$		Temperatura (K)
	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$	
Sun <i>et al.</i> [34]	$\overline{849}$		74	74	0.18	0.16	0
Pereira <i>et al.</i> [28]	800	870	85	85	0.15	0.13	0
Openov <i>et al.</i> [48]	840	860	-	-	-	-	0
de Sousa <i>et al.</i> [49]	737	808	90	150	0.14	0.18	300
	713	847	75	120	0.10	0.09	900
Shirazi <i>et al.</i> [50]	-	-	85	100	0.15	0.14	200
	-	-	82	86	0.14	0.12	300
	-	-	73	72	0.14	0.12	500
	-	-	60	40	0.12	0.07	800
	-	-	42	38	0.10	0.06	1000

Notamos, de acordo com a Tabela 2.3, que no phagrafeno as grandezas elásticas têm características anisotrópicas, ou seja, dependem da direção tensionada. Também, a temperatura interfere consideravelmente nas propriedades mecânicas das membranas de phagrafeno, como observado na Tabela 2.3, ocasionando o decréscimo significativo nos valores críticos de stress e strain.

## 3 Metodologia

Nesta parte, fazemos uma exposição das ideias e métodos por trás da dinâmica molecular e da teoria do funcional da densidade e, ainda destacaremos os detalhes técnicos usados em nossas simulações.

### 3.1 Modelagem Clássica

A modelagem clássica de materiais faz o uso de potenciais-modelos<sup>1</sup> e da dinâmica molecular em simulações de sistemas físicos. As principais vantagens desse método são: pode ser utilizado em simulações de sistemas com milhares de corpos; em geral necessita de menos espaço de memória e tempo de execução, se comparado aos métodos quânticos; a resolução para equações de movimento é bem menos complexa do que para equações de Schrödinger e, finalmente, possibilita o estudo de fenômenos sob influência da temperatura [51].

#### 3.1.1 Potenciais REBO+LJ

O potencial REBO é um conhecido exemplo de potencial-modelo e foi elaborado de acordo com ligações químicas de hidrocarbonetos e estruturas de carbono como o grafite e diamante [52]. O formalismo desenvolvido inicialmente por Abell-Tersoff [53–56] estabelece a energia de ligação entre os átomos sendo moderada pelo ambiente local atômico. Com as devidas adaptações, o potencial REBO considera a energia de ligação ( $E_B$ ) sendo,

$$E_B = \sum_i \sum_{j(>i)} [V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} V_A(r_{ij})], \quad (3.1)$$

com,

$$\bar{B}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2}. \quad (3.2)$$

---

<sup>1</sup>Potenciais-modelo são funções analíticas (ou numéricas) que podem substituir, com boa aproximação, efeitos desconhecidos das interações entre as partículas. Em geral, os potenciais-modelo são construídos para serem totalmente controlados e ajustados.

Os termos  $V_R(r_{ij})$  e  $V_A(r_{ij})$ , na Eq. 3.1, são os potenciais de repulsão e atração, respectivamente, do par de átomos vizinhos mais próximos  $i$  e  $j$ , distanciados entre si por  $r_{ij}$ . O termo  $\bar{B}_{ij}$  (Eq. 3.2) é uma função que representa a ordem da ligação do átomo  $i$  com o átomo  $j$ . Os potenciais de interação de repulsão e atração são dados respectivamente por,

$$V_R(r_{ij}) = f^c(r_{ij})(1 + Q/r_{ij})Ae^{-\alpha r_{ij}}, \quad (3.3)$$

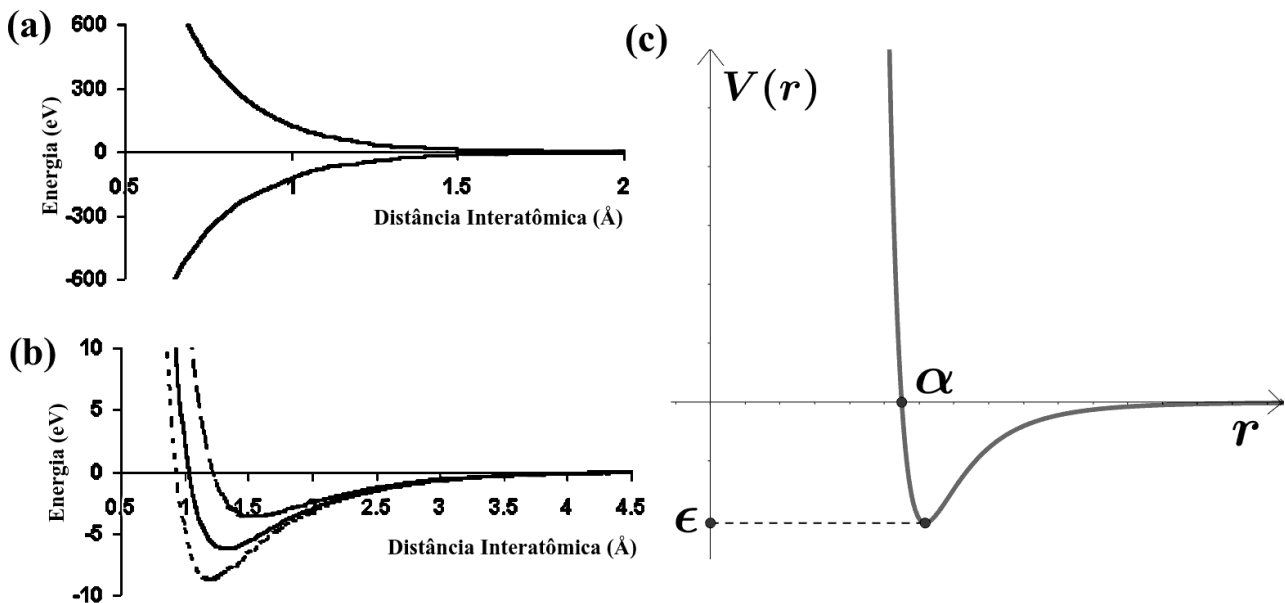
$$V_A(r_{ij}) = f^c(r_{ij}) \sum_n b_n e^{-\beta_n r_{ij}}. \quad (3.4)$$

A função  $f^c(r_{ij})$  limita o alcance da ligação covalente entre átomos de carbono, por meio da expressão:

$$f^c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r < D_{ij}^{min} \\ \left[ 1 + \cos\left(\frac{\pi(r - D_{ij}^{min})}{D_{ij}^{max} - D_{ij}^{min}}\right) \right] / 2, & D_{ij}^{min} < r < D_{ij}^{max} \\ 0, & r > D_{ij}^{max} \end{cases} \quad (3.5)$$

onde  $D_{ij}^{max}$  e  $D_{ij}^{min}$  são os raios de corte máximo e mínimo, respectivamente (comumente se considera  $D_{ij}^{min} = 1.54 \text{ \AA}$  e  $D_{ij}^{max} = 2.46 \text{ \AA}$ , baseando-se nas estruturas do grafite e diamante). As constantes  $Q$ ,  $A$ ,  $\alpha$ ,  $b_n$  e  $\beta_n$ , nas equações 3.3 e 3.4, são constantes revelantes para a simulação, pois determinam a intensidade da ligação covalente C-C (para mais detalhes sobre essas constantes consultar referência [52]). Exibimos na Figura 3.1a e b os potenciais  $V_R$  e  $V_A$  para diversos casos de ligação C-C.

*Figura 3.1:* (a) Pares de potenciais de atração e repulsão, de acordo com as equações (3.3) e (3.4), respectivamente, para a ligação C-C. (b) Combinação dos pares de potenciais de atração e repulsão para ligações triplas (linha pontilhada), duplas (linha tracejada) e simples (linha sólida). (c) Potencial de Lennard-Jones em função da distância interatômica  $r$ . Figuras (a) e (b) adaptadas de [52].



Além disso, para sistemas fracamente interagentes, o potencial de interação comumente usado é o de Lennard-Jones (LJ) [57] que tem a seguinte forma:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\alpha}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\alpha}{r} \right)^6 \right]. \quad (3.6)$$

Nesta equação  $r$  representa a distância entre os átomos. Os parâmetros  $\epsilon$  e  $\alpha$  são constantes com dimensões de energia e distância, representam a “profundidade” do poço e o limite da repulsão nuclear, respectivamente. Observa-se na Figura 3.1c que para grandes distâncias interatômicas o potencial é praticamente nulo, isto é, os átomos interagem fracamente quando distantes, mas é infinito quando  $r$  tende a zero, a fim de satisfazer o princípio da impenetrabilidade da matéria. Este potencial modela as fracas interações de van der Waals presentes em sistemas moleculares. É usado, no nosso caso, para átomos de carbono que interagem não-covalentemente (paredes opostas, por exemplo), ou nanotubos em feixes (*bundles*). Os valores típicos dos parâmetros  $\epsilon$  e  $\alpha$  para a interação não-covalente do carbono são  $\epsilon = 0.006$  eV (43.13 K) e  $\alpha = 3.39$  Å. Além disso, devemos ressaltar que o potencial de Lennard-Jones atua somente a partir do limite do potencial REBO, ou seja, para  $r_{ij} > D_{ij}^{max}$  ainda “deslocado” suavemente a zero para  $r_{ij} \geq 2.5\alpha$  ( $r_{ij} = 8.5$  Å).

### 3.1.2 Dinâmica Molecular

A simulação em Dinâmica Molecular (MD) é uma técnica computacional que tenta descrever o comportamento de estruturas moleculares por meio da resolução das equações clássicas de movimento de Newton [51, 58]. O problema fundamental em MD é o de um sistema com  $N$  partículas interagindo entre si, com energia potencial total:

$$U = \sum_i^N v(r_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N V(r_{ij}). \quad (3.7)$$

A primeira soma do lado direito da Eq. 3.7 representa um eventual potencial externo exercido individualmente nas partículas do sistema (campo elétrico e magnético, gravitacional, etc.). O segundo somatório diz respeito aos pares de interação intermolecular (onde se usa os potenciais-modelo).

Dado a completa descrição da energia potencial conforme descrito nas seções anteriores, a força exercida em todas as partículas pode ser calculada pela equação

$$\mathbf{F} = \sum_i^N \mathbf{f}_i = -\nabla U, \quad (3.8)$$

daí, temos a equação de movimento para a partícula  $i$ :

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i}. \quad (3.9)$$

Conhecendo a força na Eq. 3.9, pode-se determinar, a cada instante, a posição e a velocidade da partícula. E através das posições e velocidades de todas as partículas, pode-se calcular as outras grandezas dinâmicas relevantes, como temperatura, energia, pressão, etc. A receita básica para um cálculo em MD segue o seguinte esquema [58]:

1. *Inicialização* com parâmetros do sistema, tais como posições e velocidades iniciais, condições de contorno, tempo total de simulação, etc.
2. *Cálculo das forças* a partir dos potenciais-modelo.
3. Determinação das *novas posições e velocidades*.
4. Cálculo das *grandezas dinâmicas relevantes*.

O passo 3 tem o objetivo de resolver a equação diferencial da Eq. 3.9. Para isso, existem métodos de integração eficientes, dos quais são destacados alguns no Apêndice A.

Uma das grandezas físicas (passo 4) relevantes que pode ser facilmente obtida é a temperatura. Em MD, um observável é expresso como função da posições e dos momentos de todas as partículas ( $N$ ) do sistema. A temperatura do sistema pode ser determinada classicamente pela energia de equipartição sobre todos os graus de liberdade que entram quadraticamente no hamiltoniano do sistema. A energia cinética média para o sistema é

$$\left\langle \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N K_B T. \quad (3.10)$$

Isolando a temperatura  $T$  da Eq. 3.10, obtemos

$$T = \frac{2}{3 N K_B} \left\langle \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right\rangle. \quad (3.11)$$

Portanto, a temperatura em função do tempo é determinada pela energia cinética do sistema. Ela pode ser estimada tanto instantaneamente  $T(t)$  como através da média dentro de um grande intervalo estável do sistema  $T$ .

Numa simulação de MD com temperatura controlada é necessário a utilização de um termostato. O termostato é um procedimento onde a cada passo de simulação as novas velocidades são calculadas para que o sistema todo permaneça na mesma temperatura. O termostato mais utilizado em MD é o termostato de Berendsen [59]. Nesse termostato a velocidade atualizada  $v(t + \Delta t)$  é escrita como:

$$v(t + \Delta t) = \lambda v(t), \quad (3.12)$$

sendo  $\lambda$  o fator de escala é dado por:

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left( \frac{T_{desejada}}{T(t)} - 1 \right), \quad (3.13)$$



onde  $T_{desejada}$  é a temperatura desejada e  $\tau_T$  é a constante de acoplamento que determina a intensidade do acoplamento do sistema no banho térmico,  $T(t)$  a temperatura instantânea do sistema dada pela Eq. 3.11 e  $\Delta t$  o passo de tempo da simulação.

## 3.2 Modelagem em Primeiros Princípios: DFT

Entre as vantagens de simulações computacionais usando a mecânica quântica (abordagem de primeiros princípios) destaca-se a boa concordância com resultados experimentais. Assim, alguns métodos foram criados para atender a necessidade de resolver complexas equações que envolvem muitos corpos.

### 3.2.1 O Problema de muitos corpos

A **Teoria do Funcional da Densidade**, ou simplesmente, **DFT** [60], é o método de grande destaque na computação quântica atual para obtenção da estrutura eletrônica dos nanomateriais. A DFT lida com a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos (sistema de muitos corpos) por meio da densidade eletrônica do estado fundamental. O modelo precursor da DFT é o de Thomas-Fermi (1927), que tentou aproximar a distribuição de elétrons no átomo pela densidade de um gás homogêneo. Entretanto, este modelo revelou discrepâncias significativas para sistemas reais.

A principal motivação para o surgimento da DFT é a tentativa de resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos. Considerando um sistema constituído de muitos elétrons e núcleos o operador hamiltoniano é dado por:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne}, \quad (3.14)$$

onde cada parâmetro da Eq. 3.14 é descrito a seguir:

- A energia cinética nuclear:

$$\widehat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2. \quad (3.15)$$

- A energia cinética eletrônica:

$$\widehat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2. \quad (3.16)$$

- A energia potencial entre núcleos:

$$\widehat{V}_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}. \quad (3.17)$$

- A energia potencial entre elétrons:

$$\widehat{V}_{ee} = - \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.18)$$

- A energia potencial entre núcleo-elétron:

$$\widehat{V}_{ne} = - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}. \quad (3.19)$$

Nestas equações  $M$  é a massa nuclear,  $Z$  é número atômico para o núcleo,  $\mathbf{R}$  e  $\mathbf{r}$  são as coordenadas nucleares e eletrônicas, respectivamente. As unidades atômicas foram utilizadas para simplificação das equações.

Resolver a equação de Schrödinger,  $\widehat{H}\Psi = E\Psi$ , para o hamiltoniano da Eq. 3.14 exige uma enorme complexidade, e devido ao acoplamento elétron-elétron e elétron-núcleo o problema não pode ser resolvido exatamente. Surge, então, primeiramente a aproximação de **Born-Oppenheimer** (BO) que tenta minimizar esse problema. O argumento considerado por M. Born e R. Oppenheimer [61] é que a massa eletrônica é inferior a massa nuclear, assim, os elétrons possuem velocidades muito maiores do que as velocidades dos núcleos e se adequam quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos. Desta forma, a aproximação BO usa o desacoplamento do movimento dos elétrons e dos núcleos. O hamiltoniano na aproximação BO é escrito como,

$$\widehat{H} = \widehat{H}_e + cte, \quad (3.20)$$

onde é definido o hamiltoniano eletrônico ( $\widehat{H}_e$ ), expresso por

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ne} + \widehat{V}_{ee}. \quad (3.21)$$

A função de onda total, na aproximação BO, é descrita como o produto das funções de onda eletrônica ( $\Psi_e$ ) e nuclear ( $\Psi_n$ ),

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{R}). \quad (3.22)$$

Apesar da aproximação BO ter reduzido o problema original de muitos corpos, a solução para o hamiltoniano eletrônico ainda é muito difícil. Existem vários métodos que tratam esse problema, entre eles o mais eficaz é o DFT.

### 3.2.2 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

O DFT usa a ideia de funcional que, grosseiramente, simboliza uma “função de outra função” e se utiliza do papel da densidade eletrônica  $\rho$ , reescrevendo a energia na forma:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + U_{ee}[\rho], \quad (3.23)$$

onde a  $T[\rho]$  é a energia cinética do sistema,  $V[\rho]$  é o potencial de interação entre elétron e o núcleo e  $U_{ee}[\rho]$  representa a interação elétron-elétron.

O DFT se baseia nos dois teoremas de **Hohenberg-Kohn** (HK) [62], mostrados a seguir.

**Teorema 1.** *A densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do estado fundamental é unicamente determinada pelo potencial externo  $v(\mathbf{r})$  devido ao núcleo.*

*Prova.* Por contradição, supondo dois potenciais externos,  $v_1(\mathbf{r})$  e  $v_2(\mathbf{r})$ , que levam a uma mesma distribuição de densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , e tomando os dois hamiltonianos,  $H_1$  e  $H_2$ , possuindo o mesmo estado fundamental mas diferentes funções de onda,  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$ , de acordo com o princípio variacional temos,

$$E_1^0 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \quad (3.24)$$

$$= E_2^0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

De modo semelhante, podemos fazer

$$E_2^0 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \quad (3.26)$$

$$= E_1^0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (3.27)$$

Somando as equações, obtemos:

$$E_1^0 + E_2^0 < E_1^0 + E_2^0, \quad (3.28)$$

que é uma contradição. Com isso, o potencial externo é único e determinado por  $\rho(\mathbf{r})$ .

**Teorema 2.** *Para qualquer densidade aproximada,  $\tilde{\rho}$ ,  $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]$ , onde  $\rho$  é a densidade exata do estado fundamental.*

*Prova.* Para qualquer densidade  $\tilde{\rho}$ , pelo primeiro teorema, determina seu próprio hamiltoniano e sua função de onda  $\tilde{\Psi}$ . Usando esta função de onda no princípio variacional usual (que só vale para estados fundamentais) obtemos,

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho]. \quad (3.29)$$

A Eq. 3.29 é onde entra a restrição para o estado fundamental.

### 3.2.3 O Formalismo de Kohn-Sham

Os teoremas de HK asseguram que a densidade eletrônica é suficiente para descrever um sistema de muitos elétrons, contudo não mostram como calcular explicitamente as energias. Por esse motivo, as equações de **Kohn-Sham** (KS) são os mecanismos que contornam tal problema.

As equações de KS se baseiam na substituição de um sistema composto de partículas interagentes por um sistema de partículas não-interagentes (sistema auxiliar) mas que reproduz a mesma densidade do estado fundamental para o sistema de partículas interagentes. Tomando novamente a energia da Eq. 3.23,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + U_{ee}[\rho], \quad (3.30)$$

podemos escrevê-la,

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U_{ee}[\rho]. \quad (3.31)$$

O termo  $T[\rho]$ , na aproximação de KS, é dividido em duas componentes:  $T_S[\rho]$  (energia cinética para um gás de elétrons não-interagentes) e  $E_{xc}[\rho]$  (troca-correlação<sup>2</sup> que inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética). Portanto, a energia total pode ser escrita do seguinte modo:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.32)$$

sendo a energia de troca-correlação dada por,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + U_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.33)$$

e define-se o potencial  $v_{xc}(\mathbf{r})$  é definido como a derivada funcional da energia de troca-correlação,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.34)$$

W. Kohn e L. J. Sham proporam em 1965 [63] a energia cinética e a densidade eletrônica para um sistema não interagente de elétrons nos orbitais  $\phi_i$  dados exatamente por

$$T_S[\rho] = \sum_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.35)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi(\mathbf{r})|^2. \quad (3.36)$$

Finalmente, temos a equação

$$\widehat{H}^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \Rightarrow \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (3.37)$$

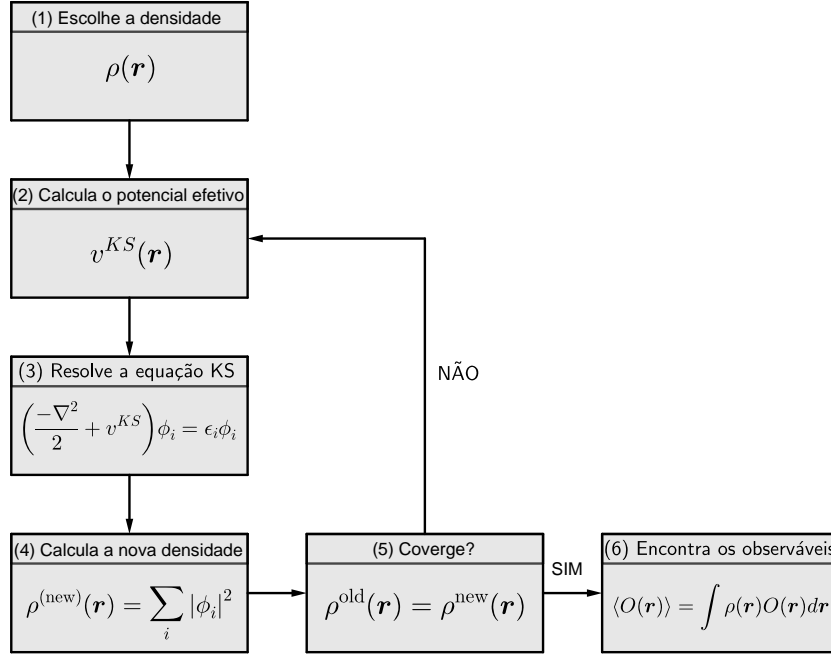
sendo  $v^{KS}(\mathbf{r})$  o potencial efetivo de Kohn-Sham, expresso por

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (3.38)$$

O cálculo para as soluções da equação de KS é representado pelo ciclo de autoconsistência. Este ciclo segue-se os passos: (1) é escolhido uma distribuição de densidade eletrônica inicial arbitrária  $\rho(\mathbf{r})$ ; (2) calcula-se o potencial efetivo  $v^{KS}(\mathbf{r})$ ; (3) resolve-se a equação KS para encontrar as autofunções  $\phi_i$ ; (4) utiliza-se as autofunções  $\phi_i$  para se obter a nova densidade. Se convergir (5) dentro de um critério de tolerância o processo termina, e encontra-se as grandezas físicas (6). Caso contrário, retorna ao passo (2) até a convergência.

<sup>2</sup>Do inglês *exchange-correlation*.

Figura 3.2: Fluxograma do ciclo de autoconsistência.



### 3.2.4 Aproximações do Funcional $E_{xc}[\rho]$

Para tornar possível a utilização das equações de KS (Eq. 3.37) é necessário determinar boas aproximações no termo  $E_{xc}[\rho]$  (Eq. 3.33). As aproximações mais conhecidos são: Aproximação de Densidade Local (LDA) e Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA). A energia de troca-correlação no LDA é dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho], \quad (3.39)$$

onde  $\epsilon_{xc}[\rho]$  é a energia de troca-correlação por volume de um sistema (gás de elétrons) homogêneo com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ . Essa aproximação é válida para sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme.

A expressão para o termo GGA é escrita como,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \epsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]. \quad (3.40)$$

É adicionado no funcional GGA o termo do gradiente da densidade eletrônica, quando considerado uma densidade eletrônica de caráter não-homogêneo. A parametrização desenvolvida por J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof (GGA-PBE) [64] é a mais popular para essa aproximação.

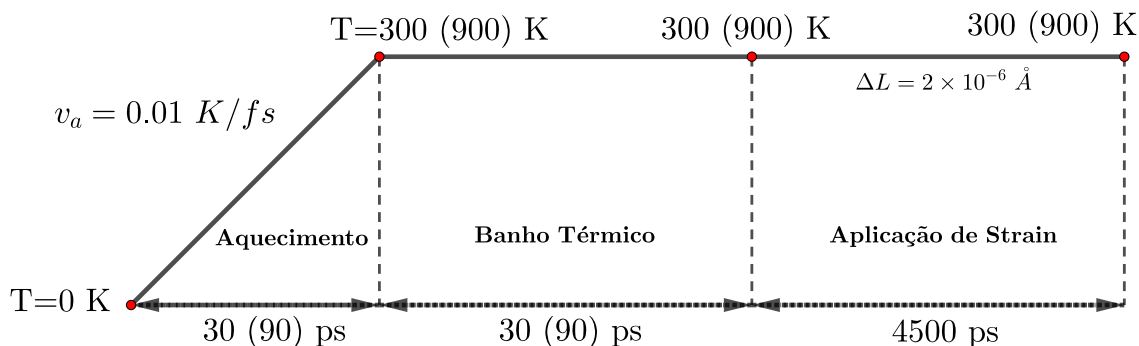
## 3.3 Detalhes técnicos

Neste trabalho, as simulações clássicas foram realizadas com o *código de Brenner* (Brenner's code [65, 66]). O código de Brenner, desenvolvido pelo pesquisador que leva seu nome, D. W. Bren-

ner, e por colaboradores [67], está estruturado em subrotinas de Fortran 77 e faz uso do potencial REBO (*Reactive Empirical Bond Order*) de 2ª geração. O código de Brenner pode realizar otimização energética estrutural e ainda realizar cálculos de dinâmica molecular. O método de integração das equações de movimento utilizado no *Brenner's code* é o predictor-corretor, detalhado no Apêndice A.2.

Realizamos, primeiramente, otimização estrutural energética de membranas de grafeno e phagrafeno, e nanotubos (CNTs e PhaNTs), com diversos comprimentos e diâmetros. Executamos, em seguida, cálculos de stress-strain em PhaNTs, para temperaturas de 0, 300 e 900 K. Para  $T=0$  K, usamos 20000 passos de simulação ao alongar o nanotubo, com acréscimo de  $\Delta L = 0.001$  nm a cada passo. Importante destacar que o cálculo para  $T=0$  K corresponde a de otimização energética estática para cada comprimento atualizado do nanotubo sem o uso de termostatos, nem resolução das equações de movimento. Para temperatura de 300 (900) K, usamos nas equações de movimento (Eq. 3.9)  $\Delta t = 0.1$  fs (fentom-segundos por passo), sendo 300000 (900000) passos de simulação no aquecimento até a temperatura desejada, 300000 (900000) passos no banho térmico, e 4500000 de passos na aplicação do strain. Uma velocidade de aquecimento de  $v_a = 0.01$  K/fs e uma taxa de  $\Delta L = 2 \times 10^{-6}$  Å, no estiramento do nanotubo, foi utilizada por passo de simulação. A Figura 3.3 mostra o esquema da “rampa de aquecimento”. A caixa de simulação, com arestas ( $a_x, a_y, a_z$ ), incluiu condições periódicas de contorno. Nas otimizações energéticas a  $T=0$  K das membranas, usamos um tamanho na caixa de  $(L_x, L_y, 200)$ , em Å, onde  $L_x$  e  $L_y$  são as extremidades laterais de cada membrana. Na otimização para os CNTs e PhaNTs a caixa de simulação possui arestas de tamanho  $(200, 200, L_z)$ , em Å, sendo  $L_z$  igual ao comprimento de cada nanotubo. O valor de 200 Å de vácuo foi usado para simular o nanotubo isolado.

Figura 3.3: Rampa de aquecimento e aplicação de strain em nanotubos de phagrafeno.



As membranas de grafeno e phagrafeno, otimizadas com REBO+LJ, variam entre 180 a 3000 átomos, e consideramos uma faixa de 2-60 Å de diâmetro para otimização dos CNTs e PhaNTs. A Tabela 3.1 mostra os dados estruturais dos PhaNTs, otimizadas com REBO+LJ, em  $T=0$  K. Os

PhaNTs para MD em  $T > 0$  K, foram escolhidos sendo os nanotubos (0,3), (0,8), (3,0) e (6,0), da Tabela 3.1. Foi admitido, em nossas simulações com MD, o termostato de Berendsen para controle de temperatura dos sistemas, e os raios de corte  $D_{ij}^{min}$  e  $D_{ij}^{max}$  para função de corte do limite do potencial REBO sendo 1.7 Å e 2.0 Å, respectivamente.

Tabela 3.1: Parâmetros estruturais dos PhaNTs submetidos a tensão uniaxial, simulados com MD, em  $T=0$  K. Os nanotubos escolhidos para  $T > 0$  K, foram (0,3), (0,8), (3,0) e (6,0).

$(0, n)$	$N_{at}$	$d_t$ (Å)	$L_0$ (Å)	$(n, 0)$	$N_{at}$	$d_t$ (Å)	$L_0$ (Å)
(0,3)	180	6.4	23.7	(3,0)	300	7.8	32.0
(0,4)	240	8.5	23.7	(4,0)	400	10.4	32.0
(0,5)	300	10.6	23.7	(5,0)	500	13.0	32.0
(0,6)	360	12.6	23.7	(6,0)	600	15.6	32.0
(0,7)	420	14.7	23.7	(7,0)	700	18.2	32.0
(0,8)	480	16.8	23.7	(8,0)	800	20.8	32.0
(0,9)	540	18.9	23.7	(9,0)	900	23.4	32.0
(0,10)	600	21.0	23.7	(10,0)	1000	26.0	32.0
(0,11)	660	23.1	23.7	(11,0)	1100	28.6	32.0
(0,12)	720	25.2	23.7	(12,0)	1200	31.2	32.0
(0,13)	780	27.3	23.7	(13,0)	1300	33.8	32.0
(0,14)	840	29.4	23.7	(14,0)	1400	36.4	32.0
(0,15)	900	31.5	23.7	(15,0)	1500	39.0	32.0
(0,16)	960	33.6	23.7	(16,0)	1600	41.6	32.0
(0,17)	1020	35.7	23.7	-	-	-	-
(0,18)	1080	37.8	23.7	-	-	-	-
(0,19)	1140	39.9	23.7	-	-	-	-

Executamos ainda simulações com DFT com o auxílio do programa SIESTA, programa de cálculos *ab initio* que possibilita estudar uma variedade de propriedades físicas, estabilidade energética, bandas eletrônicas, momento de dipolo elétrico, polarização, forças atômicas, stress-strain, etc [68, 69]. Também, assim como em cálculos de MD, otimizamos estruturas de membranas de grafeno e phagrafeno, CNTs e PhaNTs nas simulações com DFT. A caixa de simulação foi assumida com condições periódicas de contorno, de tamanho  $(L_x, L_y, 20)$ , em Å, para membranas e  $(40, 40, L_z)$ , em Å, para nanotubos, onde  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  são os comprimentos das nanoestruturas. Utilizamos o funcional GGA-PBE [64] para o termo de troca-correlação. O pseudopotencial usado foi o de

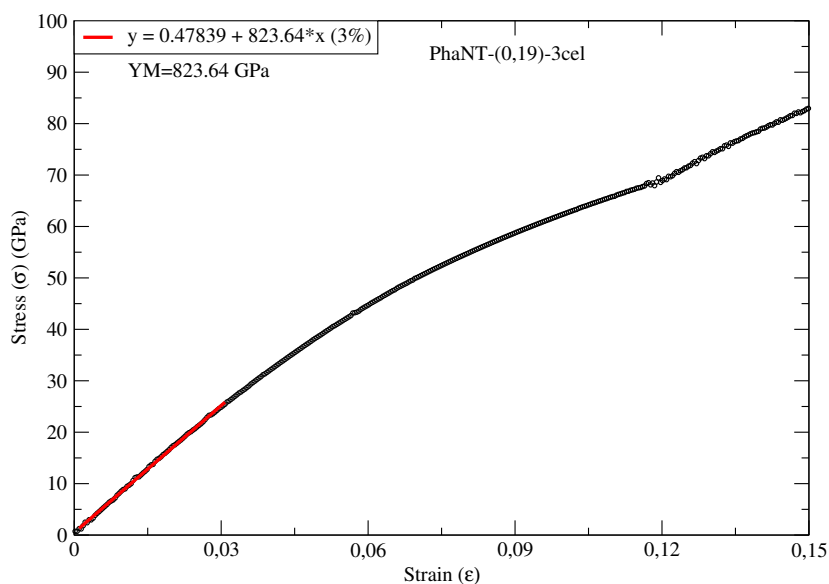
Troullier-Martins [70], e a amostragem de pontos- $k$  (pontos da matriz de Monkhorst-Pack [71]) foi tomada como sendo  $1 \times 1 \times 20$ . As convergências das forças residuais sobre os átomos foi de  $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$  e a tolerância do cálculo da matriz densidade no ciclo de auto-consistência foi de 0.001. Otimizamos, com DFT, membranas de grafeno e phagrafeno, entre 20 e 400 átomos, e também, CNTs e PhaNTs, com diâmetros na faixa de 3 a 40  $\text{\AA}$ . Os dados estruturais dos nanotubos submetidos a stress-strain, simulados com DFT, são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros estruturais dos nanotubos, simulados com DFT, submetidos a tensão uniaxial.

CNTs				PhaNTs			
$(n,m)$	$N_{at}$	$d_t$ ( $\text{\AA}$ )	$L_0$ ( $\text{\AA}$ )	$(n,m)$	$N_{at}$	$d_t$ ( $\text{\AA}$ )	$L_0$ ( $\text{\AA}$ )
(7,0)	28	5.7	4.3	(0,3)	60	6.5	8.1
(11,0)	44	8.8	4.3	(0,8)	160	17.1	8.1
(20,0)	80	15.8	4.3	(3,0)	60	7.9	6.7
(21,0)	84	16.7	4.3	(6,0)	120	15.6	6.7
(6,6)	24	8.3	2.5	-	-	-	-
(7,7)	28	9.6	2.5	-	-	-	-
(12,12)	48	16.4	2.5	-	-	-	-
(13,13)	52	17.9	2.5	-	-	-	-

O YM das estruturas estudadas pode ser obtido por meio da Eq. 2.28 ou da inclinação da curva de stress-strain num regime linear. O ajuste linear foi considerado em nosso trabalho de até 3% de deformação, onde colhemos o YM do coeficiente angular da reta, como exemplificado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Ajuste linear num regime de 3% na curva de stress-strain. O coeficiente da reta fornece o valor do YM.





Para a correta aplicação da Eq. 2.23 e da Eq. 2.28 é preciso considerar o nanotubo de carbono como um cilindro oco de espessura  $h$ . Assim, a área (A) do nanotubo é  $\pi d_t h$ , e o volume do nanotubo é tratado como  $\pi d_t L_0 h$  que cooresponde ao volume de uma membrana “enrolada” sobre si. Na expressão,  $d_t$  e  $L_0$  correspondem ao diâmetro e comprimento do nanotubo, respectivamente. A espessura  $h$  dos nanotubos foi considerada sendo 3.40 Å, em cálculos MD e 3.34 Å em DFT.

## 4 Resultados e Discussão

Neste capítulo discutiremos as propriedades estruturais, energéticas e elásticas dos nanotubos de phagrafeno comparativamente aos nanotubos convencionais. Analisaremos as curvas de energia, bem como as distribuições de ligações nessas estruturas de carbono. E, por meio das curvas de stress-strain, vamos analisar os módulos de elasticidade dos PhaNTs em comparação aos obtidos para nanotubos convencionais. As simulações computacionais foram executadas usando métodos em Dinâmica Molecular (MD) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), com os auxílio dos *softwares* Brenner's code [65] e SIESTA [68], respectivamente.

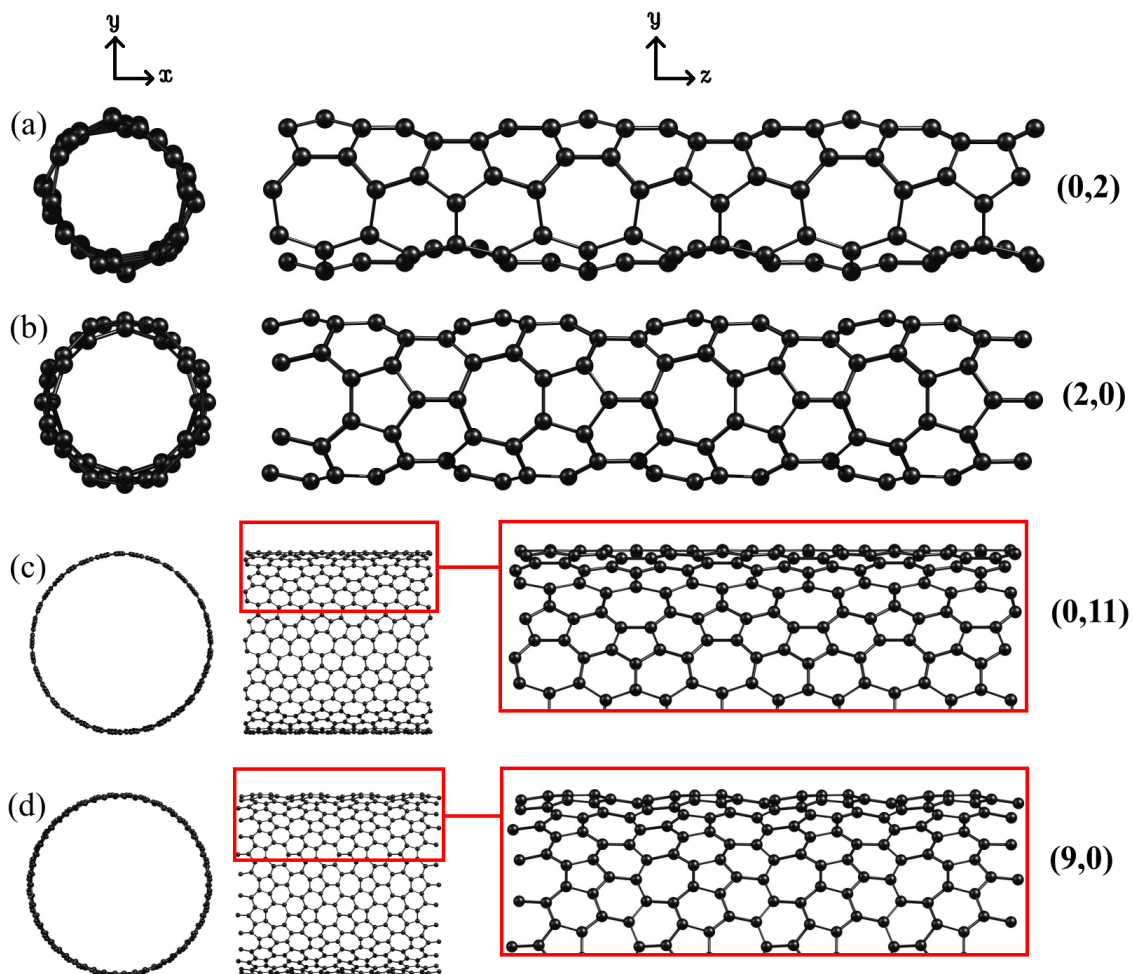
### 4.1 Estabilidade Energética e Estrutural dos PhaNTs

#### 4.1.1 Rugosidade e Distribuição de Ligações

A presença de pentágonos influencia fortemente a curvatura de nanoestruturas, como no caso do fulereno e do pentagrafeno [5, 15]. Também é previsto, de acordo com estudos teóricos [26, 48], a membrana de phagrafeno possuir uma curvatura em sua estrutura. Essa curvatura ou “rugosidade” pode intervir nas propriedades mecânicas dos nanotubos de phagrafeno como, por exemplo, provocando um “retardo” no efeito da deformação ao alongar o nanotubo na direção do comprimento [49].

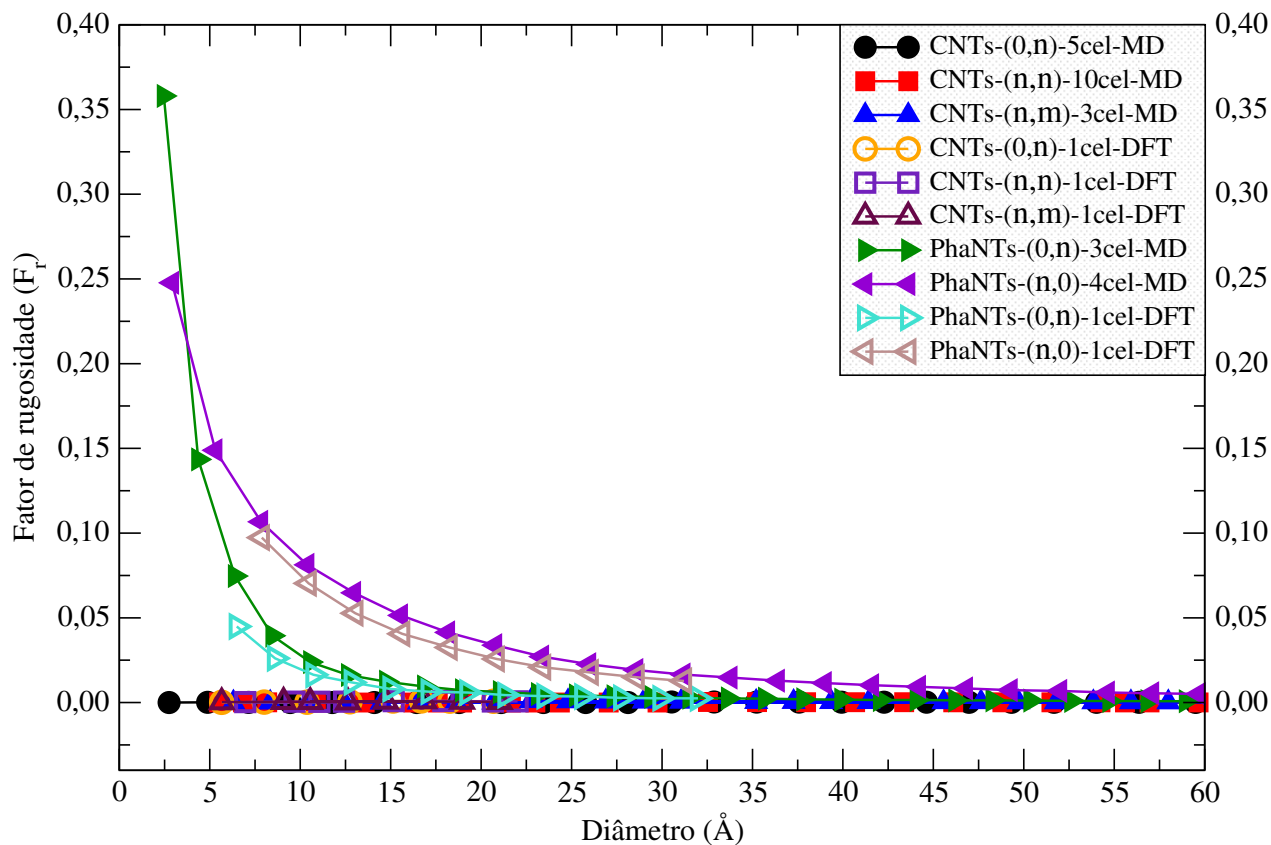
Investigando as propriedades estruturais dos nanotubos de phagrafeno, após otimização energética com ambos os formalismos (REBO+LJ e DFT), observamos irregularidades nas superfícies dos PhaNTs. A Figura 4.1 exibe o arranjo estrutural dos PhaNTs obtidos com REBO+LJ e observamos uma rugosidade nas superfícies dos nanotubos. Para pequenos diâmetros a rugosidade é notada em ambas as quiralidades,  $(0,n)$  e  $(n,0)$  (nanotubos  $(0,2)$  e  $(2,0)$ , respectivamente, da Figura 4.1). Para maiores diâmetros a rugosidade é menos perceptível em nanotubos de quiralidade  $(0,n)$  do que nos de tipo  $(n,0)$  (nanotubos  $(0,11)$  e  $(9,0)$ , respectivamente).

Figura 4.1: Visão frontal e longitudinal dos PhaNTs. Diâmetros: (a) 4.36 Å; (b) 5.29 Å; (c) 23.14 Å; (d) 23.37 Å.



A fim de verificar a rugosidade dos PhaCNTs como função do diâmetro, definimos o “fator de rugosidade” ( $F_r$ ), que mede a diferença entre o raio médio e a diferença máxima da projeção dos átomos no plano  $xy$  (Eq. B.4 do Apêndice B.1). Os cálculos mostram que os nanotubos convencionais possuem valores de  $F_r$  praticamente nulos, independentemente do diâmetro (Figura 4.2). Por outro lado, o fator de rugosidade é marcante nos PhaNTs. Observa-se que os PhaNTs de quiralidade  $(0,n)$  possuem uma queda mais rápida do fator de rugosidade, restando os PhaNTs de quiralidade  $(n,0)$  com rugosidade mais evidente, como mostra a Figura 4.1. O fator de rugosidade vai desaparecendo a medida que o diâmetro cresce. Os distintos graus de rugosidade nas quiralidade  $(0,n)$  e  $(n,0)$  é o primeiro indício que encontramos do caráter anisotrópico (depende da direção) dos PhaNTs como sugerido em trabalhos anteriores para membrana de phagrafeno [26, 48]. O gráfico destaca que os resultados com REBO+LJ (símbolos fechados) são compatíveis com DFT (símbolos abertos).

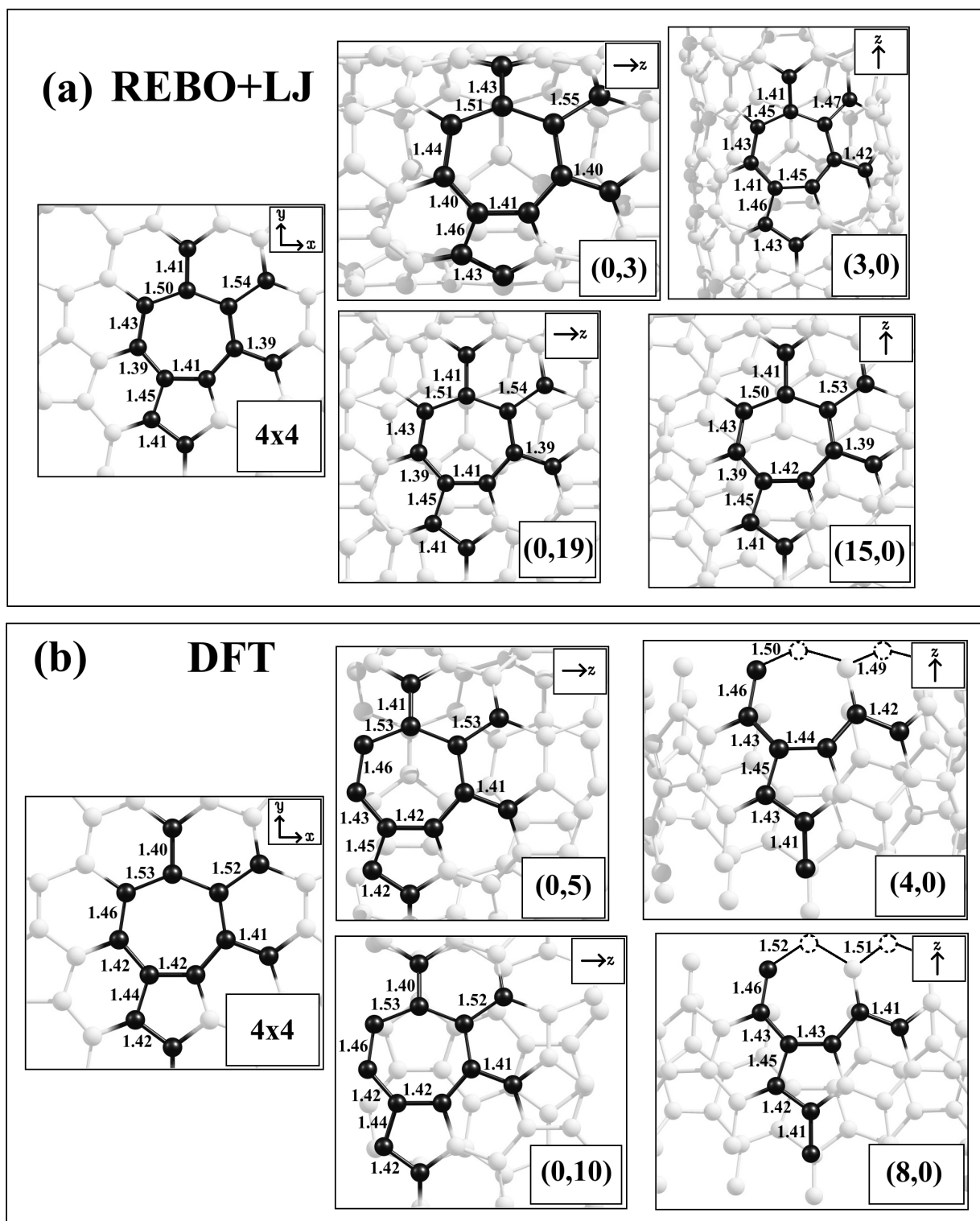
Figura 4.2: Fator de rugosidade vs diâmetro para nanotubos de grafeno e phagrafeno, usando REBO+LJ e DFT.



Em seguida, medimos os comprimentos de ligações nas membranas de phagrafeno e em alguns PhaNTs esquematizados na Figura 4.3. Verificamos, via DFT, que a ligação  $C_{17}-C_{18}$  (Figura 2.7) é a maior ligação da estrutura, com média de  $1.53 \text{ \AA}$ , semelhante ao comprimento de ligação identificado por Wang et al. [13]. Pela Figura 4.3, podemos observar nas membranas de phagrafeno que os valores mais altos de ligação C-C encontram-se ao longo do vetor de rede  $\vec{a}_1$  (direção  $x$ ), mais precisamente pertencendo ao heptágono e ao hexágono adjacente ( $C_{17}-C_{18}$ ). Tais valores ( $1.50 \text{ \AA}$  e  $1.54 \text{ \AA}$ ) são relativamente altos para estruturas planares  $sp^2$  de carbono, sendo bem mais próximos dos valores encontrados em estruturas de carbono  $sp^3$  (diamante, penta-grafeno). Isso sugere que as estruturas planares de phagrafeno podem, de fato, não serem tão estáveis.

É interessante notar que a conformação do PhaNTs (3,0) reduz drasticamente estas ligações, que nesta estrutura, se encontram ao longo da curvatura do nanotubo. Para o nanotubo (0,3) tal redução não é observada, pois as ligações se encontram ao longo do eixo do nanotubo. Resultados semelhantes podem ser vistos nas estruturas otimizadas com DFT.

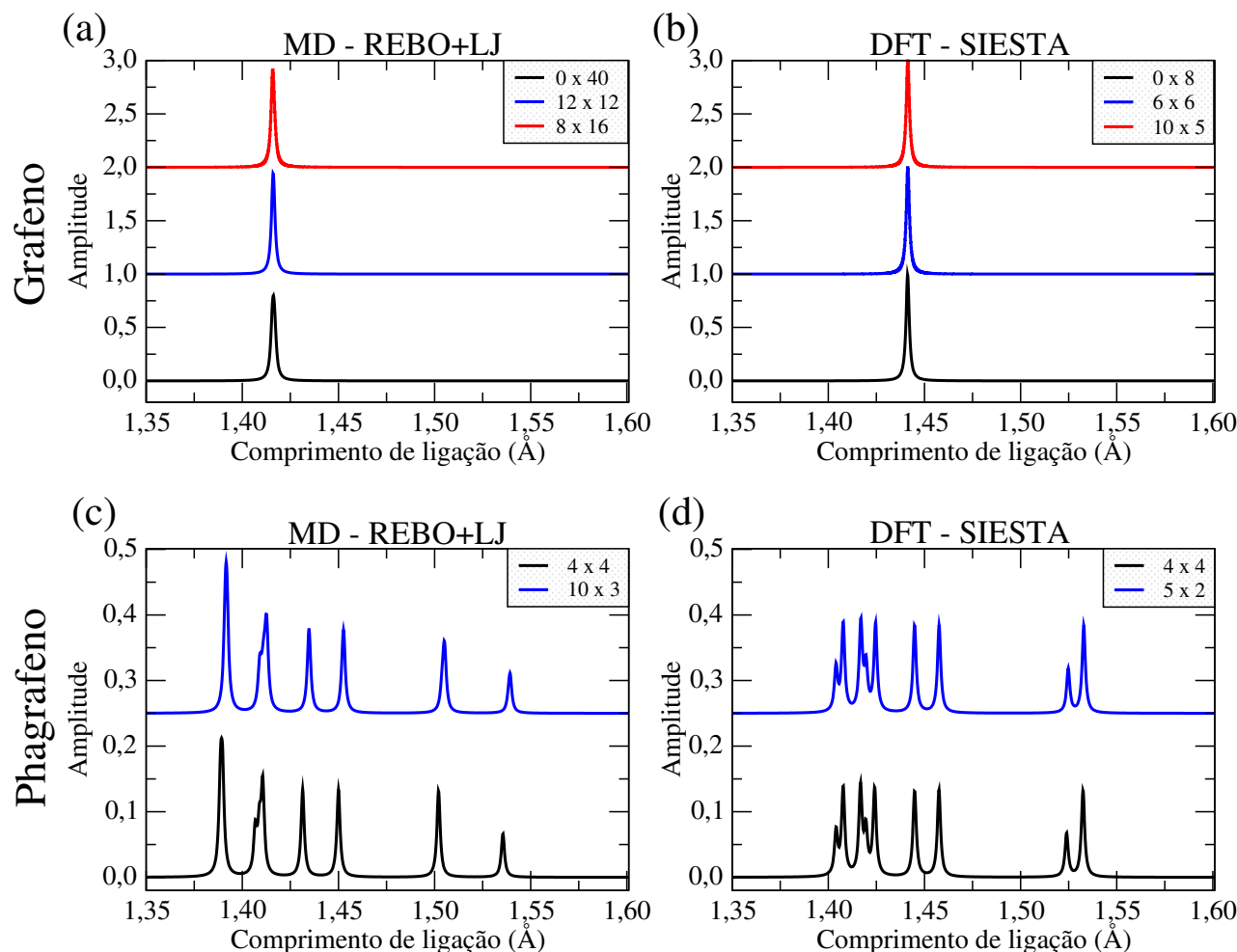
Figura 4.3: Comprimento de ligações, em Å, encontrados nas membranas de phagrafeno ( $4\vec{a}_1+4\vec{a}_2$ ) e PhaNTs, otimizados com os dois métodos.



A Figura 4.4 explora estatisticamente as distribuições de ligações para as membranas de grafeno e phagrafeno. Os picos para o grafeno são centrados em torno de 1.42 Å para simulações com MD, e 1.44 Å para DFT (Figura 4.4a e b, respectivamente). Devido ao seu arranjo geométrico peculiar, observamos no phagrafeno a presença de vários comprimentos de ligações: para MD encontra-se

7 picos no intervalo de 1.38 até 1.54 Å (Figura 4.4c); para DFT encontra-se 9 picos com intervalo menor, entre 1.41 e 1.53 Å (Figura 4.4d). Os resultados evidenciam pequenas discrepâncias entre os métodos MD e DFT mas com boa correlação entre os picos. A diferença entre a ligação máxima e a mínima é 15% maior nas simulações com MD do que com DFT. Além disso, é interessante notar que não há variações relevantes no perfil de ligações para as membranas de phagrafeno de tamanhos distintos.

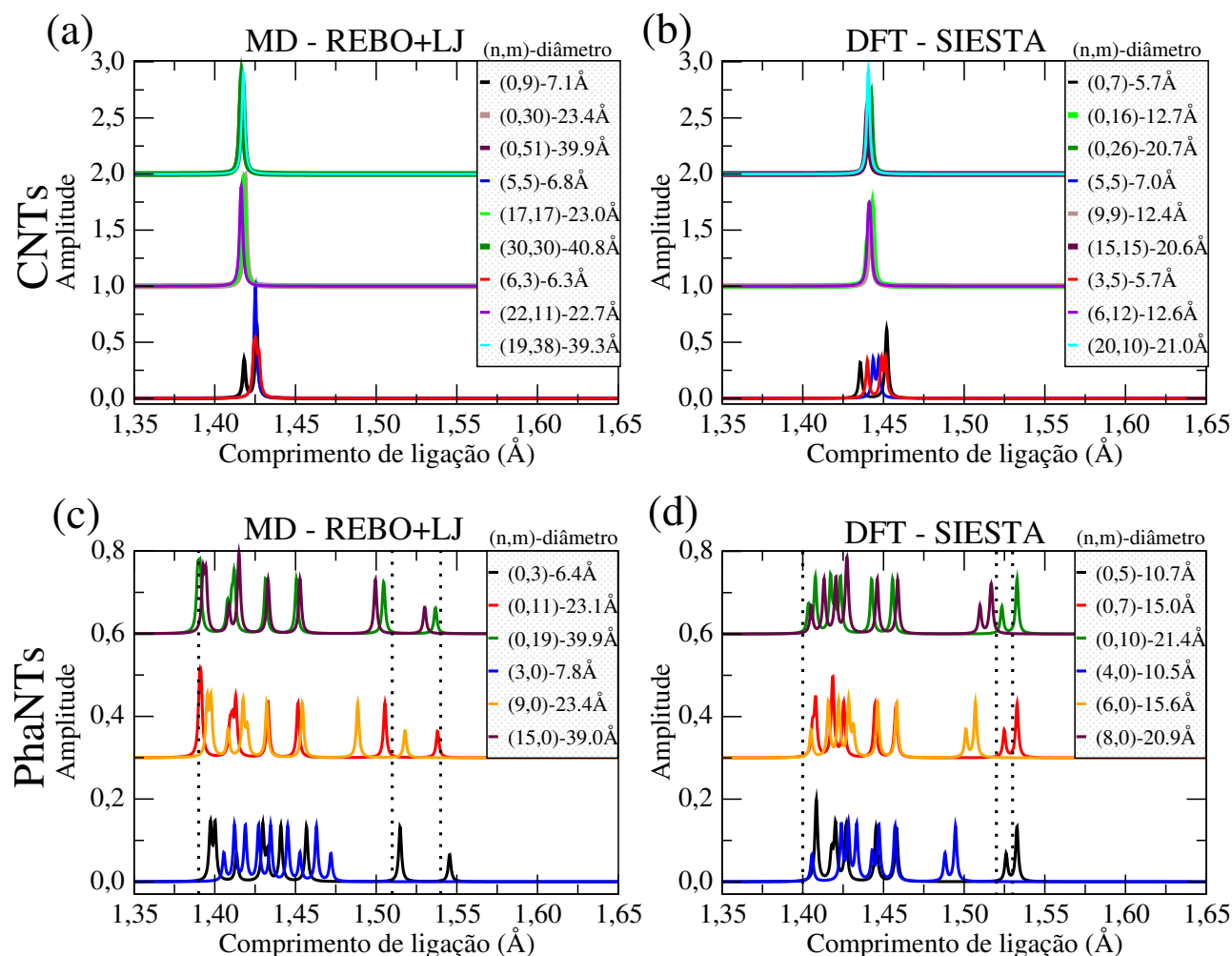
Figura 4.4: Distribuição de comprimento de ligação para membranas de grafeno e membranas de phagrafeno, usando MD e DFT. Os gráficos foram obtidos para diversos tamanhos  $n \times m$  ( $n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ) de célula unitária para as membranas. As distribuições foram normalizadas e deslocadas para uma melhor visualização.



As distribuições de ligações foram analisadas como função do diâmetro do nanotubo, como mostra a Figura 4.5. Semelhante às membranas, nota-se uma maior quantidade de picos para os PhaNTs (Figura 4.5c e d) do que para os CNTs (Figura 4.5a e b). Os nanotubos convencionais possuem picos concentrados em torno de 1.42 Å para simulações em MD, mas com picos próximos de 1.44 Å para cálculos com DFT. Em CNTs de pequenos diâmetros, devido a acentuada curvatura e a perda do caráter  $sp^2$ , é verificado mais de um pico numa mesma distribuição. Entretanto, com o aumento do diâmetro prevalece a concentração dos picos em torno de um valor único. Diferentemente, os PhaNTs

têm intervalo de comprimento de ligações de 1.38 até 1.55 Å para os dois tipos de quiralidade. Interessante notar que há diferença no comprimento de ligações para nanotubos de diâmetro similares. Por exemplo, em cálculos feitos com DFT (Figura 4.5d) as distribuições apontam ligações de tamanho máximo de 1.53 Å para o nanotubo (0,5) e 1.49 Å para o nanotubo (4,0), em nanotubos de diâmetros similares. Constatamos nos resultados com MD (Figura 4.5c) que os nanotubos do tipo (0, $n$ ) além de abrangerem os maiores comprimentos de ligações também contêm as menores ligações. Essa importante característica dos nanotubos (0, $n$ ) pode justificar sua menor estabilidade energética em relação aos do tipo ( $n$ ,0), como veremos adiante.

Figura 4.5: Distribuição de ligações para nanotubos convencionais e de phagrafeno, para ambos os métodos de simulações, com diâmetro pequeno, intermediário e grande. As distribuições foram normalizadas, e as retas pontilhadas representam os extremos de comprimento de ligações encontradas na membrana.

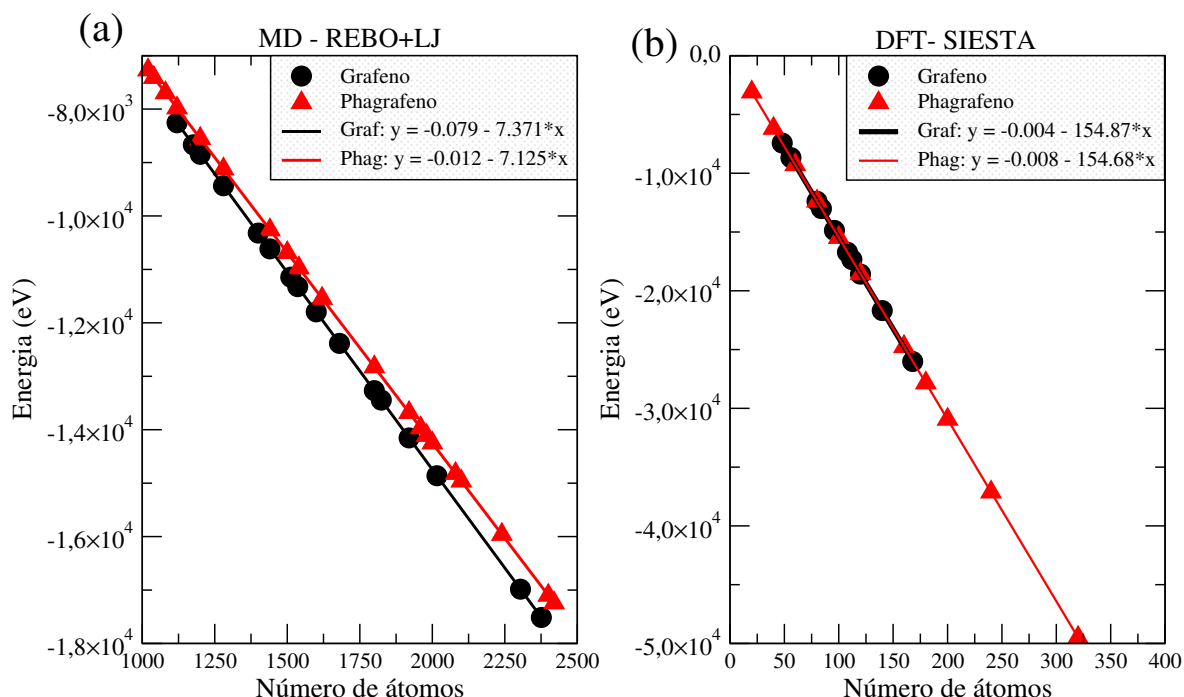


Realizamos também uma análise da distribuição de ângulos nas membranas e nanotubos estudados (Apêndice B.2). Verificamos que os dois métodos (REBO+LJ e DFT) concordam bastante na descrição do arranjo angular das nanoestruturas estudadas nesta dissertação.

### 4.1.2 Energia de Curvatura

Os cálculos de otimização energética das membranas de grafeno e phagrafeno são mostrados na Figura 4.6, onde são apresentados a energia total das membranas *versus* o número de átomos de cada estrutura simulada, para simulações com REBO+LJ e DFT. Nestes cálculos observamos se a estrutura apresenta alguma dependência peculiar em relação ao tamanho da supercélula utilizada.

Figura 4.6: Energia vs número de átomos para membranas de grafeno e phagrafeno de vários tamanhos usando REBO+LJ (a) e DFT (b). Os pontos circulares (●) representam as membranas de grafeno, e os triangulares (▲) as membranas de phagrafeno.



A Figura 4.6a revela que as membranas de grafeno são mais estáveis do que as de phagrafeno (reta preta abaixo da reta vermelha), segundo cálculos com potenciais REBO. Este comportamento está em acordo com resultados já obtidos na literatura [13]. O aumento da supercélula utilizada também revela que a energia se comporta linearmente com o tamanho e nenhuma reconstrução ou encurvamento da membrana é observado. Os cálculos com DFT (Figura 4.6b) também evidenciam tal comportamento. Fizemos ainda um ajuste linear dos dados obtidos e o coeficiente angular de cada reta nos fornece a média da energia por átomo das membranas. Os resultados estão agrupados na Tabela 4.1.

A diferença média das energias por átomo ( $\Delta\epsilon$ ) das membranas de grafeno em relação as membranas de phagrafeno, em ambos os métodos, está em boa concordância e reafirma o grafeno como a estrutura mais estável, onde a diferença energética usando DFT,  $\Delta\epsilon = -0.19 \text{ eV}$ , é da mesma ordem de grandeza com REBO+LJ,  $\Delta\epsilon = -0.24 \text{ eV}$ . Podlivaev *et al.* [26] obtiveram  $\Delta\epsilon = -0.21 \text{ eV}$ , em concordância aos nossos resultados.

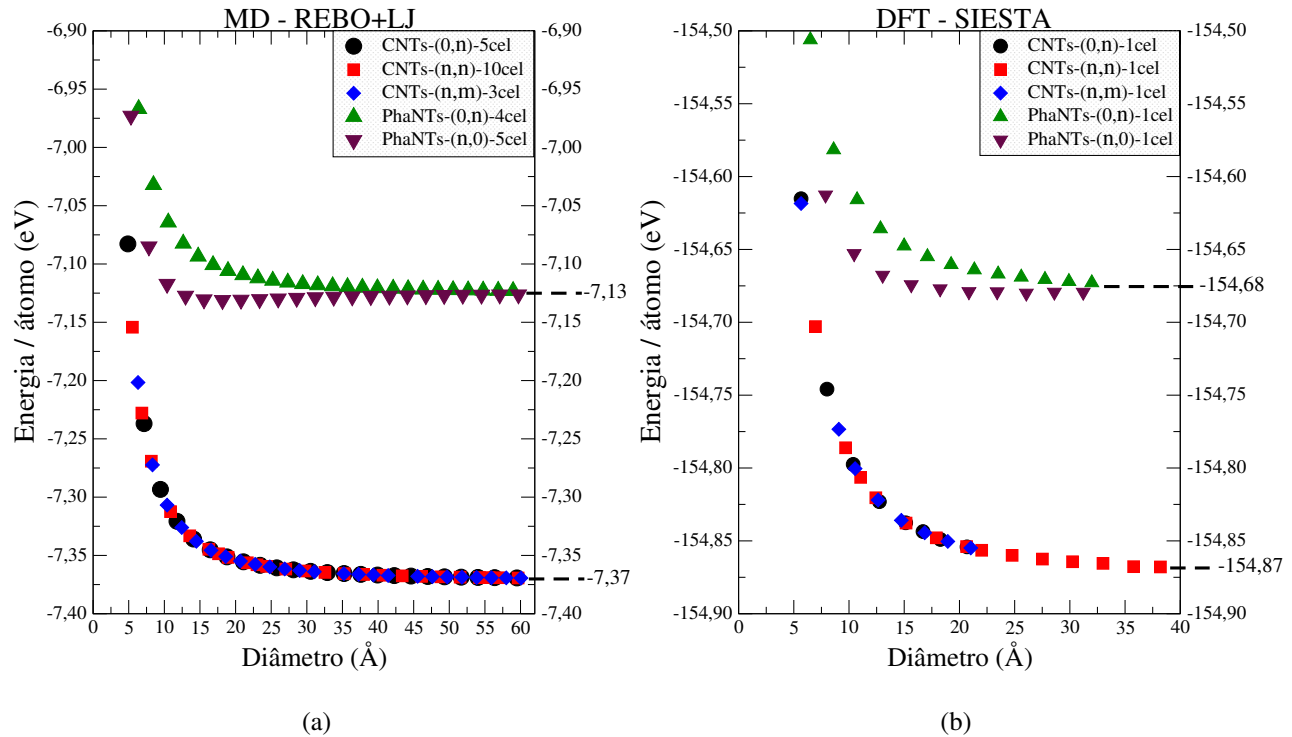


Tabela 4.1: Média da energia por átomo, em eV, para membranas de grafeno e phagrafeno.

Estrutura	Método	
	REBO+LJ	DFT
Grafeno	-7.37	-154.87
Phagrafeno	-7.13	-154.68
$\Delta\epsilon = \epsilon_{Graf} - \epsilon_{Phag}$	-0.24	-0.19

Em seguida, realizamos simulações para otimização energética de nanotubos de carbono e nanotubos de phagrafeno. O gráfico da energia por átomo em função do diâmetro se encontra na Figura 4.7.

Figura 4.7: Energia por átomo vs diâmetro para os CNTs (●) e PhaNTs (▲) com várias quiralidades.

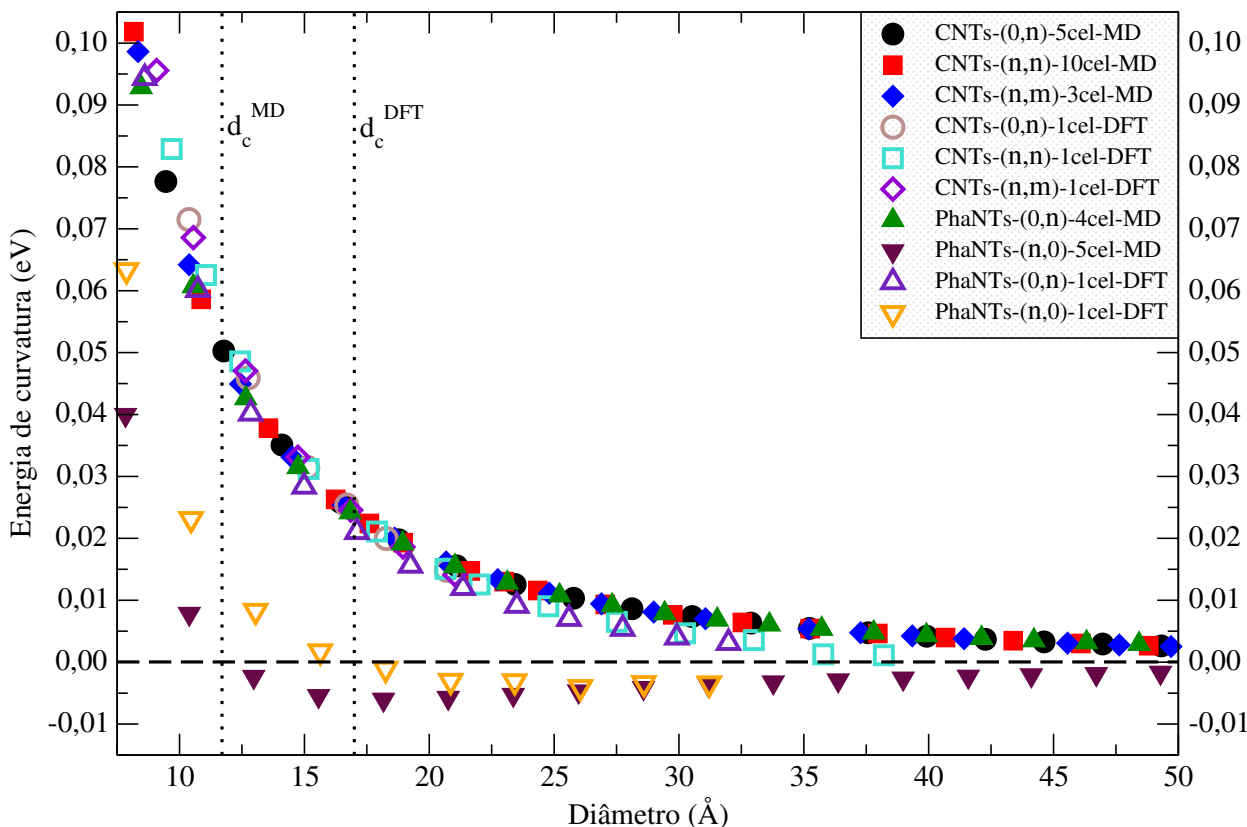


Nas simulações com REBO+LJ (Figura 4.7a) usamos nanotubos convencionais com 5 células nas quiralidade zigzag,  $(0,n)$  e  $(n,0)$ , 10 células no tipo armchair,  $(n,n)$ , e 3 células no tipo quiral,  $(n,m)$ , e nanotubos de phagrafeno com 4 células na quiralidade  $(0,n)$  e 5 células no tipo  $(n,0)$ . Nas simulações com DFT, devido ao alto custo computacional, usamos apenas uma célula em todos os nanotubos. Como esperado, a energia por átomo, nas curvas da Figura 4.7, é alta para diâmetros menores mas decresce e se aproxima de um valor constante com o aumento do diâmetro. Este valor coincide com a energia por átomo da membrana (Figura 4.6), pois com o aumento do diâmetro a curvatura do nanotubo vai reduzindo. A curva para os PhaNTs revela que com o crescimento do

diâmetro a energia por átomo tende a um valor de  $-7.13 eV$ , enquanto que a curva dos CNTs tende a  $-7.37 eV$ , em concordância com os resultados para membranas mostradas anteriormente (Tabela 4.1). Semelhantemente, em simulações com DFT, em grandes diâmetros temos uma energia por átomo de  $-154.68 eV$  para os PhaNTs e  $-154.87 eV$  para os CNTs, que também concorda com a energia por átomo para membranas (Tabela 4.1). Contudo, uma característica interessante nos PhaNTs é que a quiralidade influencia diretamente na dependência da energia para pequenos diâmetros (Figura 4.7). Para os nanotubos de quiralidade  $(n,0)$  a curva de energia está abaixo dos de quiralidade  $(0,n)$ . Ao contrário, para os nanotubos convencionais, todos os pontos acompanham a mesma tendência, sendo energeticamente independentes da quiralidade.

A diferença energética entre os estados cilíndrico ( $\epsilon_{ec}$ ) e planar ( $\epsilon_{ep}$ ) das estruturas de phagrafeno nos fornece a energia de curvatura,  $\epsilon_c$ . Para  $\epsilon_c > 0$  tem-se uma situação na qual a forma cilíndrica é menos estável em relação sua forma planar, ou seja, a estrutura “prefere” o seu estado planar do que cilíndrico. Para  $\epsilon_c < 0$  tem-se uma preferência da estrutura pelo estado cilíndrico ao invés do planar. Este último caso, acontece com os nanotubos de quiralidade  $(n,0)$ , para ambos os métodos, evidenciando que tal comportamento é da própria natureza do phagrafeno. No gráfico da Figura 4.8 mostramos a energia de curvatura em função do diâmetro.

Figura 4.8: Energia de curvatura pelo diâmetro para nanotubos convencionais e phagrafeno, usando MD (símbolos preenchidos, ● e ▲) e DFT (símbolos abertos, ○ e △).



Analisando detalhadamente a Figura 4.8 notamos que a curva para os PhaNTs está logo abaixo da curva dos CNTs independente da quiralidade, indicando que para “enrolar” uma membrana de grafeno é necessário mais energia por átomo do que uma membrana de phagrafeno. É interessante notar que observa-se uma “anomalia” nos PhaNTs com quiralidade  $(n,0)$  em relação aos demais. A variação de energia,  $\epsilon_c$ , é menor que zero para nanotubos com diâmetro maior do que o diâmetro crítico ( $d_c$ ), o que implica em pontos abaixo de zero (abaixo da linha horizontal tracejada). Os diâmetros críticos obtidos para PhaNTs do tipo  $(n,0)$  onde a estabilidade é maior na forma cilíndrica foram de  $d_c^{MD} = 11.7 \text{ \AA}$  e  $d_c^{DFT} = 17.0 \text{ \AA}$  para simulações com MD e DFT (linhas verticais pontilhadas), respectivamente. Isso equivale a nanotubos  $(5,0)$  e  $(7,0)$ , respectivamente.

Hás duas possíveis explicações deste comportamento anômalo, nos nanotubos de quiralidade  $(n,0)$ . A primeira está no fato da existência de ligações mais curtas se comparadas aos PhaNTs de quiralidade  $(0,n)$  e as membranas. Sabe-se que a energia está intimamente ligada ao comprimento de ligação, visto que a energia de interação covalente entre átomos de carbono é, em primeira aproximação em torno do equilíbrio, semelhante ao caso harmônico<sup>1</sup>. Considerando  $x$  como a variação da ligação C-C em relação ao comprimento médio de estruturas convencionais  $sp^2$  sendo  $1.42 \text{ \AA}$ , então a energia aumenta quando  $|x|$  cresce, ou seja, para ligações mais curtas e mais alongadas podemos ter maiores energias. Isso pode explicar o fato da curva da energia de ligação para os nanotubos  $(0,n)$  estarem acima da curva dos  $(n,0)$ . A segunda razão está relacionada a forte rugosidade presente nos PhaNTs do tipo  $(n,0)$ , como visto anteriormente.

## 4.2 Propriedades Elásticas dos PhaCNTs em T=0K

Esta seção é dedicada aos resultados obtidos das propriedades elásticas dos PhaNTs e CNTs simulados com MD e DFT em temperatura de 0K, ou seja, cálculos estáticos sem o acoplamento térmico sobre os átomos através de um termostato.

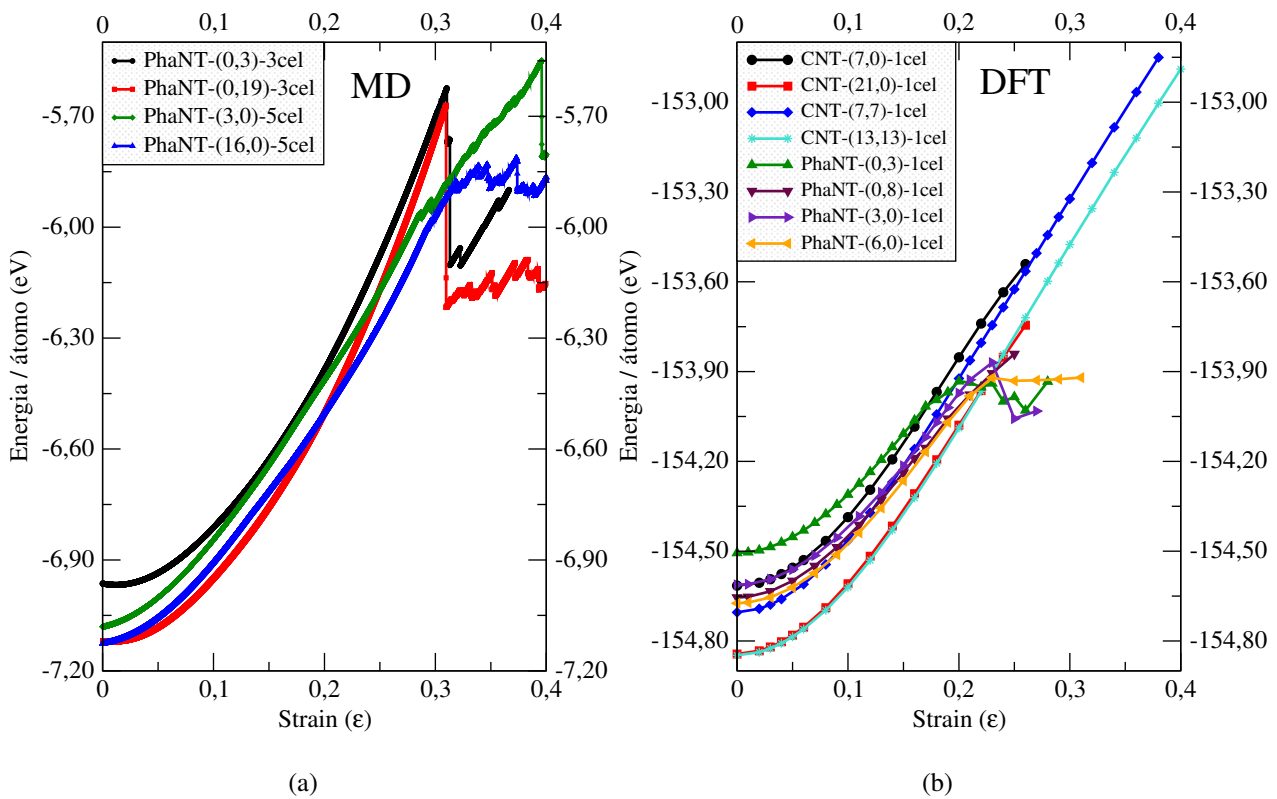
### 4.2.1 Energia vs Strain

Após submetermos as nanoestruturas de carbono sob extremas tensões ao longo do comprimento dos nanotubos, coletamos a energia por átomo juntamente com o respectivo percentual de deformação, e elaboramos a Figura 4.9. A forma parabólica inicial das curvas é similar à energia potencial elástica do sistema harmônico e o nanotubo vai aumentando a energia elástica com o acréscimo do comprimento ou, como vimos, pela variação do comprimento das ligações C-C. A queda abrupta em

<sup>1</sup>De fato, os potenciais REBO são baseados no formalismo de Tersoff que por sua vez se utilizam de potenciais tipo Morse que na região do equilíbrio são harmônicos.

um percentual de deformação indica uma mudança permanente na estrutura, devido uma quebra ou reestruturação de ligação entre os átomos de carbono. Os resultados com REBO+LJ revelam uma queda acentuada de energia em torno de 30% de strain para os PhaNTs (Figura 4.9a), apresentando ainda nitidamente curvas de maior concavidade para a quiralidade  $(0,n)$  do que para os de  $(n,0)$ . Veremos, posteriormente, que esse efeito anisotrópico irá refletir em maiores valores para o YM para os PhaNTs do tipo  $(0,n)$ . O ponto crítico, par  $(\sigma_C, \varepsilon_C)$ , foi considerado nesse trabalho quando a curva de stress-strain apresenta ininterruptas quedas de tensão.

Figura 4.9: Energia por átomo como função do strain para nanotubos submetidos a tensão uniaxial. (a) 3 e 5 células para PhaNTs  $(0,n)$  e  $(n,0)$ , respectivamente; (b) 1 célula para PhaNTs e CNTs.

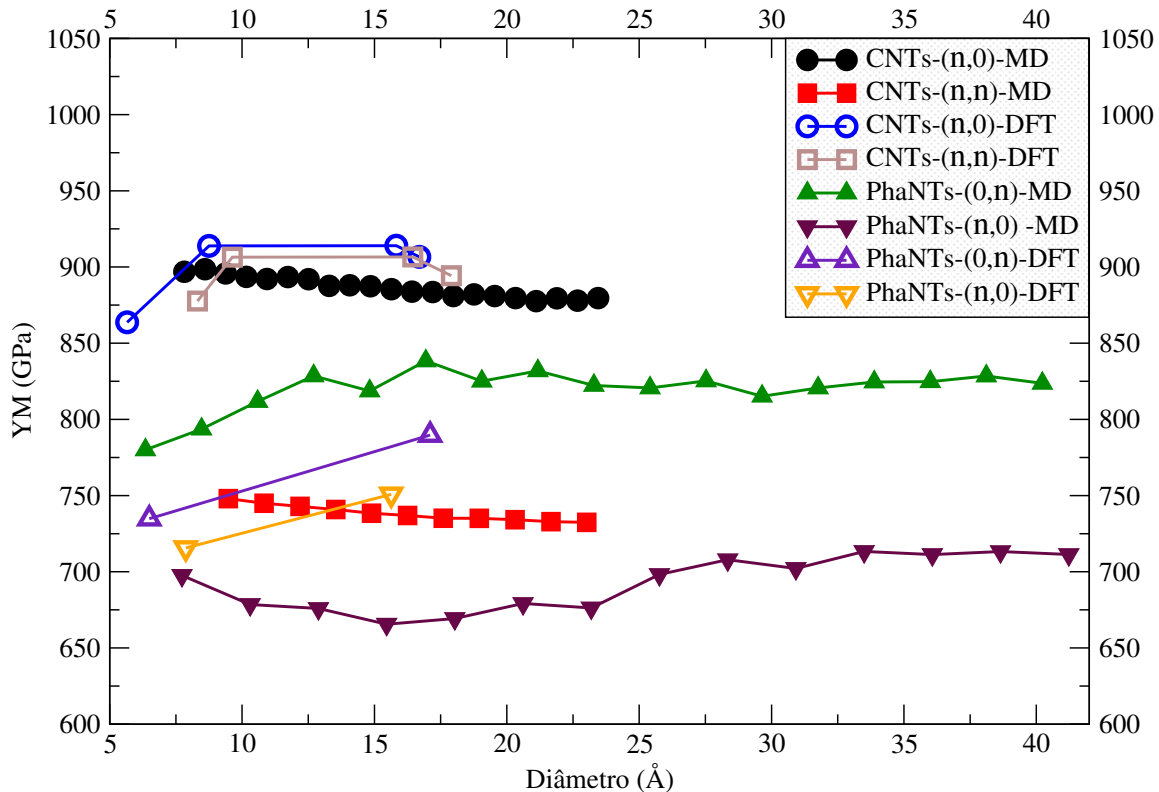


Para cálculos em DFT, além de PhaNTs, simulamos também nanotubos convencionais, e mostramos na Figura 4.9b. As curvas em DFT mostram quedas de energia em torno de 0.23 de strain para os PhaNTs, significativamente menor do que os resultados com MD. Os CNTs, por sua vez, possuem curvas energéticas de maior concavidade do que os PhaNTs, e até 40% de strain não mostraram quedas significativa de energia em nossas simulações. Tais curvas são semelhantes às curvas de energia obtidas com DFT por Fereidoon *et al.* [72], também para sistemas com CNTs.

### 4.2.2 Regime linear: Módulo de Young

Os resultados das medidas do YM em função do diâmetro, utilizando os dois métodos para os PhaNTs e CNTs, são apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10: Módulo de Young para os CNTs e PhaNTs. Os dados para CNTs a partir de simulações MD (símbolos abertos) foram extraídos de Ribeiro *et al.* [73], onde os autores consideram um regime linear de até 4%.



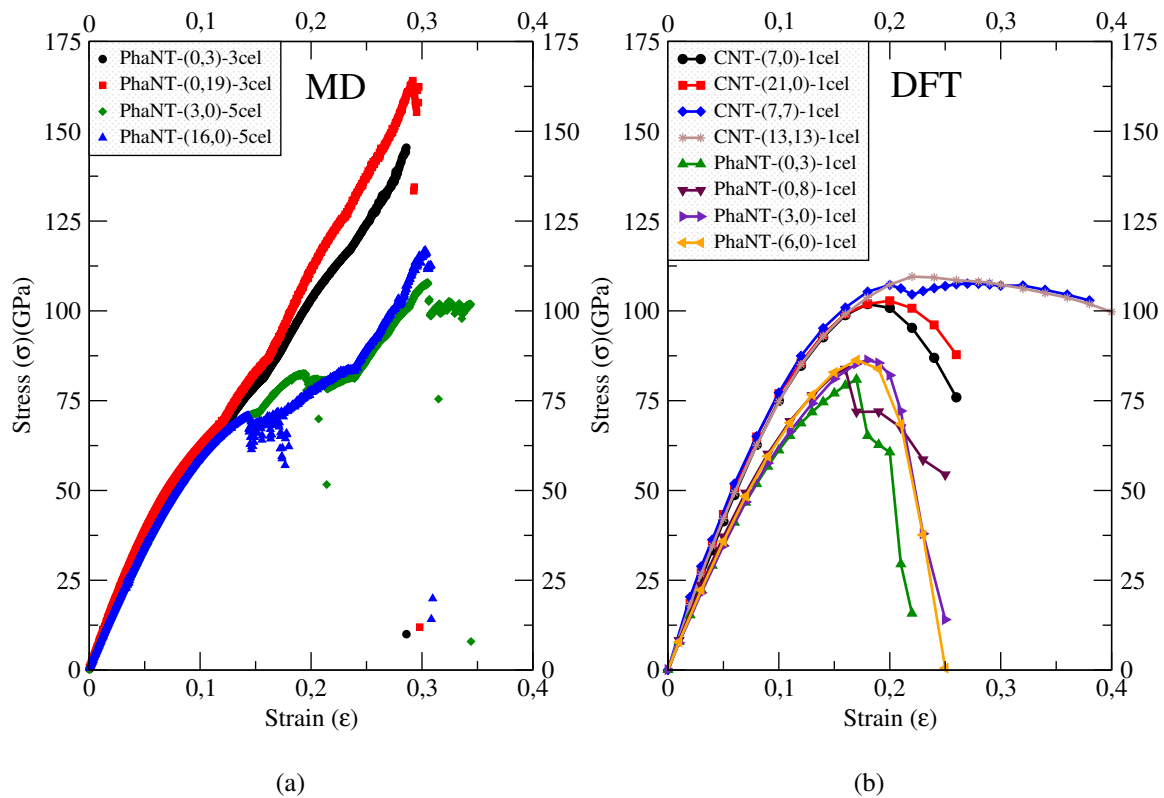
As simulações com ambos os métodos mostram um caráter anisotrópico dos PhaNTs, sendo os nanotubos de quiralidade  $(0,n)$  bem mais rígidos do que os nanotubos de quiralidade  $(n,0)$ . Inicialmente o valor do YM para os PhaNTs- $(0,n)$ , para simulações com MD, cresce com o diâmetro, mas depois se estabiliza em torno de 825 GPa. A tendência do aumento do YM entre 6 e 17 Å de diâmetro, para esses nanotubos, é vista tanto em MD quanto DFT. Os valores do YM em PhaNTs- $(n,0)$ , por outro lado, decressem suavemente até 15 Å de diâmetro, logo em seguida aumentam até 25 Å e, por fim, oscilam em torno de 710 GPa. A média do YM, para as quiralidade  $(0,n)$  e  $(n,0)$ , foi de 819.59 (762.24) e 690.95 (733.22) GPa, respectivamente, para cálculos em MD (DFT). Tais valores evidenciam uma diferença percentual de 19% (4%) maior dos PhaNTs  $(0,n)$  sobre os PhaNTs  $(n,0)$  para MD (DFT). Os CNTs, simulados com DFT, exibem elevados valores do YM, juntamente aos nanotubos  $(n,0)$ , zigzag, simulados com MD (segundo Ribeiro *et al.* [73]). As discrepâncias entre as quiralidade zigzag e armchair dos CNTs é mais alta em cálculos MD do que nos nossos cálculos utilizando DFT. Com DFT, observamos uma média do YM para os CNTs de 926.29 GPa nos nanotubos

$(n,0)$  e 929.12 GPa para nanotubos  $(n,n)$ .

### 4.2.3 Stress vs Strain: Comportamento Crítico

Apresentamos na Figura 4.11 os resultados de curvas de stress-strain para PhaNTs e CNTs, usando simulações com MD e DFT. Tais curvas foram obtidas pela análise da derivada da energia em função do strain.

Figura 4.11: Curvas de stress-strain para os PhaNTs e CNTs, usando MD (a) e DFT (b).

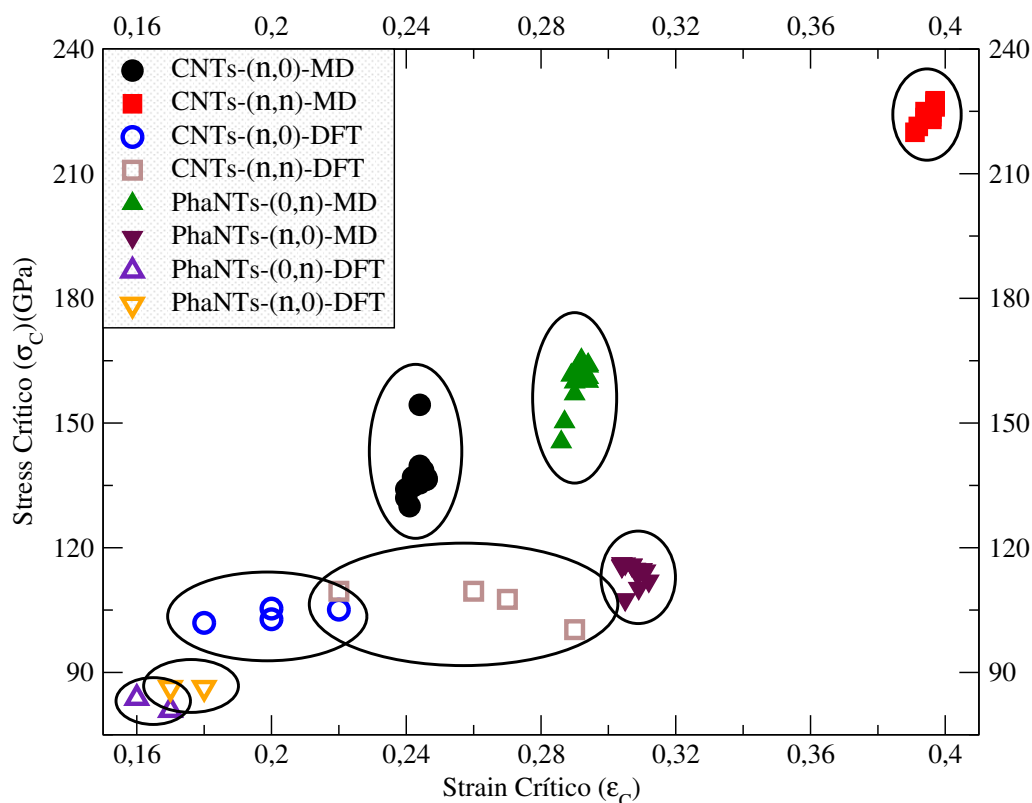


Observamos, em cálculos realizados com MD (Figura 4.11a), que as curvas têm caráter linear até 4%, evidenciando o regime elástico. Em seguida, o gráfico torna-se curvo, o que sugere uma região plástica, diminuindo a rigidez ou YM do material. Por fim, a curva volta a ter uma inclinação elevada antes do ponto crítico, caracterizando um enrijecimento final do nanotubo. As quiralidade dos PhaNTs possuem similaridades em relação ao strain crítico ( $\epsilon_C$ ), porém possuem um caráter anisotrópico em relação ao stress crítico ( $\sigma_C$ ). Os nanotubos do tipo  $(0,n)$  possuem  $\sigma_C$  médio de 160.48 GPa, enquanto os nanotubos do tipo  $(n,0)$  apresentam  $\sigma_C$  médio de 114.11 GPa. Também, é notável uma irregularidade envolvendo os nanotubos  $(n,0)$  que exibem uma queda de tensão no intervalo entre 15-20% de strain. Por fim, ambas as quiralidade compartilham o mesmo  $\epsilon_C$ , próximo de 30%. Nossos resultados revelam o dobro de valores de  $\sigma_C$  e  $\epsilon_C$  para os PhaNTs em relação as membranas de phagrafeno [28], como mostrado anteriormente na Tabela 2.3. Tal discrepância será

discutida posteriormente.

As simulações computacionais com DFT (Figura 4.11b) exibem curvas de stress-strain para PhaNTs com médias de 84.34 GPa e 0.17 para  $\sigma_C$  e  $\epsilon_C$ , respectivamente, bem próximos de resultados para membranas de phagrafeno obtidos, com primeiros princípios, por Sun *et al.* [34]. As pequenas discrepâncias em ambas as quiralidade dos PhaNTs indica, novamente, o caráter anisotrópico dos nanotubos de phagrafeno. A irregularidade encontrada nos  $(n,0)$ -PhaNTs com MD não é observada em simulações com DFT. Por fim, os nanotubos convencionais contêm maiores  $\sigma_C$  e  $\epsilon_C$  do que os PhaNTs, com médias de 105.95 GPa e 0.23, respectivamente. Os resultados para os CNTs com DFT, no atual trabalho, está em concordância com os resultados de outros autores [74–76].

Figura 4.12: Resultados de  $\sigma_C$  e  $\epsilon_C$  para os PhaCNTs em T=0K. Valores para CNTs com MD (símbolos abertos) foram extraídos de [73].



Os valores de stress e strain críticos coletados para todas as estruturas são mostrados no gráfico da Figura 4.12. Notoriamente, os valores encontrados por meio de dinâmica molecular são significativamente maiores do que para valores obtidos por DFT. A quiralidade  $(n,0)$  para os PhaNTs é bem descrita por MD, se comparada aos valores dos CNTs com DFT. A média de  $\sigma_C$ , prevista com simulações MD (DFT), é igual a 160.48 (82.36) GPa para os PhaNTs de quiralidade  $(0,n)$  e de 114.11 (86.32) GPa para os nanotubos do tipo  $(n,0)$ . Nanotubos de carbono convencionais constataam um stress crítico e strain crítico de 103.8 (108.1) GPa e 0.20 (0.26), para nanotubos zigzag (armchair), respectivamente, em nossas simulações com DFT. Comparativamente aos resultados obtidos por Ri-

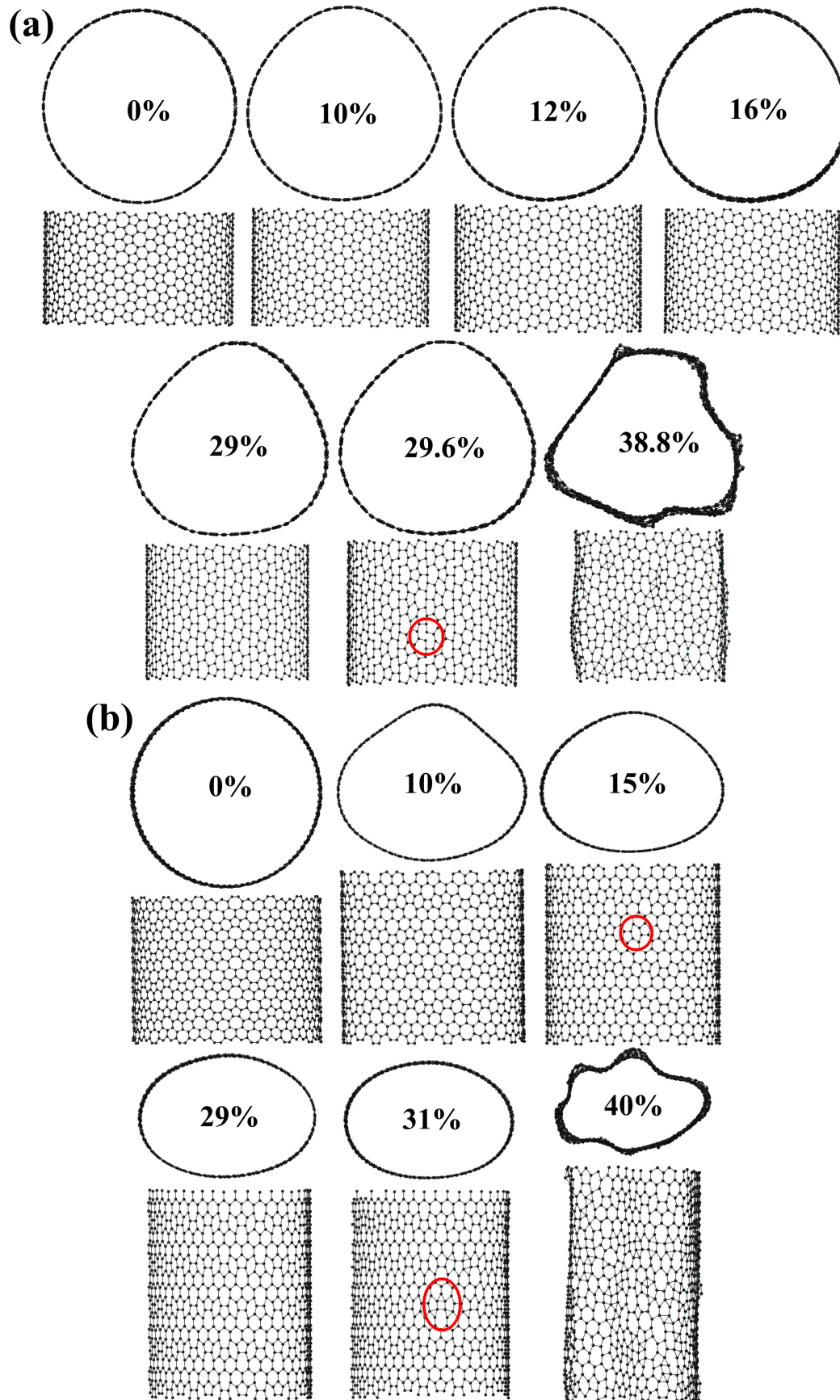
beiro *et al.* [73] a tensão crítica dos CNTs obtidas com MD em relação aos nossos resultados com simulações via DFT, é 32% maior no caso  $(n,0)$  e o dobro no caso  $(n,n)$ .

Para compreender ainda mais os efeitos de tensão nos PhaCNTs, analisamos o processo de evolução da geometria das estruturas em pontos específicos de deformação. É perceptível o processo de ovalização do nanotubo a partir de 10% de strain. Para os cálculos clássicos, o nanotubo de phagrafeno  $(0,19)$  não mostrou modificações expressivas no regime plástico entre 10-16% (Figura 4.13a). Porém, em  $\varepsilon = 29\%$ , próximo da ruptura, observamos que as ligações  $C_{18}-C_{19}$ , que divide um hexágono e um heptágono (Figura 2.7), e  $C_{19}-C_{20}$ , que divide dois hexágonos, alinham-se paralelamente à direção de aplicação da tensão. As falhas iniciam-se em 29.6% de deformação, com o rompimento das ligações  $C_{19}-C_{20}$ . A quebra dessas ligações também foram identificadas por Pererira *et al.* [28] com dinâmica molecular, em membranas de phagrafeno esticadas na mesma direção dos PhaNTs  $(0,n)$ . Entretanto, os autores não identificaram a superelongação destas duas ligações e a membrana não suporta strain superior a 20%. Após o ponto crítico ( $\varepsilon = 38.8\%$ ), o nanotubo perde sua característica estrutural inicial com múltiplos defeitos ao longo do nanotubo. O mesmo comportamento foi observado em todos os PhaNTs do tipo  $(0,n)$ .

As etapas da evolução geométrica no nanotubo de phagrafeno  $(16,0)$  é observado na Figura 4.13b. O limite elástico acontece em aproximadamente 10% de strain, onde não é notado presença de falhas. A irregularidade presente nos  $(n,0)$ -PhaNTs, em  $\varepsilon = 15\%$ , dá-se por meio do acentuado achatamento das ligações nos hexágonos, provocando a saturação da tensão (ver Figura 4.11a) e uma reestruturação nos nanotubos. Instantes antes da queda abrupta, em 29% de strain, o achatamento dos hexágonos se distribuiu ao longo do nanotubo, porém nem todos são afetados, apenas os hexágonos cercados diretamente por 2 pentágonos e 2 heptágonos. Os primeiros defeitos, aparece em 31% de strain, nos hexágonos, onde há reconstruções locais com o surgimento de anéis de carbono triangulares e retangulares. O estágio mais avançado do nanotubo  $(16,0)$ , em  $\varepsilon = 40\%$ , é visto na Figura 4.13b com amplas falhas e com átomos de carbono se sobressaindo para fora da superfície do nanotubo.

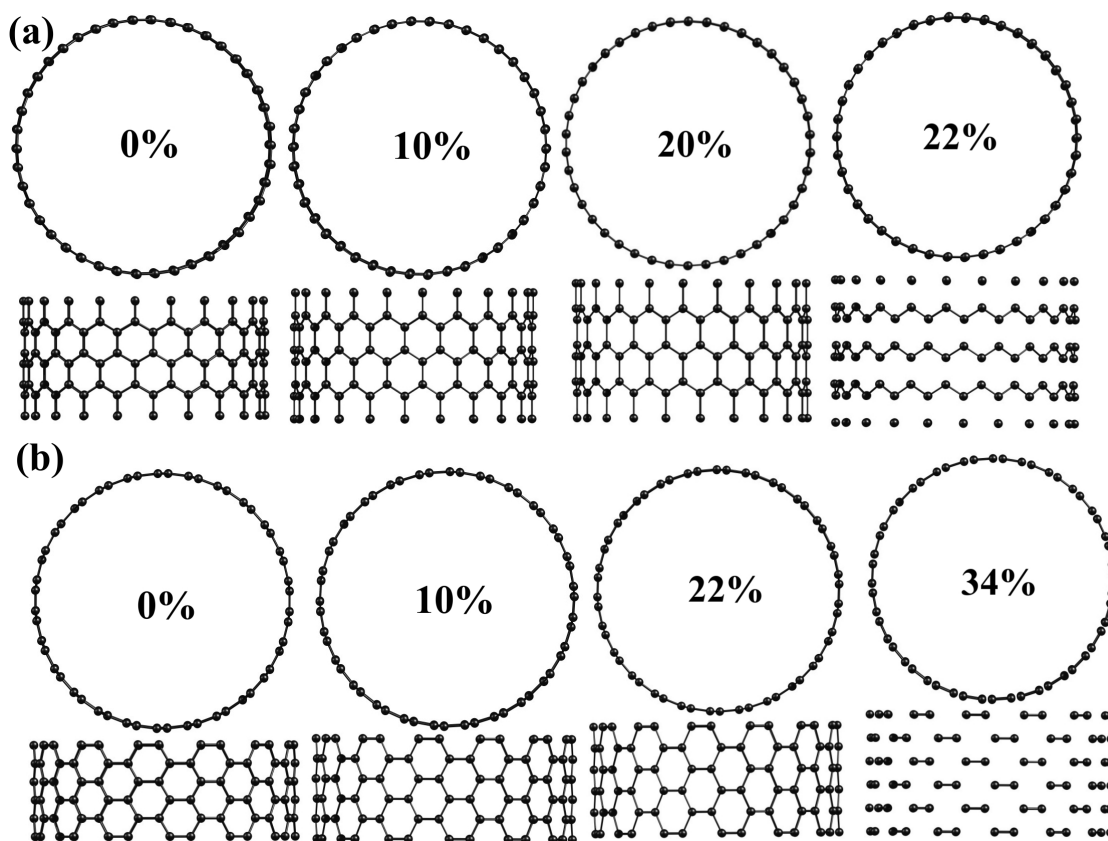


Figura 4.13: Estados dos PhaNTs em alguns pontos de strain sob tensão longitudinal com MD. Nanotubos (0,19) e (16,0) para (a) e (b), respectivamente.



Analogamente às análises de deformações estruturais com REBO+LJ, também investigamos os PhaCNTs com DFT. Para efeito de comparação, os CNTs foram analisados em alguns pontos de strain conforme mostrado na Figura 4.14.

Figura 4.14: Configuração estrutural dos CNTs submetidos a stress-strain, via DFT. Os nanotubos (a) e (b) são (21,0) e (13,13), respectivamente.



Para o CNT (21,0), em 20% de strain, nota-se elevados comprimentos de ligação (Figura 4.14a). As falhas aparecem com a quebra da ligação  $C_1-C_2$ , em  $\varepsilon = 22\%$ , formando estruturas zig-zague de carbono perpendicular ao comprimento do nanotubo. O CNT (13,13), por sua vez, apresenta queda abrupta de tensão após 22% de strain (Figura 4.14b). A ligação  $C_2-C_3$  que se encontra paralela a deformação longitudinal é a mais afetada pela tensão. Em  $\varepsilon = 34\%$  a estrutura encontra-se com todas as ligações  $C_2-C_3$  rompidas. Tais comportamentos dos CNTs sob tensão axial também foram observados por Ribeiro *et al.* [73].

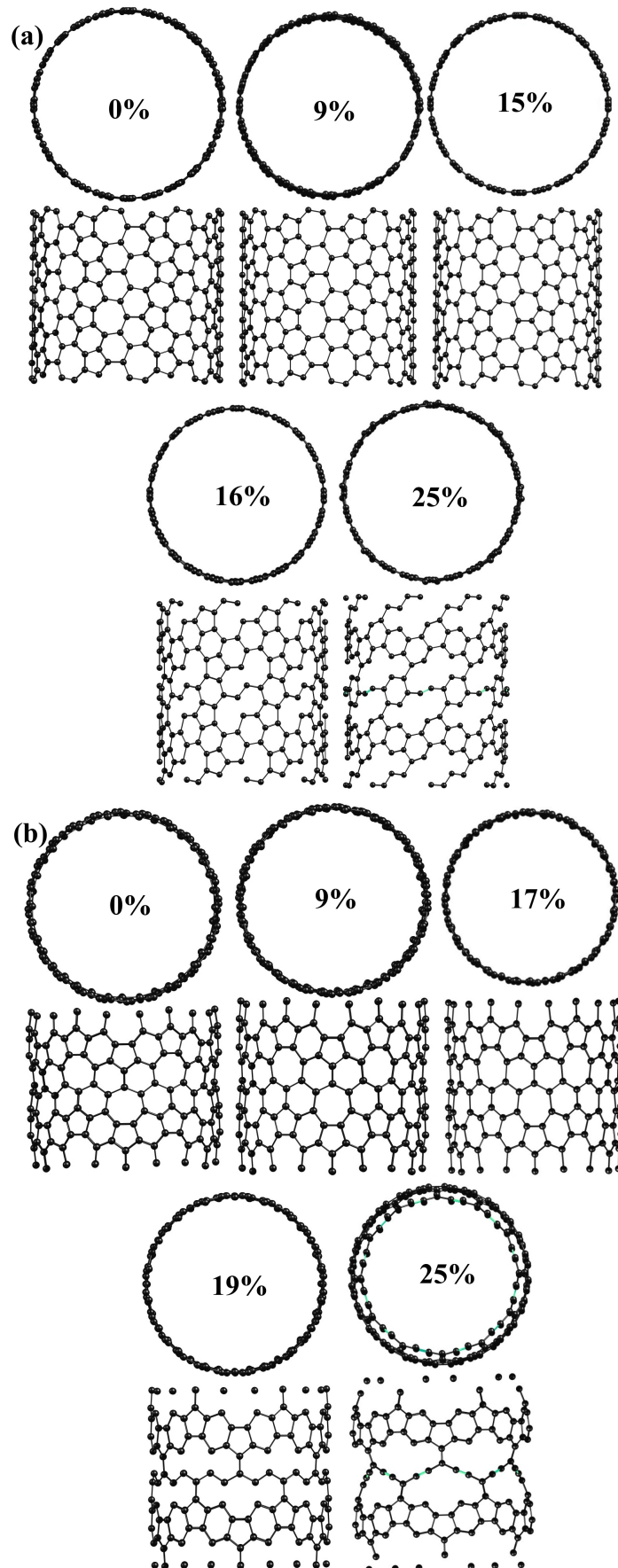
A evolução geométrica do PhaNT (0,8) submetido a tensão uniaxial com DFT é esquematizado na Figura 4.15a. Até  $\varepsilon = 15\%$  o nanotubo não apresentou mudanças significativas em sua estrutura. A partir de 16% de strain é observado o início do rompimento de ligações que divide lateralmente hexágonos e heptágonos (ligação  $C_{17}-C_{18}$  da Figura 2.7). Em  $\varepsilon = 25\%$  é interessante notar que o rompimento de mais ligações ocasiona o desaparecimento de pentágonos e heptágonos, restando apenas anéis hexagonais. O PhaNT (6,0), na Figura 4.15b, tem rugosidade inicial considerável, mas diminui

sua rugosidade com o aumento da deformação longitudinal, e ainda, suas deformações permanentes surgem após 17% de alongação. As primeiras ligações rompidas são as paralelas à direção de aplicação da tensão (ligações C<sub>12</sub>-C<sub>17</sub> e C<sub>9</sub>-C<sub>19</sub>). Novamente a ruptura acontece na união de heptágonos com hexágonos. No strain de 25% o PhaNT apresenta pequenas cadeias de carbono formadas pela ruptura de ligações de heptágonos, e apenas pentágonos e hexágonos são remanescentes na estrutura. Por fim, o nanotubo adquire novamente o caráter rugoso em  $\varepsilon = 25\%$ .

O estudo de Sun *et al.* [34], usando DFT em membranas de phagrafeno, revela rupturas das ligações C-C semelhantemente encontradas em nosso trabalho para os PhaNTs (0,*n*) e (*n*,0) com o mesmo método. Isso sugere que o processo de ruptura dos nanotubos de phagrafeno é similar às membranas, conforme demonstrado aqui via DFT.

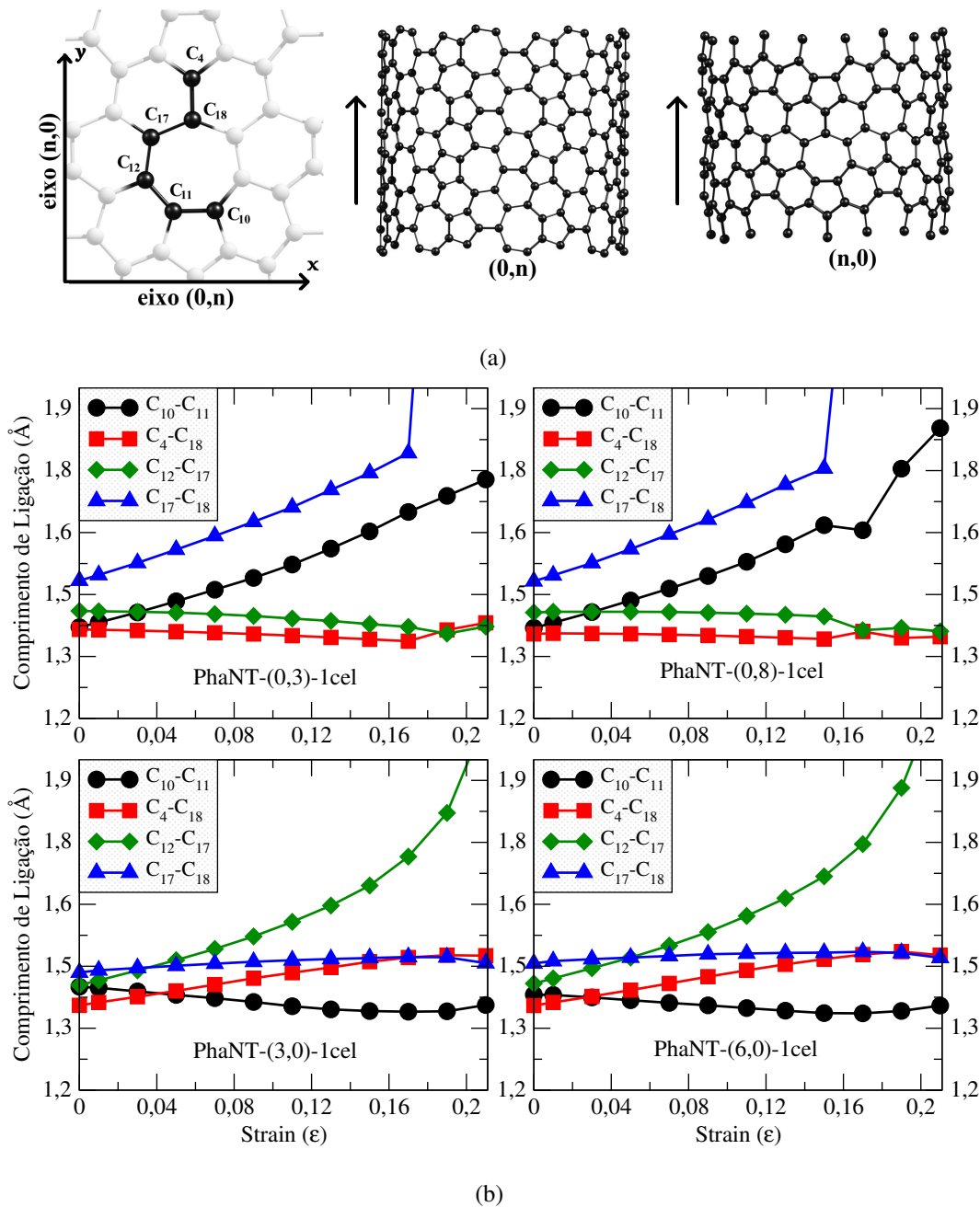
Ainda usando DFT, realizamos um acompanhamento da evolução das ligações C-C nos PhaNTs.

Figura 4.15: Disposição estrutural dos PhaCNTs (0,8) e (6,0) em (a) e (b), respectivamente, com aplicação de tensão longitudinal.



A evolução do comprimento das ligações  $C_{10}-C_{11}$ ,  $C_4-C_{18}$ ,  $C_{12}-C_{17}$  e  $C_{17}-C_{18}$  (Figura 4.16a) com a aplicação do strain, nos PhaNTs, é mostrado na Figura 4.16b.

Figura 4.16: (a) Ligações que foram analisadas presentes nos PhaNTs e (b) evolução do comprimento de ligações analisadas, submetidos a cálculos com DFT.



Quando se aplica tensão nos PhaNTs do tipo  $(0,n)$ , a ligação  $C_{10}-C_{11}$  é paralela ao eixo do comprimento do nanotubo (direção  $x$  Figura 4.16a), e ela cresce consideravelmente juntamente com ligações  $C_{17}-C_{18}$  (Figura 4.16b). Porém, essa mesma ligação é perpendicular quando a tensão é aplicada nos PhaNTs do tipo  $(n,0)$ , ou seja, na direção  $y$ , e sofre uma leve contração com o aumento do strain. Inversamente, a ligação  $C_4-C_{18}$  é perpendicular ao eixo longitudinal do nanotubo no tipo  $(0,n)$ , não

sofrendo variação significativa à aplicação do stress, e paralela ao eixo longitudinal no tipo  $(n,0)$ , crescendo consideravelmente com o aumento do strain. A ligação  $C_{12}-C_{17}$ , praticamente não muda nos nanotubos de quiralidade  $(0,n)$ , mas possuiu um brusco aumento até sua ruptura em 0.19 de strain nos nanotubos do tipo  $(n,0)$ . Por fim, a ligação  $C_{17}-C_{18}$ , ao ser esticada na direção  $x$ , cresce vertiginosamente com aumento do strain, nos PhaNTs de quiralidade  $(0,n)$ , rompendo-se em 0.16 de strain, mas não sofre modificações profundas nos PhaNTs do tipo  $(n,0)$ . Interessante notar a ligação  $C_4-C_{18}$  nos PhaNTs  $(n,0)$ , mesmo estando alinhado à aplicação de strain permanece em torno de 1.5 Å até o ponto crítico. Esta ligação  $C_4-C_{18}$  permanece estável mesmo nos strains 19% e 25% dos PhaNTs  $(n,0)$  (ver Figura 4.14b)

A Tabela 4.2 mostra os resultados obtidos neste trabalho com DFT, para os CNTs, e os encontrados na literatura. Os valores de  $Y_M$ ,  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$  obtidos são coerentes aos de outros autores. Por exemplo, os valores de  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$  dos nanotubos  $(7,0)$  e  $(6,6)$ , que simulamos, estão em excelente concordância com os resultados de Hung *et al.* [74] para os mesmos nanotubos.

Tabela 4.2: Comparação entre os valores de  $Y_M$ ,  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$ , com DFT, obtidos na literatura e o atual trabalho para CNTs.

	$(n, m)$	Diâmetro (Å)	$Y_M$ (GPa)	$\sigma_C$ (GPa)	$\varepsilon_C$	Autor
Zigzag	(7,0)	5.7	863.7	101.9	0.18	Atual
			997	102.3	0.18	Hung <i>et al.</i> [74]
	(8,0)	6.4	992	110	0.25	Mori <i>et al.</i> [75]
	(10,0)	8.0	940	105	0.20	Mielke <i>et al.</i> [76]
	(11,0)	8.8	960.2	105.4	0.20	Atual
	(20,0)	15.8	974.6	105.1	0.22	
	(21,0)	16.7	906.7	102.8	0.20	
Armchair	(5,5)	6.9	981	103.8	0.32	Hung <i>et al.</i> [74]
			960	110	0.30	Mielke <i>et al.</i> [76]
			1032	100	0.22	Mori <i>et al.</i> [75]
	(6,6)	8.3	877.7	103.0	0.29	Atual
			978	105.4	0.31	Hung <i>et al.</i> [74]
	(7,7)	9.6	969.2	107.6	0.27	Atual
	(12,12)	16.4	975.3	112.1	0.26	
	(13,13)	17.9	894.3	109.5	0.22	

As medidas obtidas com dinâmica molecular e DFT para nanotubos de phagrafeno são expostas nas Tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

Tabela 4.3: Dados das grandezas elásticas obtidos via DFT para os PhaNTs.

$(n, m)$	YM (GPa)	$\sigma_c$ (GPa)	$\varepsilon_c$
(0,3)	734.8	80.9	0.17
(0,8)	789.7	83.9	0.16
<b>Médias (0, n)</b>	762.3	82.4	0.17
(3,0)	715.6	86.3	0.18
(6,0)	750.8	86.3	0.17
<b>Médias (n, 0)</b>	733.2	86.3	0.18
<b>Média Total</b>	747.7	84.35	0.17

Tabela 4.4: Medidas do diâmetro, comprimento ( $L_0$ ), módulo de Young ( $YM$ ), strain crítico ( $\varepsilon_c$ ) e stress crítico ( $\sigma_c$ ) para os PhaNTs usando potenciais REBO+LJ.

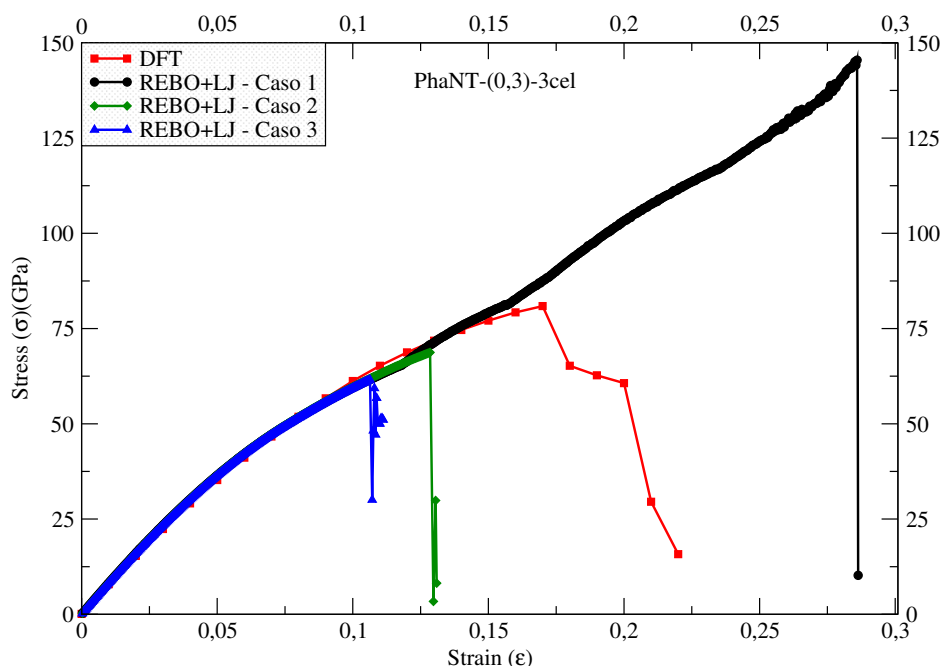
$n$	Diâmetro (Å)		$L_0$ (Å)		YM (GPa)		$\sigma_c$ (GPa)		$\varepsilon_c$	
	(0,n)	(n,0)	(0,n)	(n,0)	(0,n)	(n,0)	(0,n)	(n,0)	(0,n)	(n,0)
3	6.4	7.8	23.7	32.0	779.99	697.60	145.44	107.53	0.286	0.305
4	8.5	10.4	23.7	32.0	793.62	678.50	150.28	110.25	0.287	0.309
5	10.6	13.0	23.7	32.0	811.74	675.90	157.00	113.76	0.290	0.309
6	12.6	15.6	23.7	32.0	828.55	665.58	161.51	114.77	0.289	0.310
7	14.7	18.2	23.7	32.0	818.64	669.33	159.84	114.43	0.290	0.311
8	16.8	20.8	23.7	32.0	838.37	679.18	165.19	114.56	0.292	0.308
9	18.9	23.4	23.7	32.0	825.06	676.26	162.01	114.86	0.291	0.308
10	21.0	26.0	23.7	32.0	831.84	698.21	163.61	115.81	0.291	0.307
11	23.1	28.6	23.7	32.0	822.26	707.91	162.71	112.02	0.292	0.312
12	25.2	31.2	23.7	32.0	820.61	702.18	163.67	115.89	0.294	0.307
13	27.3	33.8	23.7	32.0	825.27	713.32	163.36	116.15	0.292	0.305
14	29.4	36.4	23.7	32.0	815.18	711.27	160.94	115.51	0.294	0.304
15	31.5	39.0	23.7	32.0	820.63	713.24	163.51	115.78	0.292	0.304
16	33.6	41.6	23.7	32.0	824.53	711.32	163.03	116.22	0.292	0.304
17	35.7	-	23.7	-	824.72	-	160.01	-	0.294	-
18	37.8	-	23.7	-	828.45	-	164.05	-	0.294	-
19	39.9	-	23.7	-	823.64	-	161.95	-	0.292	-
<b>Médias</b>					819.59	690.95	160.48	114.11	0.293	0.307

#### 4.2.4 Influência do Raio de Corte no processo de ruptura

Realizamos ainda simulações com modificações nos raios de corte ( $D_{ij}^{max}$  e  $D_{ij}^{min}$ , na Eq. 3.5) a fim de compreender as discrepâncias observadas nos cálculos com REBO+LJ tradicional e os cálculos DFT. É importante salientar que modificações nos raios de corte não alteram significativamente as propriedades de equilíbrio dos PhaNTs, como rugosidade, estabilidade energética e YM.

Ao modificar os raios de corte  $D_{ij}^{max}$  e  $D_{ij}^{min}$ , em nossas simulações com MD, observamos algumas mudanças significativas nas curvas de stress-strain dos PhaNTs. As alterações nos raios de corte permitem controlar a atuação da função  $f^c(r_{ij})$  (Eq. 3.5) no potencial entre pares de átomos de carbono interagindo covalentemente. Dessa forma, uma boa escolha dos raios de corte possibilita uma boa aproximação dos cálculos com REBO+LJ aos cálculos com DFT. Por exemplo, escolhemos para o denominado “Caso 2” valores de  $D_{ij}^{min} = 1.98 \text{ \AA}$  e  $D_{ij}^{max} = 2.0 \text{ \AA}$ . Para o denominado “Caso 3”, escolhemos  $D_{ij}^{min} = 1.70 \text{ \AA}$  e  $D_{ij}^{max} = 1.72 \text{ \AA}$ . Apresentamos na Figura 4.17 as curvas de stress-strain para o nanotubo de phagrafeno (0,3) com os Casos 2 e 3, juntamente com as curvas para REBO+LJ (Caso 1) e DFT já discutidas.

Figura 4.17: Comparativo entre as curvas de stress-strain para o nanotubo (0,3), incluindo os diferentes raios de corte.



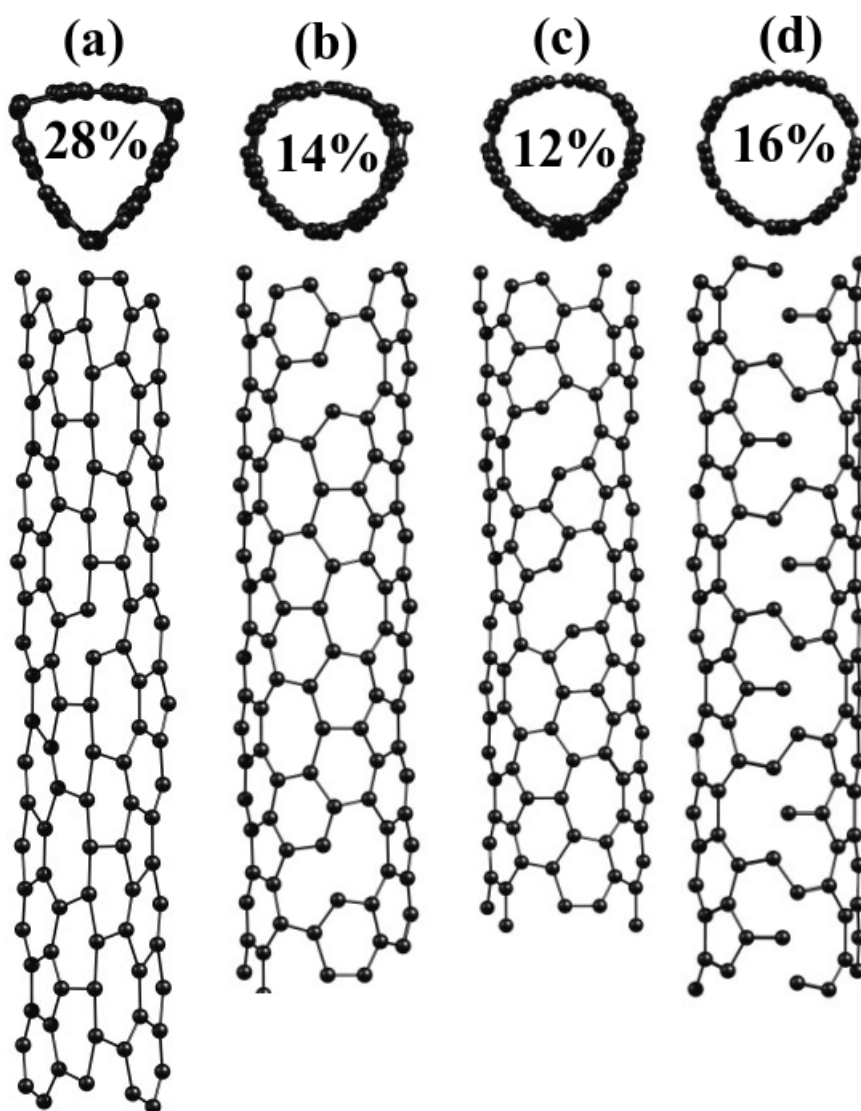
As curvas de stress-strain com raios de corte modificados (Casos 2 e 3 da Figura 4.17) são bem mais próximas da curva obtida com DFT. A modificação no raio de corte ocasiona o desaparecimento da região acentuada a partir de 15% de strain para altas-tensões registradas na curva original. O Caso 2 (Caso 3) apresenta um stress crítico 15% (24%) menor do que a curva com DFT, e a média do strain dos testes passa a ser de 0.12. Ressaltamos que a situação original (Caso 1) possui discrepâncias de



quase 80% acima dos valores  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$  obtidos via DFT. A mesma característica foi constatada no nanotubo (0,19) que apresenta maior diâmetro.

Mostramos na Figura 4.18 as fraturas das ligações no nanotubo (0,3) para os quatro procedimentos. As rupturas das ligações nos Casos 2 e 3 se assemelham às falhas encontradas no DFT. Isso indica que ao se ajustar o raio de corte há uma boa descrição da simulação MD no processo de estiramento dos nanotubos.

Figura 4.18: Fraturas obtidas no PhaNT (0,3) usando os três procedimentos com REBO+LJ para o Caso 1 (a), Caso 2 (b), Caso 3 (c) e com DFT (d).



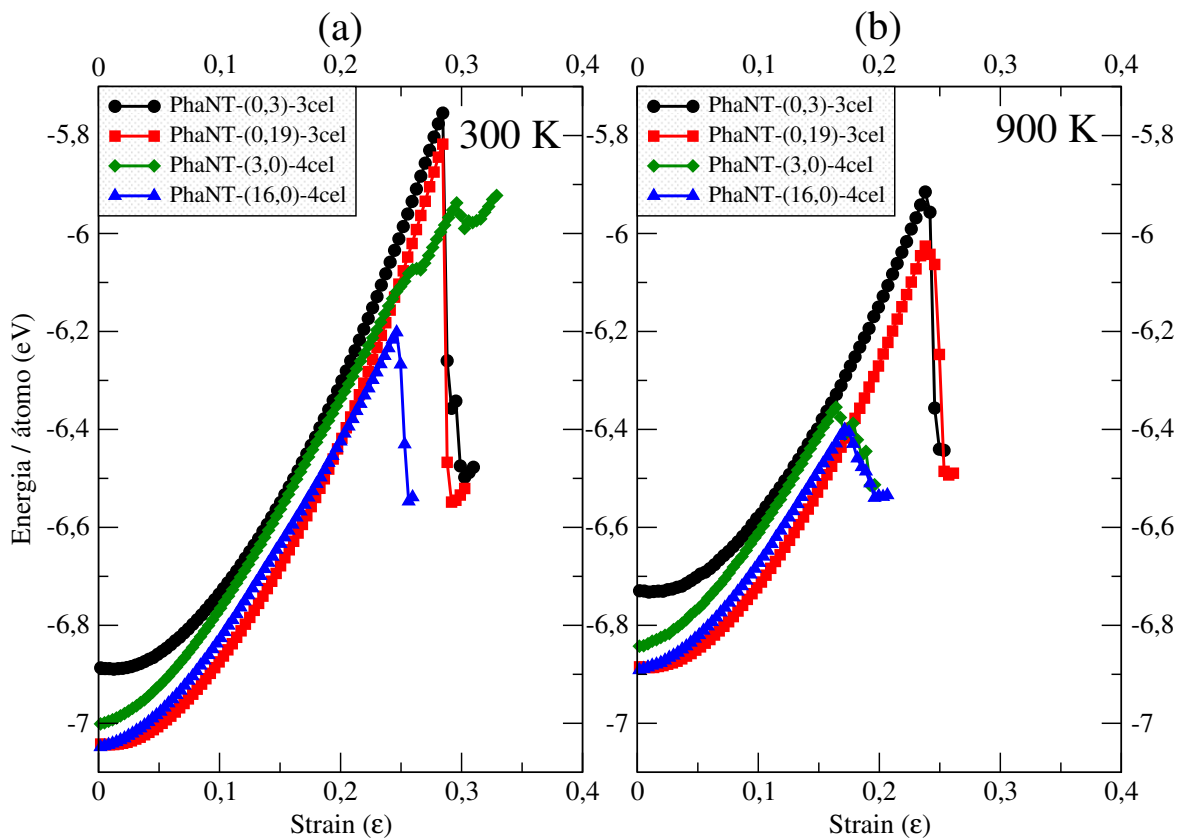
### 4.3 Propriedades Elásticas dos PhaCNTs em $T > 0K$

Nesta seção discutiremos os resultados do efeito de tensão em nanotubos de phagrafeno em temperaturas iguais a 300 K e a 900 K.

#### 4.3.1 Energia vs Strain

De acordo com as Tabelas 2.2 e 2.3, estudos sugerem que tanto os nanotubos convencionais quanto as membranas de phagrafeno diminuem gradativamente as grandezas elásticas ( $Y_M$ ,  $\sigma_C$  e  $\epsilon_C$ ) com o aumento da temperatura. Tal comportamento é portanto, esperado em nossas simulações.

Figura 4.19: Energia total por átomo em função do strain para PhaNTs, com temperaturas de (a) 300 K e (b) 900 K.



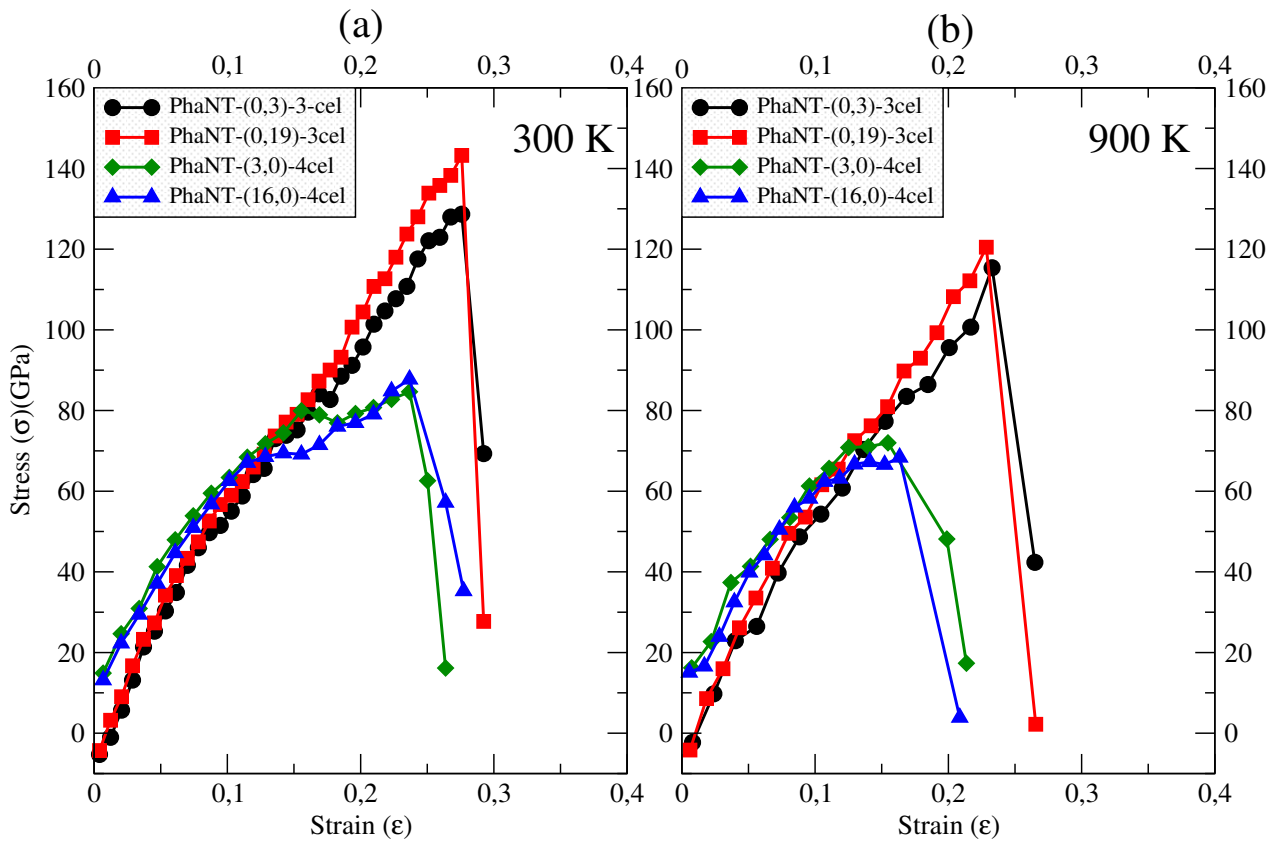
A curva de energia total (potencial+cinética) em função do strain possui mudanças significativas (Figura 4.19). O aquecimento das nanoestruturas desloca as curvas verticalmente, já que os nanotubos ganham energia térmica (cinética). Observamos que a temperatura causa uma leve dilatação nos nanotubos do tipo  $(0,n)$  e uma leve contração nos nanotubos do tipo  $(n,0)$ , ambos em zero de strain. Verificamos mínimos de energia nos nanotubos  $(0,n)$  após o início do processo de deformação típico de estruturas que se expandem com a temperatura. Como discutido anteriormente, as curvas em  $T=0$  K possuem queda de energia após 30% de deformação nas duas quiralidade. O efeito de temperatura

enfraquece as ligações entre átomos de carbono, reduzindo as quedas de energia para 0.28 de strain, em  $T=300$  K (Figura 4.19a), e para 0.25, em  $T=900$  K (Figura 4.19b).

### 4.3.2 Stress vs Strain

Exibimos na Figura 4.20 os resultados para as curvas de stress-strain com temperatura. É claramente observado o efeito da dilatação e da contração, nos nanotubos  $(0,n)$  e  $(n,0)$ , respectivamente. Os PhaNTs do tipo  $(0,n)$ , dilatados, possuem inicialmente tensão negativa em seu sistema, indicando favorecimento à aplicação de tensão. Nanotubos do tipo  $(n,0)$ , contraídos, têm tensão inicial positiva, resistindo inicialmente à aplicação de strain.

Figura 4.20: Stress aplicado aos PhaNTs em função do strain, em  $T$  igual a 300 K (a) e a 900 K (b).



Observamos que a temperatura de 300 (900) K provoca uma redução de 11% (24%) no valor médio do  $\sigma_C$ , na quiralidade  $(0,n)$ , em relação a  $T=0$  K. O percentual de redução foi maior para a quiralidade  $(n,0)$ , cerca de 24% (39%) para a temperatura de 300 (900) K. A média do strain crítico diminui para 0.29 (0.23), nos nanotubos do tipo  $(0,n)$ , e para 0.24 (0.16) nos nanotubs  $(n,0)$ , em 300 (900) K de temperatura. Obtivemos em nossas simulações um leve aumento de  $\sim 1\%$ , em 300 K, da média do YM para os PhaNTs do tipo  $(0,n)$ , mas uma redução em 900 K de 7% em comparação a 0 K. Enquanto isso, os nanotubos do tipo  $(n,0)$  apresentam uma redução de 13% (27%) em 300 (900)

K de temperatura. A Tabela 4.5 expõe os resultados para os nanotubos de phagrafeno submetidos à tensão longitudinal em 300 e 900 K.

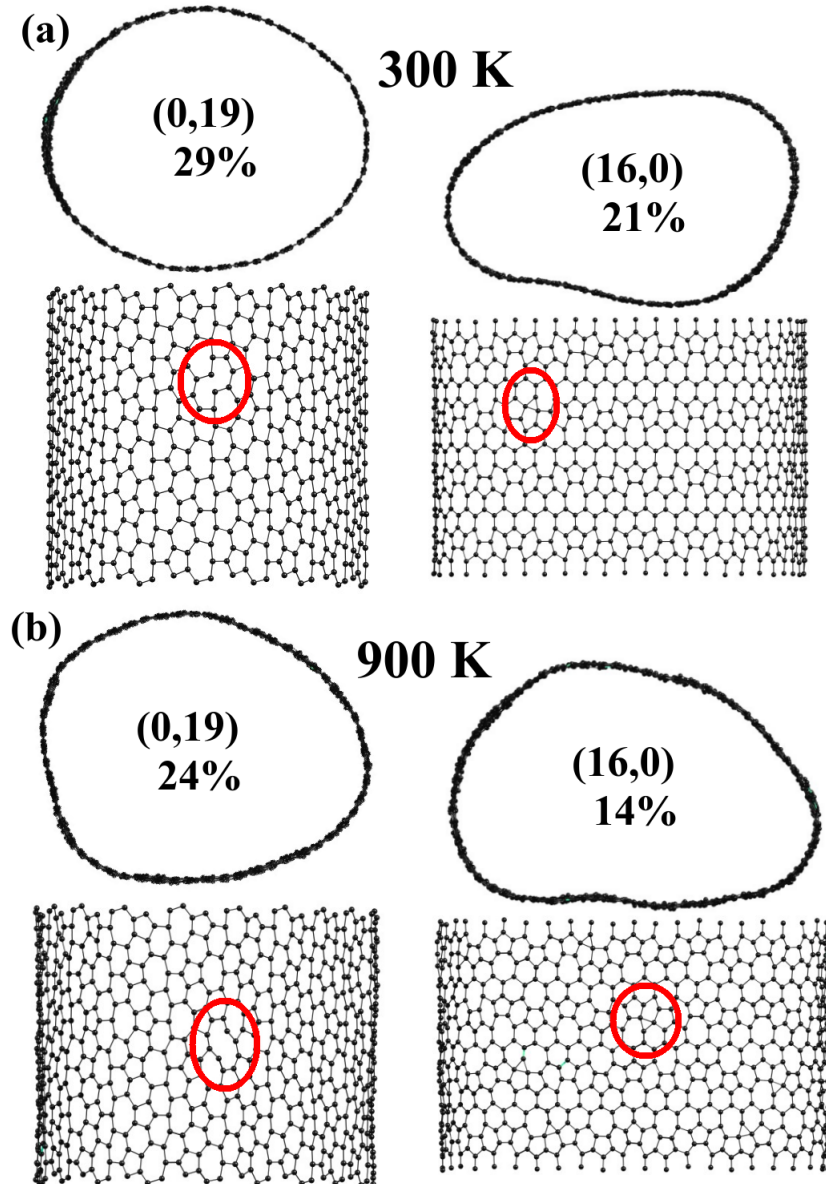
Tabela 4.5: Efeito de temperatura nas grandezas elásticas dos PhaNTs, através de dinâmica molecular.

$(n, m)$	YM (GPa)			$\sigma_C$ (GPa)			$\varepsilon_C$		
	0 K	300 K	900 K	0 K	300 K	900 K	0 K	300 K	900 K
(0,3)	780.0	752.8	749.7	145.4	128.7	115.4	0.29	0.28	0.23
(0,10)	831.8	879.5	702.2	163.6	148.6	122.5	0.29	0.28	0.23
(0,19)	823.6	835.4	815.8	162.0	143.3	120.5	0.29	0.28	0.23
<b>Média (0, n)</b>	811.8	822.6	755.9	157.0	140.2	119.5	0.29	0.28	0.23
(3,0)	697.6	592.0	441.6	107.5	84.6	72.0	0.31	0.24	0.15
(8,0)	679.2	636.1	561.0	114.6	85.2	67.3	0.31	0.24	0.17
(16,0)	711.3	601.2	529.1	116.2	87.7	68.4	0.30	0.24	0.16
<b>Média (n, 0)</b>	696.0	609.8	510.6	112.8	85.8	69.2	0.30	0.24	0.16
<b>Média Total</b>	753.9	716.2	633.2	134.9	113.0	94.4	0.30	0.26	0.20

Destacamos na Figura 4.21 as rupturas iniciais de ligações nos PhaNTs simulados com temperatura. O padrão inicial de fratura das ligações no nanotubo (0,19), nas temperaturas de 300 e 900 K, é o mesmo que foi observado em 0 K, onde a ligação  $C_{19}-C_{20}$  (Figura 2.7) é a primeira a se romper. O nanotubo (16,0) apresentou o mesmo efeito de achatamento dos hexágonos e, em seguida, reconstruções de ligações em 21% (14%) de strain na temperatura de 300 (900) K.

Assim, como previsto por de Sousa *et al.* [49] e Shirazi *et al.* [50], no caso de membranas de phagrafeno, os nanotubos de phagrafeno também diminuem as propriedades elásticas com o aumento da temperatura de acordo com nossos resultados. Entretanto, os PhaNTs se mostram estruturas robustas mesmo em 900 K, pois o padrão de fratura observados se manteve similar.

Figura 4.21: Ligações fraturadas e reconstruídas nas estruturas dos PhaNTs (0,19) e (16,0) submetidos a strain com temperatura de 300 K (a) e 900 K (b).



## 5 Conclusão

Nesta dissertação, investigamos as propriedades estruturais, energéticas e elásticas dos nanotubos de carbono e de phagrafeno, usando simulações com método clássico e método quântico, baseadas em potenciais REBO+LJ e cálculos DFT, respectivamente.

**Estruturalmente**, foi observado uma rugosidade acentuada nos PhaNTs de pequeno diâmetro (especialmente para  $(n,0)$ ), devido à presença de pentágonos e heptágonos, além de hexágonos. Nossos resultados não mostram rugosidade nos CNTs. As distribuições de ligações apresentaram picos não-degenerados para os PhaNTs, ao contrário dos CNTs com picos centrados em um comprimento de ligação.

Na **análise energética**, em relação às membranas os PhaNTs mostraram-se mais estáveis do que os nanotubos convencionais, mesmo sendo verificado a menor estabilidade energética de membranas de phagrafeno em relação às membranas de grafeno, assim como previsto na literatura. A energia total por átomo para o phagrafeno converge para  $-7.13$  ( $-154.68$ ) eV, para simulações com MD (DFT), em confronto com a energia do grafeno de  $-7.37$  ( $-154.87$ ) eV. A energia de curvatura em função do diâmetro revelou uma anomalia nos PhaNTs de quiralidade  $(n,0)$ , onde esses nanotubos evidenciam maior estabilidade energética na forma cilíndrica do que na forma planar.

Estudamos as **propriedades elásticas** por meio das curvas de stress-strain. Os valores médios do YM, obtidos com o método MD (DFT), para os PhaNTs de quiralidade  $(0,n)$  e  $(n,0)$  foram de  $819.59$  ( $762.24$ ) GPa e  $690.95$  ( $733.22$ ) GPa, respectivamente. A tensão crítica ( $\sigma_C$ ) suportada pelos PhaNTs foi de  $160.48$  ( $82.36$ ) GPa nos nanotubos do tipo  $(0,n)$  e  $114.11$  ( $86.32$ ) GPa para nanotubos do tipo  $(n,0)$ , verificados com simulações em MD (DFT). A isotropia nos PhaNTs, no que diz respeito ao strain crítico ( $\varepsilon_C$ ), foi identificada em ambos os métodos, tendo uma média de  $0.30$  de deformação para cálculos com MD e  $0.17$  de deformação, via DFT. Quanto aos CNTs, as simulações em DFT exibiram médias para YM de  $926.29$  GPa nos nanotubos  $(n,0)$ , zigzag, e  $929.12$  GPa para nanotubos  $(n,n)$ , armchair. Encontramos valores de  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$  de  $103.8$  GPa e  $0.20$ , para nanotubos zigzag, e de  $108.1$  GPa e  $0.26$  para nanotubos armchair, respectivamente. Portanto, os CNTs são elasticamente mais rígidos se comparados PhaNTs. Verificamos que uma modulação nos raios de corte do potencial

REBO pode aproximar bastante o comportamento próximo a fratura daquele observado por DFT.

O **efeito da temperatura** diminuiu consideravelmente os valores de  $Y_M$ ,  $\sigma_C$  e  $\varepsilon_C$  para os PhaNTs, mas manteve o padrão de fratura dos nanotubos evidenciando a robustez dos mesmos. Além disso, o aquecimento das nanoestruturas causa uma dilatação nos nanotubos do tipo  $(0,n)$  e contração nos nanotubos de quiralidade  $(n,0)$  em zero de strain.

Portanto, nosso trabalho mostra o caráter anisotrópico presente nas propriedades mecânicas dos PhaNTs. Mais leve que os CNTs convencionais, as suas interessantes propriedades mecânicas o tornam uma alternativa eficaz em futuras aplicações. Como perspectivas, poderemos ampliar as ideias contidas nesta dissertação por estudar as curvas de stress-strain em nanotubos de phagrafeno considerando novos raios de corte. Estudar detalhadamente as propriedades termo-mecânicas dos PhaNTs e ainda, pretendemos analisar as propriedades eletrônicas dos PhaNTs.

# A Algoritmos de integração

## A.1 Velocity-Verlet

A expansão em série de Taylor da posição  $r(t + \Delta t)$  em um tempo posterior nos fornece [51]:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 + \frac{b(t)}{6}(\Delta t)^3 + O(\Delta t)^4. \quad (\text{A.1})$$

Para um passo anterior, tem-se:

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 - \frac{b(t)}{6}(\Delta t)^3 + O(\Delta t)^4. \quad (\text{A.2})$$

Somando a Eq. A.1 com a Eq. A.2, obtém-se:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t)^4. \quad (\text{A.3})$$

A subtração da Eq. A.1 pela Eq. A.2 dá:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (\text{A.4})$$

desprezando termos  $(\Delta t)^3$  e de ordem superiores. As equações (A.3) e (A.4) fazem parte do chamado “algoritmo de Verlet”. Para calcular  $r(t + \Delta t)$  na Eq. A.3 é necessário os dois últimos passos anteriores,  $r(t)$  e  $r(t - \Delta t)$ . Uma variação interessante do método acima é conhecida como algoritmo de “Velocity-Verlet” onde as equações fundamentais para o cálculo da posição e velocidade são, respectivamente:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + a(t)(\Delta t)^2, \quad (\text{A.5})$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t + \Delta t) + a(t)]\Delta t. \quad (\text{A.6})$$

A atualização da velocidade na (A.6) depende sequencialmente da atualização da posição  $r(t + \Delta t)$  para calcular a posição  $a(t + \Delta t)$ , visto que a velocidade é uma média sobre a aceleração. No algoritmo Velocity-Verlet é possível calcular  $r(t)$  e  $v(t)$  no mesmo instante de tempo.



## A.2 Predictor-corrector

Um outro algoritmo bastante utilizado em simulações MD é conhecido como “Predictor-Corrector”. A implementação do algoritmo de predictor-corrector segue os seguintes passos [51]:

1. *Predição*: é usado a posição e suas  $n$  derivadas no tempo  $t$  para encontrar a posição “predita” e suas  $n$  derivadas no tempo  $t + \Delta t$ , por expansão em série Taylor.
2. *Avaliação da força*: calcula-se a força e a aceleração tomando o gradiente do potencial. A diferença entre essa aceleração e a “aceleração predita”, calculada no passo anterior, será um erro.
3. *Correção*: a nova aceleração é usada para corrigir a posição, velocidade e aceleração preditas, obtidas no passo 1.

A expansão em série de Taylor da posição num instante  $t$ , é:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{a(t)}{2}(\Delta t)^2 + \frac{b(t)}{6}(\Delta t)^3 + \frac{c(t)}{24}(\Delta t)^4 + \dots \quad (\text{A.7})$$

Onde os termos  $v(t)$ ,  $a(t)$ ,  $b(t)$  e  $c(t)$  são as derivadas da posição. E, novamente, a expansão de Taylor é usada para velocidade, aceleração, etc.:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{b(t)}{2}(\Delta t)^2 + \frac{c(t)}{6}(\Delta t)^3 + \dots \quad (\text{A.8})$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t + \frac{c(t)}{2}(\Delta t)^2 + \dots \quad (\text{A.9})$$

$$b(t + \Delta t) = b(t) + c(t)\Delta t + \dots \quad (\text{A.10})$$

O erro entre a aceleração encontrada no passo 1 e a do passo 2, é dado por:

$$\Delta a(t + \Delta t) = a^*(t + \Delta t) - a(t + \Delta t),$$

Por fim, essa diferença é usada para corrigir as posições, velocidade e acelerações como segue:

$$r^*(t + \Delta t) = r(t + \Delta t) + c_0 \Delta a(t + \Delta t), \quad (\text{A.11})$$

$$v^*(t + \Delta t) = v(t + \Delta t) + c_1 \Delta a(t + \Delta t), \quad (\text{A.12})$$

$$a^*(t + \Delta t) = a(t + \Delta t) + c_2 \Delta a(t + \Delta t), \quad (\text{A.13})$$

$$c^*(t + \Delta t) = c(t + \Delta t) + c_3 \Delta a(t + \Delta t). \quad (\text{A.14})$$

Os melhores valores dos coeficientes  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  exigem algumas técnicas matemáticas exaustivas e não serão expostas nesse apêndice, mas podem ser encontrados em [77].

# B Aspectos Estruturais dos PhaCNTs

## B.1 Cálculo da rugosidade

Numa investigação mais detalhada a respeito de aspectos estruturais dos nanotubos após otimização, medimos o fator de rugosidade,  $F_r$ . Para obtenção do valor do fator de rugosidade tomamos os seguintes passos:

**1º passo:** Determinamos o centro de massa,  $\mathbf{R}_{CM} = (x_{CM}, y_{CM}, z_{CM})$ , do nanotubo com  $N$  átomos,

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i}{M}, \quad (\text{B.1})$$

onde  $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  é a posição do  $i$ -ésimo átomo em relação à origem do sistema de coordenadas, e o denominador é o somatório de todas as massas dos átomos,  $M = \sum_{i=1}^N m_i$ .

**2º passo:** Computamos a distância, no plano x-y, de cada átomo em relação ao centro de massa,

$$R_i = \sqrt{(x_i - x_{CM})^2 + (y_i - y_{CM})^2}. \quad (\text{B.2})$$

De todo o conjunto de distâncias,  $\{R_i\}$ , guardamos os valores de maior e menor intensidade da distância,  $(R_{max}, R_{min})$ . Posteriormente, obtemos o raio médio do nanotubo,

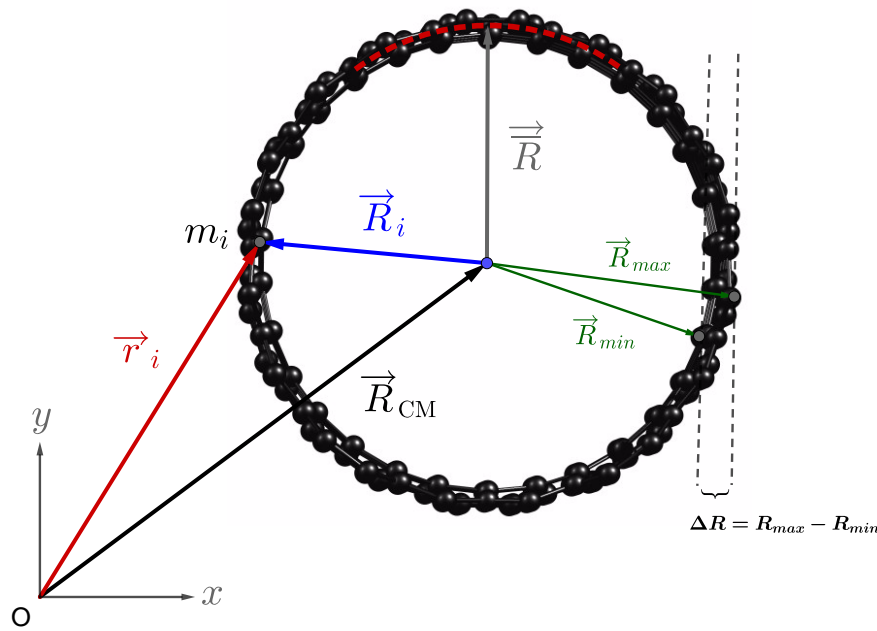
$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^N R_i}{N}. \quad (\text{B.3})$$

**3º passo:** Definimos então um fator de rugosidade por meio da expressão:

$$F_r = \frac{R_{max} - R_{min}}{\bar{R}} = \frac{\Delta R}{\bar{R}}, \quad (\text{B.4})$$

sendo um fator portanto adimensional. A Figura B.1 mostra o esquema geométrico dos parâmetros necessários para a obtenção do fator de rugosidade.

Figura B.1: Esquema geométrico dos parâmetros para o cálculo da rugosidade. Eixo z saindo do plano.



## B.2 Distribuição Angular

Os ângulos detectados nas membranas e nos nanotubos estão expressos respectivamente nas distribuições das Figuras B.2 e B.3.

Os cálculos com MD e DFT (Figura B.2a e b) concordam entre si para o grafeno, exibindo picos centrados em  $120^\circ$  em todas as quiralidades. Porém, nos CNTs de pequenos diâmetros, devido a alta curvatura do plano gráfitico, surgem ângulos de tamanho  $118^\circ$  em simulações com MD (Figura B.3a), e ângulos de  $115$  e  $118$  graus para DFT (Figura B.3b). Essa diversidade de ângulos logo desaparece com o aumento do diâmetro, indicando concordância dos resultados para os CNTs com as membranas.

Nas membranas de phagrafeno, similarmente a rica distribuição de ligações, os ângulos aparecem espalhados, num intervalo de  $107^\circ$  a  $140^\circ$  para MD (Figura B.2c), e entre  $107^\circ$  e  $136^\circ$  para DFT (Figura B.2d), indicando boa concordância dos resultados em relação ao aspecto geométrico da estrutura para ambos os métodos. A curvatura das membranas de phagrafeno (para tomar os nanotubos) ocasiona o aparecimento de mais picos, e ângulos de  $108$  a  $138$  graus para MD (Figura B.3c) e de  $107$  a  $136$  graus para DFT (Figura B.3d). Observamos que quiralidades do tipo  $(0,n)$  dispõem dos maiores ângulos em comparação aos nanotubos  $(n,0)$ .

Figura B.2: Distribuição de ângulos entre ligações C-C para o grafeno e membranas de phagrafeno.

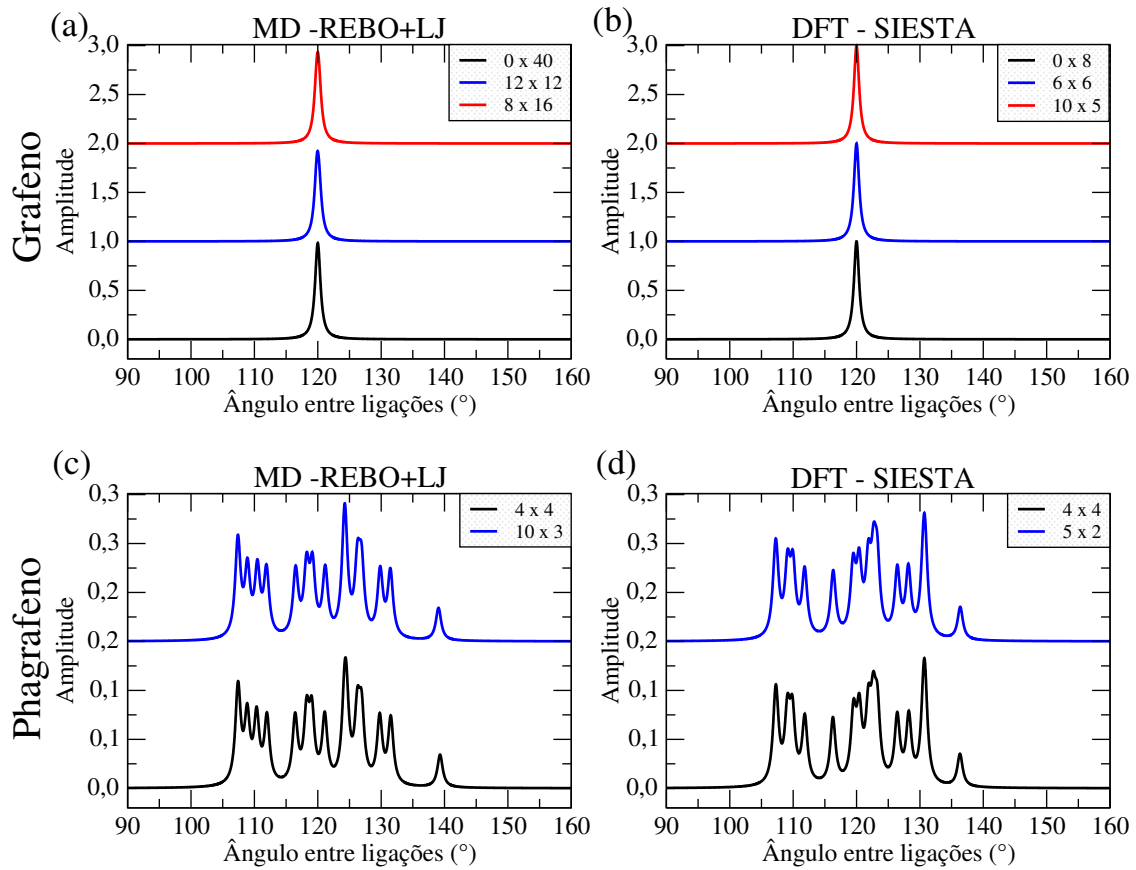
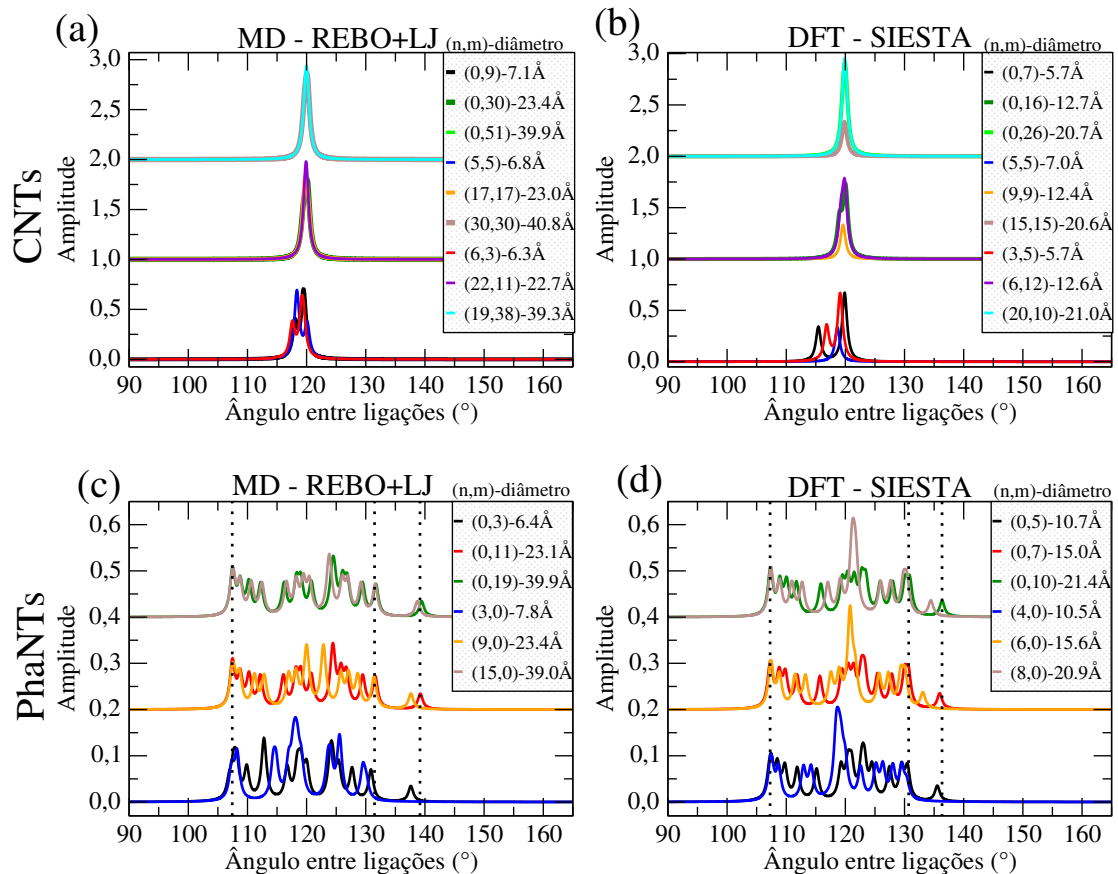


Figura B.3: Distribuições de ângulos em CNTs e PhaNTs, para simulações com MD e DFT.



# Referências Bibliográficas

- [1] Oswaldo Luiz Alves. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. *Parcerias estratégicas*, 9(18):23–40, 2010.
- [2] Richard P. Feynman. There’s plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics. In *Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology, Third Edition*, pages 26–35. CRC Press, 2012.
- [3] Luiz Paulo Cadioli e Luzia Dizulina Salla. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, 1(1):98–105, 2015.
- [4] Celso Pinto de Melo e Marcos Pimenta. Nanociências e nanotecnologia. *Parcerias estratégicas*, 9(18):09–22, 2010.
- [5] H. W. Kroto and *et al.* C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163.
- [6] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 11 1991.
- [7] Michael F. L. De Volder and *et al.* Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, 339(6119):535–539, 2013.
- [8] K. S. Novoselov, A. K. Geim, and *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [9] Ming-Yang Li and *et al.* Heterostructures based on two-dimensional layered materials and their potential applications. *Materials Today*, 19(6):322 – 335, 2016.
- [10] Somnath Bharech and Richa Kumar. A review on the properties and applications of graphene. *Journal of Material Science and Mechanical Engineering (JMSME)*, 2:70–73, 05 2015.
- [11] M. Elstner and *et al.* Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B*, 58:7260–7268, Sep 1998.

- [12] Qing Peng and *et al.* New materials graphyne, graphdiyne, graphone, and graphane: review of properties, synthesis, and application in nanotechnology. *Nanotechnology, science and applications*, 7:1–29, 2014.
- [13] Zhenhai Wang and *et al.* Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano Letters*, 15(9):6182–6186, 2015.
- [14] University of California Davis. Hybridization of atomic orbitals. <https://chem.libretexts.org/LibreTexts/>. Acessado em 6 de dezembro de 2018.
- [15] Shunhong Zhang and *et al.* Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8):2372–2377, 2015.
- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. Chapter 3 - structure of fullerenes. In *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, pages 60–79. Academic Press, San Diego, 1996.
- [17] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 06 1993.
- [18] D. S. Bethune and *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430):605–607, 06 1993.
- [19] Hongjie Dai. Carbon nanotubes: Synthesis, integration, and properties. *Accounts of Chemical Research*, 35(12):1035–1044, 2002.
- [20] Aldo J. G. Zarbin and Marcela M. Oliveira. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis? *Quim. Nova*, 36(10):1533–1539, 2013.
- [21] Luisa Pastrana-Martínez and *et al.* Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono! *Química 128*, pages 21–27, 2013.
- [22] Dimitar Dimov and *et al.* Ultrahigh performance nanoengineered graphene–concrete composites for multifunctional applications. *Advanced Functional Materials*, 28(23):1705183, 2018.
- [23] University of Cambridge. First graphene-based flexible display produced. [cam.ac.uk/research/news/first-graphene-based-flexible-display-produced](http://cam.ac.uk/research/news/first-graphene-based-flexible-display-produced). Acessado em 15 de janeiro de 2019.
- [24] Conor S. Boland and *et al.* Sensitive, high-strain, high-rate bodily motion sensors based on graphene–rubber composites. *ACS Nano*, 8(9):8819–8830, 2014. PMID: 25100211.

- [25] Thomas Limmer, Jochen Feldmann, and Enrico Da Como. Carrier lifetime in exfoliated few-layer graphene determined from intersubband optical transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 110:217406, May 2013.
- [26] A. I. Podlivaev and L. A. Openov. Possible nonplanar structure of phagraphene and its thermal stability. *JETP Letters*, 103(3):185–189, Feb 2016.
- [27] L. A. Openov and A. I. Podlivaev. Various stone–wales defects in phagraphene. *Physics of the Solid State*, 58(8):1705–1710, Aug 2016.
- [28] Luiz Felipe C. Pereira and *et al.* Anisotropic thermal conductivity and mechanical properties of phagraphene: a molecular dynamics study. *RSC Adv.*, 6:57773–57779, 2016.
- [29] Alejandro Lopez-Bezanilla. Strain-mediated modification of phagraphene dirac cones. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(30):17101–17105, 2016.
- [30] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. Crystal lattices. In *Solid State Physics*, pages 63–82. Harcourt College Publishers, 1976.
- [31] Civil Engineering Smart Study Zone. Explanation of stress strain curve. <https://cesmartstudyzone.blogspot.com>. Acessado em 23 de janeiro de 2019.
- [32] Min-Feng Yu and *et al.* Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Phys. Rev. Lett.*, 84:5552–5555, Jun 2000.
- [33] The Engineering ToolBox. Young’s modulus - tensile and yield strength for common materials. [https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d\\_417.html](https://www.engineeringtoolbox.com/young-modulus-d_417.html). Acessado em 23 de janeiro de 2019.
- [34] Hao Sun, Sankha Mukherjee, and Chandra Veer Singh. Mechanical properties of monolayer penta-graphene and phagraphene: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:26736–26742, 2016.
- [35] Steven W. Cranford and Markus J. Buehler. Mechanical properties of graphyne. *Carbon*, 49(13):4111 – 4121, 2011.
- [36] Qing Peng, Wei Ji, and Suvrano De. Mechanical properties of graphyne monolayers: a first-principles study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:13385–13391, 2012.
- [37] Claude A. Klein and Gregory F. Cardinale. Young’s modulus and poisson’s ratio of CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, 2(5):918–923, 1993. Diamond 1992.

- [38] Nan Yao and Vincenzo Lordi. Young's modulus of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 84(4):1939–1943, 1998.
- [39] M. M. J Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381(678):678–680, 1996.
- [40] Bao WenXing, Zhu ChangChun, and Cui WanZhao. Simulation of young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics. *Physica B: Condensed Matter*, 352(1):156 – 163, 2004.
- [41] Changgu Lee and *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.
- [42] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, and Hyeonsik Cheong. Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(9):4444–4448, 2012. PMID: 22866776.
- [43] Mingjie Liu and *et al.* Carbyne from first principles: Chain of C atoms, a nanorod or a nanorope. *ACS Nano*, 7(11):10075–10082, 2013. PMID: 24093753.
- [44] Sergiy Kotrechko and *et al.* Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. *Nanoscale Research Letters*, 10(1):24, Jan 2015.
- [45] Chun Tang, Wanlin Guo, and Changfeng Chen. Molecular dynamics simulation of tensile elongation of carbon nanotubes: Temperature and size effects. *Phys. Rev. B*, 79:155436, Apr 2009.
- [46] Chenyu Wei, Kyeongjae Cho, and Deepak Srivastava. Tensile strength of carbon nanotubes under realistic temperature and strain rate. *Phys. Rev. B*, 67:115407, Mar 2003.
- [47] Yeau-Ren Jeng, Ping-Chi Tsai, and Te-Hua Fang. Effects of temperature and vacancy defects on tensile deformation of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(11):1849 – 1856, 2004.
- [48] L. A. Openov and A. I. Podlivaev. Negative poisson's ratio in a nonplanar phagraphene. *Physics of the Solid State*, 59(6):1267–1269, Jun 2017.
- [49] J. M. de Sousa and *et al.* Mechanical properties of phagraphene membranes: A fully atomistic molecular dynamics investigation. *MRS Advances*, 3(1-2):67–72, 2018.
- [50] Ali Hossein Nezhad Shirazi. Molecular dynamics investigation of mechanical properties of single-layer phagraphene. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, Jul 2018.



- [51] Hemant Kumar and Prabal K. Maiti. Introduction to molecular dynamics simulation. In *Computational Statistical Physics*, pages 161–197. Springer, 2011.
- [52] Donald W. Brenner and *et al.* A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.
- [53] G. C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Physical Review B*, 31(10):6184, 1985.
- [54] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, 56(6):632, 1986.
- [55] Jerry Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12):6991, 1988.
- [56] J Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 61(25):2879, 1988.
- [57] J. E. Lennard-Jones. *On the Determination of Molecular Fields*. Proc. R. Soc. Lond. A, 1924.
- [58] Claudio Shcerer. Dinâmica molecular. In *Métodos Computacionais da Física*, pages 136–171. Livraria da Física, 2005.
- [59] H. J. C. Berendsen and *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [60] N. C. Handy. Density functional theory. In Dominique Bicout and Martin Field, editors, *Quantum Mechanical Simulation Methods for Studying Biological Systems*, pages 1–35, Berlin, Heidelberg, 1996. Springer Berlin Heidelberg.
- [61] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [62] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [63] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [64] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.

- [65] Brenner's code. <http://www.eng.fsu.edu/~dommelen/research/nano/brenner/>. Acessado em 4 de dezembro de 2018.
- [66] Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Physical Review B*, 42(15):9458, 1990.
- [67] Brenner research group. <https://www.mse.ncsu.edu/brenner/>. Acessado em 4 de dezembro de 2018.
- [68] SIESTA. Siesta web page. <https://departments.icmab.es/leem/siesta/>. Acessado em 25 de janeiro de 2019.
- [69] José M. Soler and *et al.* The SIESTA method for *ab initio* order-n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745–2779, mar 2002.
- [70] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [71] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [72] A. Fereidoon and *et al.* Density functional theory investigation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 53(1):377 – 381, 2012.
- [73] O. da S. Ribeiro e A. L. de Aguiar. Mudanças estruturais em nanotubos de carbono porosos ( $\alpha$ ,  $\gamma$ -GyNTs) submetidos a deformação longitudinal. UFPI, 2018.
- [74] Nguyen Tuan Hung and *et al.* Intrinsic strength and failure behaviors of ultra-small single-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 114:167 – 171, 2016.
- [75] Hideki Mori and *et al.* Chirality dependence of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes under axial tensile strain. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(No. 42):L1307–L1309, oct 2005.
- [76] Steven L. Mielke and *et al.* The role of vacancy defects and holes in the fracture of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 390(4):413 – 420, 2004.
- [77] C. W. Gear. The numerical integration of ordinary differential equations. *Math. Comp.*, 21:146–156, 1967.