

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**SIMULAÇÃO *AB INITIO* DE NANOTUBOS DE
CARBONO FUNCIONALIZADOS VIA ADSORÇÃO E
DEFORMAÇÃO ESTRUTURAL**

TESE DE DOUTORADO

Ivi Valentini Lara

Santa Maria, RS, Brasil

2014

PPGF/UFSM, RS

Lara, Ivi Valentini

Doutor

2014

SIMULAÇÃO *AB INITIO* DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS VIA ADSORÇÃO E DEFORMAÇÃO ESTRUTURAL

Ivi Valentini Lara

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física.

Orientadora: Prof.^a Solange Binotto Fagan

Santa Maria, RS, Brasil

2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Valentini Lara, Ivi
SIMULAÇÃO AB INITIO DE NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS VIA ADSORÇÃO E DEFORMAÇÃO ESTRUTURAL /
Ivi Valentini Lara.-2014.
156 p.; 30cm

Orientador: Solange Binotto Fagan
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2014

1. Nanotubos de Carbono 2. Deformação 3.
Funcionalização 4. Carboxilação 5. Pressão em Nanotubos de
Carbono I. Binotto Fagan, Solange II. Título.

©2014

Todos os direitos autorais reservados a Ivi Valentini Lara. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

Endereço: Av. Roraima, n. 1000

Fone (0xx) 55 3220 8305; End. Eletr.: ivilara@gmail.com


A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SIMULAÇÃO AB INITIO DE NANOTUBOS DE CARBONO
FUNCIONALIZADOS VIA ADSORÇÃO E DEFORMAÇÃO
ESTRUTURAL**

elaborada por
Ivi Valentini Lara


como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

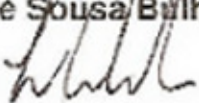
COMISSÃO EXAMINADORA:


Solange Binotto Fagan, Dra.
(Presidente/orientadora)


Eduardo Ceretta Moreira, Dr. (UNIPAMPA)


Marciano Alves Carneiro, Dr. (UFF)


Luis Otávio de Sousa Bulhões, Dr. (UNIFRA)


Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)
Santa Maria, 29 de agosto de 2014.

*Aprender é a única coisa de que
a mente nunca se cansa, nunca
tem medo e nunca se arrepende
(Leonardo da Vinci)*

Aos meus amados pais Maritê e Gilmar e ao Mateus, cuja fé em mim me ensinou a ter fé em mim mesma.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu pai Gilmar e à minha mãe Maritê, que sempre me deram amor incondicional, valores, apoio e incentivo durante toda minha vida, sem nunca pestanejar, e me fazerem acreditar que as coisas sempre dão certo no final.

Agradeço à toda a minha família, que sempre esteve comigo, pelo carinho e por acreditar em mim.

Muito obrigada ao Mateuzinho, meu companheiro de todas as horas, pela força, amor e por apostar em mim sempre.

Meu especial agradecimento à minha orientadora, Solange Binotto Fagan, pelo incentivo, valiosas oportunidades e credibilidade desde o primeiro dia de pós-graduação até hoje, sempre atenciosa e preocupada com meu futuro profissional. Agradeço pela constante confiança no meu trabalho e por ser, além de amiga, grande exemplo e estímulo na minha formação como pessoa e profissional.

Agradeço a todos os colegas/amigos e professores do LEELMAT, meus companheiros do café, sempre prontos para colaborar na construção do meu conhecimento, pelo estímulo, companhia e amizade durante esses quatro anos.

Agradeço a todos os professores e colegas do LASIMON, pela amizade e contribuição na minha formação multidisciplinar. Agradeço à professora Ivana Zarella pela disponibilidade e prontidão em discutir a qualquer momento e contribuir no desenvolvimento deste trabalho. Jussane Rossato, muito obrigada pela revisão.

Agradeço a Valdirene Silveira pelo “chorinho” no início do doutorado.

Agradeço ao professor Lucio S. Dornelles, Rogemar Riffel e à Saionara Dutra pela atenção e constante disponibilidade.

Agradeço ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional para a realização dos cálculos deste trabalho e à CAPES, juntamente com a UFSM, pelo apoio financeiro durante todo meu período de doutorado.

Agradeço a todos os meus amigos que mesmo estando muitas vezes distantes, sempre torceram por mim e me deram força. Em especial, agradeço aos amigos que fiz na UFSM, que dividiram comigo novas experiências, medos e conquistas.

Enfim, obrigada a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para que eu pudesse crescer como pessoa e profissional durante estes anos. Obrigada a Deus.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

SIMULAÇÃO *AB INITIO* DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS VIA ADSORÇÃO E DEFORMAÇÃO ESTRUTURAL

AUTORA: IVI VALENTINI LARA

ORIENTADORA: SOLANGE BINOTTO FAGAN

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 29 de agosto de 2014.

Nesta tese é estudado o comportamento de nanotubos de carbono funcionalizados via adsorção química e física e deformação estrutural através de cálculos *ab initio* baseados no formalismo da DFT, utilizando o programa *SIESTA*. Primeiramente, avaliou-se o comportamento de NTCs funcionalizados com o grupo COOH e observou-se que sua posição nas diferentes subredes do nanotubo modifica as propriedades eletrônicas destes, além do fato do caráter eletrônico de um NTC semicondutor poder ser modulado a partir da concentração da carboxilação. O comportamento de NTCs *armchair* radialmente deformados foi avaliado e observou-se que até o limite da deformação radial, o caráter eletrônico dos nanotubos se mantém metálico, apesar da interação entre as paredes se mostrar cada vez maior à medida que a deformação aumenta. Os valores para a constante elástica de NTCs deformados com mais de uma parede indicam a contribuição individual de cada nanotubo que constitui o sistema em suas propriedades estruturais e elásticas. As frequências vibracionais calculadas refletem o efeito da deformação nos SWNTs, à medida que a deformação aumenta, suas frequências diminuem. Avaliou-se o efeito sinérgico da funcionalização química de NTCs deformados com o grupo COOH. No processo de funcionalização externa, a região mais curva favorece o processo de carboxilação, enquanto que na interna, o grupo COOH se mantém confinado e não se liga covalentemente à sua parede. Por fim, avaliou-se a adsorção física de átomos de lítio em NTCs com duas camadas deformados. Tanto entre as camadas, como em seu exterior, o lítio doa carga para o nanotubo, não mudando seu caráter eletrônico. O processo de adsorção do lítio entre as paredes do NTC deformado se mostrou mais eficiente do que em seu exterior, em especial para as configurações radialmente deformadas.

Palavras chave: Nanotubo de carbono, Deformação, Funcionalização, Carboxilação, Pressão em nanotubos de carbono.

ABSTRACT

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

AB INITIO SIMULATION OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES VIA ADSORPTION AND STRUCTURAL DEFORMATION

AUTORA: IVI VALENTINI LARA

ORIENTADORA: SOLANGE BINOTTO FAGAN

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 29 de agosto de 2014.

In this thesis the behavior of functionalized carbon nanotubes via chemical and physical adsorption and structural deformation is studied through ab initio calculations based on the DFT formalism, using the *SIESTA* program. First, we evaluated the behavior of CNTs functionalized with COOH group and it was observed that their position on different sublattices modifies the Carbon nanotube electronic properties, besides the fact that the electronic nature of a semiconductor CNT can be modulated from the concentration of carboxylation. The behavior of *armchair* CNTs radially deformed was evaluated and it was observed that by the limit of the radial deformation, the electronic character of the nanotubes were kepted as metallic, although the interaction between the walls increases as the deformation increases. The elastic constant values of deformed CNTs with more than one wall indicates the contribution of each individual nanotube constituting the system in its structural and elastic properties. The vibrational frequencies calculated reflect the effect of deformation of the CNTs, as the deformation increases, its frequency decreases. We evaluated the synergistic effect of chemical functionalization of CNTs deformed with the COOH group. For the external functionalization process, more curved region promotes the carboxylation process, whilst for the internal, the COOH group remains confined and does not bind covalently to its wall. Finally, we evaluated the physical adsorption of lithium in deformed CNTs with two layers. Both between the layers, like its exterior, lithium donates charge to the nanotube, not changing its electronic character. The adsorption process of lithium between the walls of deformed CNT is more efficient than on its exterior, in particular for radially deformed configurations.

Key Words: Carbon nanotube, Deformation, Functionalization, Carboxylation, Pressure in carbon nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 – Ilustração das superfícies dos orbitais $1s$ e $2s$ $2p$. Aqui, o plano yz é a superfície nodal para o orbital $2p_x$, assim, a probabilidade de encontrar um elétron neste plano é zero. Analogamente, o plano xz é a superfície nodal para o orbital $2p_y$, bem como o plano xy é a superfície nodal para o orbital $2p_z$ (CAREY, 2000). Estas superfícies delimitam o volume no qual há entre 90 a 95% de chance de encontrar um elétron. 28
- Figura 1.2 – Representação das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do carbono. Geralmente, o carbono possui estas hibridizações quando é ligado diretamente a dois, três e quatro outros átomos, respectivamente (SOUZA FILHO, 2005). 29
- Figura 1.3 – Ilustração de quatro formas alotrópicas do carbono. Em A , arranjo dos átomos de carbono em um cristal de diamante, em B uma folha de grafite (grafeno), em C (acima) um nanotubo de carbono de parede única e (abaixo) de paredes múltiplas, e, finalmente, em D a molécula de C_{60} , o fulereno, que parece uma bola de futebol e, por isso, também chamado de *buckyball*. Adaptado de (CAPAZ; CHACHAM, 2003). 30
- Figura 1.4 – Distorção dos orbitais devido à curvatura da superfície. Adaptado de (OUYANG et al., 2001). 30
- Figura 1.5 – Diferentes nanoformas/nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 em 0D, 1D, 2D e 3D: (a) fulerenos (C_{60}), (b) nanocebolitas, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haeckelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarzite 3D, (n) nano-espuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D (TERRONES et al., 2010). 31
- Figura 1.6 – Descrição esquemática das mudanças de densidade de estados em função do confinamento quântico em, da esquerda para a direita, $3D$, $2D$, $1D$ e $0D$ (DINIZ; FANYAO; DANTAS, 2005). 32
- Figura 1.7 – (A) Primeira observação de MWNT coaxiais de diversos diâmetros e número de camadas cilíndricas (IJIMA, 1991) e (B) de NTC de camada única (BETHUNE et al., 1993). 34
- Figura 1.8 – Representação dos vetores \vec{C}_h , \vec{T} e do ângulo θ na rede do grafeno, em A . Em B , enrolamento da folha de grafeno. Em C , vista lateral dos NTCs (15,0), (9,9) e (12,6). Adaptado de (KUZMANY et al., 2004), (CAPAZ; CHACHAM, 2003) e (GIRÃO, 2008). 36
- Figura 1.9 – Comparação da representação dos vetores unitários no espaço real indicando a célula unitária, em (A) e, em (B), no espaço recíproco ilustrando a primeira zona de Brillouin. Adaptado de (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). 38
- Figura 1.10 – Relações de dispersão de energia para o grafeno na primeira zona de Brillouin e suas linhas de corte, representando os estados permitidos, em (A) (ZHANG, 2009) e, em (B), condição para que uma

	linha de corte passe no ponto K da zona de Brillouin (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).	39
Figura 1.11	– Estruturas de bandas de energia para SWNT (A) <i>armchair</i> (5,5) metálico, (B) <i>zigzag</i> (9,0) semicondutor de gap quase nulo e (C) <i>zigzag</i> (10,0) semicondutor e representação das linhas de corte na primeira zona de Brillouin para nanotubos (D) com caráter semicondutor e (E) metálico (MENEZES, 2008).	41
Figura 1.12	– <i>SVH</i> nos gráficos para a DOS de nanotubos de carbono semicondutor em (a) e metálico em (b). Adaptado de (BERGMANN; ANDRADE, 2011).	43
Figura 1.13	– Gráfico de Kataura: energias de transição eletrônica E_{ii} versus o diâmetro no SWNT, adaptado de (DRESSELHAUS et al., 2005).	44
Figura 1.14	– Em (A), diagrama de transições de energias para os espalhamentos Rayleigh, à esquerda, Stokes, ao centro e anti-Stokes, à direita. Em (B), representação de uma transição entre dois estados eletrônicos, o potencial inferior representa o estado fundamental e o potencial superior, o primeiro estado excitado eletrônico, para o caso de Raman ressonante. As linhas pontilhadas representam os estados virtuais e as cheias, os estados vibracionais do sistema.	45
Figura 1.15	– Espectro Raman típico de um SWNT (10,10). Os deslocamentos atômicos à esquerda e à direita referem-se, respectivamente, às bandas RBM e G. Adaptado de (LIU; ZHANGA; GAO, 2009).	48
Figura 1.16	– Métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono (PASTRANA-MARTINEZ et al.,).	50
Figura 1.17	– Configuração estrutural mais estável (A) e o <i>contourplot</i> da densidade de carga eletrônica do sistema (B) (FAGAN et al., 2007).	51
Figura 1.18	– Configuração estrutural da funcionalização com o grupo COOH na parede de um SWNT (VELOSO et al., 2006).	52
Figura 1.19	– Esquema da rota química utilizada para anexar grupos COOH em NTCs e torná-los ligados covalentemente ao grupo de interesse (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).	52
Figura 1.20	– Quatro tipos de tensões sob os quais os SWNT podem estar sujeitos. Adaptado de (LIU; ZHANGA; GAO, 2009).	53
Figura 1.21	– (A) Figura esquemática para o filme de NTC-AgNP sobre o substrato de polidimetilsiloxano. (B) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sessão transversal do filme. Adaptado de (TAKEI et al., 2014).	54
Figura 1.22	– (A) Figura esquemática para o SWNT sobre uma camada de óxido de silício. (B) Imagem 3D de AFM de um SWNT (14, 6). (C) Imagem 3D de microscopia de força elétrica do mesmo nanotubo evidenciando o deslocamento negativo da frequência do cantilever (BARBOZA et al.,).	55
Figura 2.1	– Ciclo de autoconsistência para a resolução das equações de Kohn-Sham.	68
Figura 2.2	– Vetores de posição e deslocamento indicados nos átomos do nanotubo (5,5).	77
Figura 2.3	– Fluxograma representando os cálculos realizados pelo programa Siesta para a obtenção das configurações mais estáveis.	81

Figura 3.1 – Esquema adotado para avaliar as diferentes posições relativas dos grupos COOH em um anel de carbono. Em (A) para dois, (B) três, (C) quatro, (D) cinco e (E) seis grupos carboxílicos. Em (F) a tira marcada em amarelo indica a região onde foi avaliada a funcionalização com respeito à circunferência do nanotubo, sendo que em (G) e em (H) estão indicadas as configurações com respeito às subredes A e B para dois e quatro grupos carboxílicos.	86
Figura 3.2 – À esquerda, grupos COOH ligados ao nanotubo com a mesma orientação dos radicais OH e, à direita, com orientações opostas. ...	87
Figura 3.3 – Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT puro (acima) e funcionalizado com dois grupos COOH no mesmo anel (abaixo). A energia de Fermi corresponde a $0,0 eV$	92
Figura 3.4 – Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT funcionalizado com um, três, quatro e cinco grupos COOH no mesmo anel. As bandas com níveis em vermelho e preto representam os spins <i>up</i> e <i>down</i> . A energia de Fermi corresponde a $0,0 eV$	93
Figura 3.5 – Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT com dois grupos COOH ligados à mesma e em diferentes subredes em torno da circunferência do SWNT. As bandas com níveis em vermelho e preto representam os spins <i>up</i> e <i>down</i> . A energia de Fermi corresponde a $0,0 eV$	94
Figura 3.6 – Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT ligado a quatro grupos COOH (por pares) em torno da circunferência do SWNT. A energia de Fermi corresponde a $0,0 eV$	95
Figura 4.1 – À esquerda, imagem de AFM do MWNT e a altura correspondente adquirida com o AFM em modo contato. À direita, ilustração da deformação com um indentador esférico. Adaptado de (MINARY-JOLANDAN; YU, 2008).	98
Figura 4.2 – (a) Nanotubo em um substrato parcialmente coberto por uma fina membrana. (b) Ilustração das seções transversais do nanotubo sem deformação e coberto pela membrana. (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um SWNT <i>zigzag</i> (14, 0). A barra de escala representa 2 nm. Adaptado de (ZHENG et al., 2012).	100
Figura 4.3 – Representação da redução no diâmetro de um nanotubo (5,5), indicando as duas linhas de átomos de carbono fixas e, após a deformação, os eixos <i>b</i> e <i>a</i> indicam, respectivamente, o aumento da sua seção transversal em <i>x</i> e a diminuição em <i>y</i>	102
Figura 4.4 – Vista superior do nanotubo (5,5)p20, à esquerda e, à direita, vista lateral. Os átomos 1, 2 e 3 indicam quais comprimentos de ligação foram analisados.	103
Figura 4.5 – Deformação radial <i>versus</i> energia de deformação por átomo de carbono para os nanotubos (5, 5), (10, 10), (15, 15), [(5, 5)@(10, 10)], [(10, 10)@(15, 15)] e [(5, 5)@(10, 10)@(15, 15)]. A linha em verde representa o ajuste quadrático dos pontos calculados (círculos em vermelho) e as setas indicam o limite obtido para a deformação. ..	106
Figura 4.6 – Estrutura de bandas para o NTC (5, 5), à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.	109

Figura 4.7 – Estrutura de bandas pra o NTC (10, 10), à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.	110
Figura 4.8 – Estrutura de bandas pra o NTC (15, 15), à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.	111
Figura 4.9 – À esquerda, posições dos pontos de cruzamento das bandas para SWNT (5, 5), (10, 10) e (15, 15) <i>versus</i> deformação radial. À direita, representação da rede do grafeno no espaço recíproco.	111
Figura 4.10 – Estrutura de bandas pra o DWNT [(5, 5)(@10, 10)], à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.	112
Figura 4.11 – Estrutura de bandas pra o DWNT [(10, 10)@(15, 15)], à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi. ...	113
Figura 4.12 – Estrutura de bandas pra o TWNT [(5, 5)(@10, 10)@(15, 15)], à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.	114
Figura 4.13 – Diferença de energia entre o VBM e CBM para os NTCs no ponto Γ <i>versus</i> ϵ_{yy}	114
Figura 4.14 – DOS para os NTCs, em preto a densidade de estados para os NTCs sem deformação e, em vermelho, a densidade de estados para os NTCs com o maior grau de deformação considerado.	115
Figura 4.15 – Plot de carga para os nanotubos (5, 5) em A, (5, 5) _{p20} em B, [(5, 5)@(10, 10)] em C e [(5, 5)@(10, 10)] _{p20} em D em torno do nível de Fermi. Densidades de carga com isosuperfícies iguais a 0,001 eV/Å ³	116
Figura 4.16 – Frequências calculadas para as bandas G^+ e RBM para os nanotubos (5,5), (10,10) sem deformação e radialmente deformados. ..	117
Figura 5.1 – Esquema adotado para avaliar o aumento na deformação radial em até 25% de redução no diâmetro do SWNT. Os eixos a e b de cada configuração são indicados.	121
Figura 5.2 – Valores para a energia de ligação <i>versus</i> deformação radial para o grupo COOH ligado tanto na região mais curva como na mais plana do SWNT, acima para a funcionalização externa e abaixo para a funcionalização interna.	123
Figura 5.3 – Bandas da estrutura eletrônica para: (A) SWNT (5,5) puro e funcionalizado; (B) SWNT (5,5) funcionalizado externamente com crescente deformação radial estando o grupo COOH ligado na região mais curva (acima) e na região mais plana (abaixo). Para (A) e (B), os níveis destacados indicam a região referente ao cálculo da densidade local de estados (à direita).	125
Figura 5.4 – Bandas da estrutura eletrônica para: (A) SWNT (5,5) puro e funcionalizado; (B) SWNT (5,5) funcionalizado internamente com crescente deformação radial estando o grupo COOH ligado na região mais curva (acima) e na região mais plana (abaixo). Para (A) e (B), os níveis destacados indicam a região referente ao cálculo da densidade local de estados (à direita).	126

- Figura 6.1 – Configurações estudadas onde o átomos de lítio encontram-se entre as paredes do nanotubo $[(5, 5)@(10, 10)]$ sujeito à redução de 25% em seu diâmetro com uma átomo na região mais curva ($[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{curve}$), na mais plana ($[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{flat}$), em ambas as regiões ($[(5, 5)@(10, 10)]p252$ com três átomos sendo dois na região mais curva ($[(5, 5)@(10, 10)]p253Li_{ccf}$) e também na mais plana ($[(5, 5)@(10, 10)]p253Li_{ffc}$). Configurações com nomenclaturas abreviadas; todas se referem ao mesmo tipo de NTC.131
- Figura 6.2 – Detalhe da posição do nanotubo interno (5, 5) com relação ao externo (10, 10), em (A), da deformação local no nanotubo interno na presença do lítio na região mais plana do DWNT, em (B). Em (C), vista superior da posição do átomo de lítio na região mais plana e, em (D) vista lateral da posição do átomo de lítio na região mais curva, em cinza os átomos de carbono do nanotubo interno e em amarelo do nanotubo externo. 132
- Figura 6.3 – Configurações estudadas onde o átomos de lítio encontram-se fora e entre as paredes do nanotubo $[(5, 5)@(10, 10)]$ sujeito à redução de 0 a 25% em seu diâmetro com uma átomo na região mais curva ($[(5, 5)@(10, 10)]p(0-25)Li_{out}$ e $[(5, 5)@(10, 10)]p(0-25)Li_{in}$, respectivamente (configurações com nomenclaturas abreviadas; todas se referem ao mesmo tipo de NTC).134
- Figura 6.4 – Posições avaliadas para a inserção lateral do átomo de Li na região mais curva do DWNT deformado com uma vacância. À esquerda, vista frontal e à direita, vista lateral da vacância.137
- Figura 6.5 – Barreira de energia para a inserção de um átomo de Li na região mais curva de um DWNT deformado com uma vacância.138
- Figura 6.6 – Estrutura de bandas do DWNT deformado puro, com um Li na região mais curva, na região mais plana, dois átomos de Li e três átomos de Li nas regiões *ccf* e *ffc*.139
- Figura 6.7 – Acima: estrutura de bandas para os DWNTs $[(5, 5)@(10, 10)]$ puro sem deformação, com um Li adsorvido externamente e com a crescente deformação e um Li adsorvido externamente. Abaixo: estrutura de bandas para os DWNTs $[(5, 5)@(10, 10)]$ puro sem deformação, com um Li adsorvido entre as paredes e com a crescente deformação e um Li adsorvido entre as paredes.140
- Figura 6.8 – Valores para a energia de Fermi das configurações do DWNT $[(5, 5)@(10, 10)]$ puro sem/com deformação, com um Li adsorvido externamente/internamente. 141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Energias de ligação pro grupo COOH (E_L), transferência de carga eletrônica (o sinal + indica que a carga é transferida do SWNT para o grupo COOH) e a polarização de spin para cada configuração estudada.....	89
Tabela 4.1 – Constantes elásticas calculadas para cada NTC.	105
Tabela 4.2 – Energia de interação entre as camadas dos DWNTs.	108
Tabela 5.1 – Distâncias de ligação d_{CC} , ângulos entre os átomos de carbono θ_{CCC} , energias de ligação E_L , transferência de carga eletrônica (o sinal + indica que a carga é transferida do SWNT para o grupo COOH), polarização de spin e as razões a/b para cada configuração estudada.....	122
Tabela 6.1 – Energia de adsorção e transferência de carga para os sistemas avaliados.....	135

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	13
INTRODUÇÃO	25
1 NANOTUBOS DE CARBONO	27
1.1 O Elemento Carbono	27
1.2 Estrutura Atômica dos NTCs	34
1.3 Estrutura Eletrônica dos NTCs	37
1.4 Os Nanotubos de Carbono e a Espectroscopia Raman	43
1.4.1 Modo de Respiração Radial - <i>RBM</i>	46
1.4.2 Banda G	47
1.4.3 Banda D e <i>G'</i>	48
1.5 Funcionalização de Nanotubos de Carbono	49
2 METODOLOGIA	57
2.1 Método <i>ab initio</i>	57
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	58
2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade	60
2.1.2.1 O modelo de Thomas-Fermi	61
2.1.2.2 A formulação de Hohenberg-Kohn	62
2.1.2.3 O formalismo de Kohn-Sham	65
2.1.2.4 Aproximações para o potencial de <i>exchange-correlação</i>	68
2.1.2.5 A interação elétron-núcleo - Pseudopotenciais	70
2.1.2.6 Funções de base	74
2.2 Dinâmica da Rede Cristalina	76
2.3 Procedimentos de Simulação	80
3 NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM O GRUPO COOH	83
3.1 Configurações Estudadas	85
3.2 Propriedades Estruturais e Energéticas	87
3.3 Propriedades eletrônicas	91
4 NANOTUBOS DE CARBONO RADIALMENTE DEFORMADOS	97
4.1 Configurações Estudadas	101
4.2 Propriedades Estruturais	102
4.3 Propriedades Elásticas	104
4.4 Propriedades Eletrônicas	108
4.5 Propriedades Vibracionais	116
5 NANOTUBOS DE CARBONO RADIALMENTE DEFORMADOS FUNCIONA- LIZADOS COM O GRUPO COOH	119
5.1 Configurações Estudadas	120
5.2 Propriedades Estruturais, Energéticas e Eletrônicas	120
6 ADSORÇÃO DE ÁTOMOS DE LÍTIO EM DWNT RADIALMENTE DEFOR- MADOS	129
6.1 Os Nanotubos de Carbono e as Baterias de Íon-Lítio	129
6.2 Íons de Lítio adsorvidos em DWNTs	130
6.2.1 Propriedades Estruturais e Energéticas	131
6.2.2 Propriedades Eletrônicas	139
7 CONCLUSÕES	143

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....147

INTRODUÇÃO

A possibilidade, e hoje fato, de se manipular e controlar os materiais na escala atômica, como mencionado, em 1959, por Richard Feynman, é o que se chama de *Nanotecnologia*. Esta tecnologia, que trata sistemas com dimensões da ordem de um bilionésimo de metro ($10^{-9}m$) já está presente em nosso dia-a-dia, nos alimentos, medicamentos, cosméticos, dispositivos eletrônicos, etc. E, essa gama de aplicações não é por acaso. Nesta escala, a matéria apresenta propriedades diferentes daquelas na macroescala e, muitas vezes surpreendentes.

No último nível de miniaturização está justamente a manipulação dos átomos, um a um, rearranjando-os da forma desejada. Com o aumento na capacidade de processamento dos computadores, a simulação computacional torna-se uma aliada na investigação teórica das propriedades dos materiais nessa escala. Neste contexto, a avaliação do comportamento de nanotubos de carbono (NTCs) sujeitos à pressão é um dos pontos relevantes a serem considerados quando se pensa em aplicações tecnológicas dessas estruturas, tanto em sua forma pura como funcionalizada. Os NTCs são amplamente estudados por sua vasta gama de aplicações como sensores, dispositivos eletrônicos, carreadores de fármacos, compósitos, protótipos para sistemas biológicos, entre muitas outras possibilidades.

Para o estudo desse tipo de sistemas, a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory-DFT*), apresenta-se com uma boa escolha para a obtenção de suas propriedades energéticas, eletrônicas, vibracionais e estruturais. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar, fazendo uso do programa *SIESTA*, o comportamento de NTCs sujeitos à deformações radiais, que modulem o efeito da pressão nesta direção em suas paredes e a combinação da deformação com a funcionalização química e física desses sistemas, além da influência de defeitos em sua estrutura.

Os resultados obtidos a partir da estrutura eletrônica e vibracional dos nanotubos facilitam o entendimento de certas propriedades apresentadas por estes sistemas quando estudados experimentalmente, fornecendo, também, indicativos da aplicabilidade dos NTCs em materiais superresistentes e flexíveis por exemplo, o que lhes confere alto poder em aplicações tecnológicas. Além do mais, a verificação do efeito sinérgico de nanotubos deformados funcionalizados através de interações químicas ou adsorção física é de fundamental importância para que se compreenda o comportamento dessas nanoestruturas aplicadas em sistemas reais.

Este trabalho apresentará nos dois próximos capítulos a fundamentação teórica que envolve o estudos dos NTCs e a metodologia adotada nos cálculos. Na

sequência a avaliação do comportamento da funcionalização química de nanotubos de carbono sem deformação com o grupo COOH. No Capítulo 4, a deformação de nanotubos puros é avaliada e, no Capítulo seguinte, a interação destes nanotubos deformados com o grupo COOH é estudada. Por fim, a interação dos nanotubos deformados com o átomo de lítio é avaliada a fim de se compreender seu processo de adsorção física.

1 NANOTUBOS DE CARBONO

1.1 O Elemento Carbono

Entre todos os elementos químicos existentes, o carbono, além de ser o sexto mais abundante do universo é, certamente, o mais importante para a existência humana, uma vez que todos os seres vivos são constituídos por arranjos moleculares à base de carbono. Em adição, a utilização de compostos à base de carbono na fabricação de vestimentas (peles e tecidos) e de combustíveis (madeira, carvão e petróleo) é rotineira há milhares de anos.

Além de existir associado a outros elementos da tabela periódica, formando moléculas, o carbono também existe naturalmente em sua forma elementar, ou seja, em materiais constituídos apenas de carbono. Há mais de vinte anos, se conhecia apenas duas formas ordenadas de carbono elementar: o diamante e o grafite. Hoje, já se conhece outras formas de organização deste, tais como fulereno, nanotubos de carbono (NTC) e grafeno (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2000). E, é neste contexto que o entendimento da natureza do carbono, bem como como a formação de suas ligações se faz necessário, através da análise da estrutura eletrônica deste átomo.

O carbono possui seis elétrons distribuídos em seus mais baixos níveis energéticos. Sua estrutura é designada como $1s^2, 2s^2, 2p^2$. No orbital s , a distribuição de carga eletrônica é esfericamente simétrica em torno do núcleo (Figura 1.1). Em seu mais baixo nível de energia, $1s$ (sendo $N = 1$), estão contidos dois elétrons com spins anti-paralelos, neste caso, os elétrons não participam das ligações químicas.

Já, os próximos quatro elétrons no nível $N = 2$ de energia, sendo em um orbital s , também esfericamente simétrico, e três nos orbitais $2p_x, 2p_y$ e $2p_z$, com distribuições de carga bastante dirigidas e orientados perpendicularmente uns aos

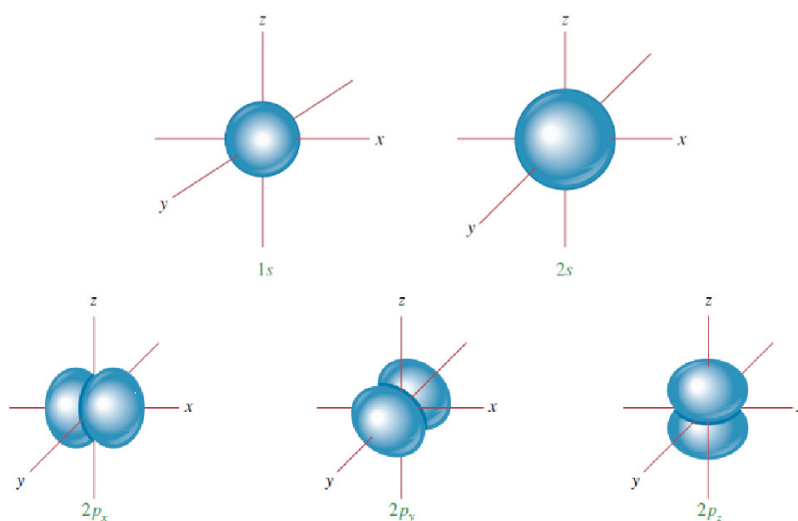


Figura 1.1: Ilustração das superfícies dos orbitais $1s$ e $2s$ $2p$. Aqui, o plano yz é a superfície nodal para o orbital $2p_x$, assim, a probabilidade de encontrar um elétron neste plano é zero. Analogamente, o plano xz é a superfície nodal para o orbital $2p_y$, bem como o plano xy é a superfície nodal para o orbital $2p_z$ (CAREY, 2000). Estas superfícies delimitam o volume no qual há entre 90 a 95% de chance de encontrar um elétron.

outros (Figura 1.1), são responsáveis pelas ligações químicas que o carbono realiza.

A distribuição de carga associada a estes orbitais se sobrepõe à distribuição de carga de outro átomo que vier a se ligar ao carbono. Na realidade, é esta carga eletrônica que mantém os átomos ligados e forma diferentes estruturas ou arranjos destes e, a diferença nestas configurações decai sobre o conceito de hibridização. No átomo de carbono, a diferença de energia entre o nível $2s$ e os níveis $2p$ é muito pequena, o que permite uma mistura das funções de onda $2s$ com uma ou mais das $2p_i$ funções de onda. A função de onda ψ não-normalizada em um estado de valência pode ser dada pela expressão

$$\psi = s + \lambda p \quad (1.1)$$

onde p indica a mistura dos orbitais p_i . Com esta hibridização, as direções dos lobos dos orbitais p e os ângulos entre eles mudam. Estes ângulos dependerão da contribuição λ dos estados p com os estados s nesse processo (POOLE; OWENS, 2003).

Basicamente, podemos citar como tipos de hibridização do carbono (Figura 1.2) (CAREY, 2000):

Hibridização sp^3 : um orbital $2s$ + três orbitais $2p \rightarrow$ quatro orbitais semi-preenchidos com mesma energia. Um arranjo tetraédrico de quatro ligações simples ou sigma (σ) é característico deste tipo de hibridização, um exemplo é o gás metano CH_4 ;

Hibridização sp^2 : um orbital $2s$ + dois orbitais $2p \rightarrow$ um dos orbitais $2p$ permanece não-hibridizado (ou vazio). A combinação do orbital p vazio de cada átomo com outro orbital p vazio resulta na formação de ligações do tipo π (somada à ligação σ , forma uma ligação dupla), mais forte que as ligações σ . Assim, o arranjo trigonal é característico desta hibridização. O gás etileno C_2H_4 é um exemplo de hibridização sp^2 ;

Hibridização sp : um orbital $2s$ + um orbital $2p \rightarrow$ dois dos orbitais $2p$ permanecem não-hibridizados. A combinação dos dois orbitais p vazios de cada átomo com outros dois orbitais p vazios resulta na formação de duas ligações do tipo π , ou seja, juntamente com a ligação σ , há a formação de uma ligação tripla, ainda mais forte que uma ligação dupla. Geralmente, o arranjo resultante desta hibridização é linear. Exemplo de hibridização sp : o gás acetileno C_2H_2 ;

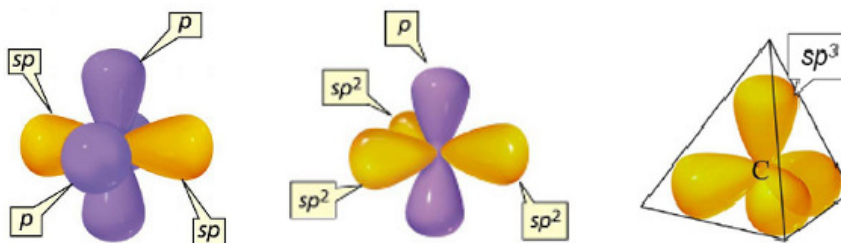


Figura 1.2: Representação das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do carbono. Geralmente, o carbono possui estas hibridizações quando é ligado diretamente a dois, três e quatro outros átomos, respectivamente (SOUZA FILHO, 2005).

O carbono em seu estado sólido possui estruturas ditas suas *formas alotrópicas*. No contexto das suas possíveis hibridizações, pode-se dizer que o carbono exibe algumas formas clássicas nas quais sua rede pode se estruturar:

- tetraedricamente, como no caso do diamante, somente com ligações do tipo sp^3 (Figura 1.3A);

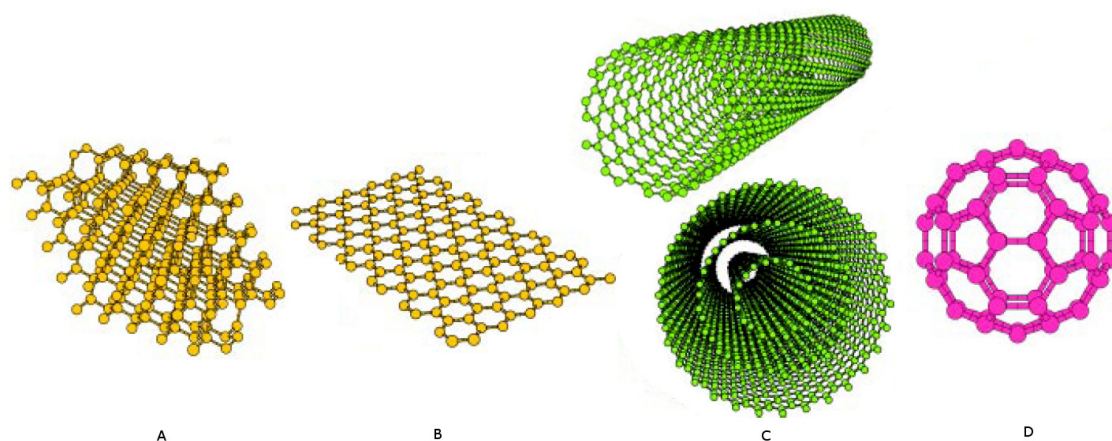


Figura 1.3: Ilustração de quatro formas alotrópicas do carbono. Em *A*, arranjo dos átomos de carbono em um cristal de diamante, em *B* uma folha de grafite (grafeno), em *C* (acima) um nanotubo de carbono de parede única e (abaixo) de paredes múltiplas, e, finalmente, em *D* a molécula de C_{60} , o fulereno, que parece uma bola de futebol e, por isso, também chamado de *buckyball*. Adaptado de (CAPAZ; CHACHAM, 2003).

- na forma de cilindro, sendo exemplo de NTC (Figura 1.3C), cujas ligações são “tipo” sp^2 e não sp^2 puro, uma vez que não estando mais em um plano, os orbitais p perpendiculares a este sofrem distorções em função dos efeitos de curvatura como mostra a Figura 1.4 e, assim, sua hibridização passa a ser $sp^{2+\zeta}$, com $0 < \zeta < 1$ e,

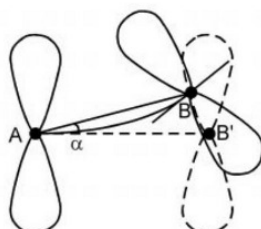


Figura 1.4: Distorção dos orbitais devido à curvatura da superfície. Adaptado de (OUYANG et al., 2001).

- planarmente, na rede hexagonal do grafeno (plano constituinte do grafite), formando ligações sp^2 (Figura 1.3B);
- na forma esférica, um exemplo é o fulereno (Figura 1.3D) formado por anéis pentagonais e hexagonais.

Os fulerenos, descobertos em 1985 por Harold Kroto, da Universidade de Sussex (Reino Unido) juntamente com James Heath, Sean O’Brien, Robert Curl e

Richard Smalley (Estados Unidos) (KROTO et al., 1985), bem como os NTC, demonstrados por Sumio Iijima pouco tempo depois, em 1991, representam somente a ponta do *iceberg*. Mais recentemente, uma ampla variedade de estruturas têm emergido como novas formas fascinantes de carbono cujas propriedades químicas e físicas ainda estão sendo reveladas (TERRONES et al., 2010; DELGADO; HER-RANZ; MARTÍN, 2008). Entre elas, além do grafeno, nanotubos de carbono e fule-reno, tem-se (Figura 1.5): nanocebolas, nanocones, nanotoroides, cristais de grafite 3D, superfície Haeckelite, nanofitas de grafeno, clusters de grafeno, cadeias curtas de carbono, cristais Schwarzite 3D, nano-espuma de carbono, rede de nanotubos 3D e rede de nanofitas 2D.

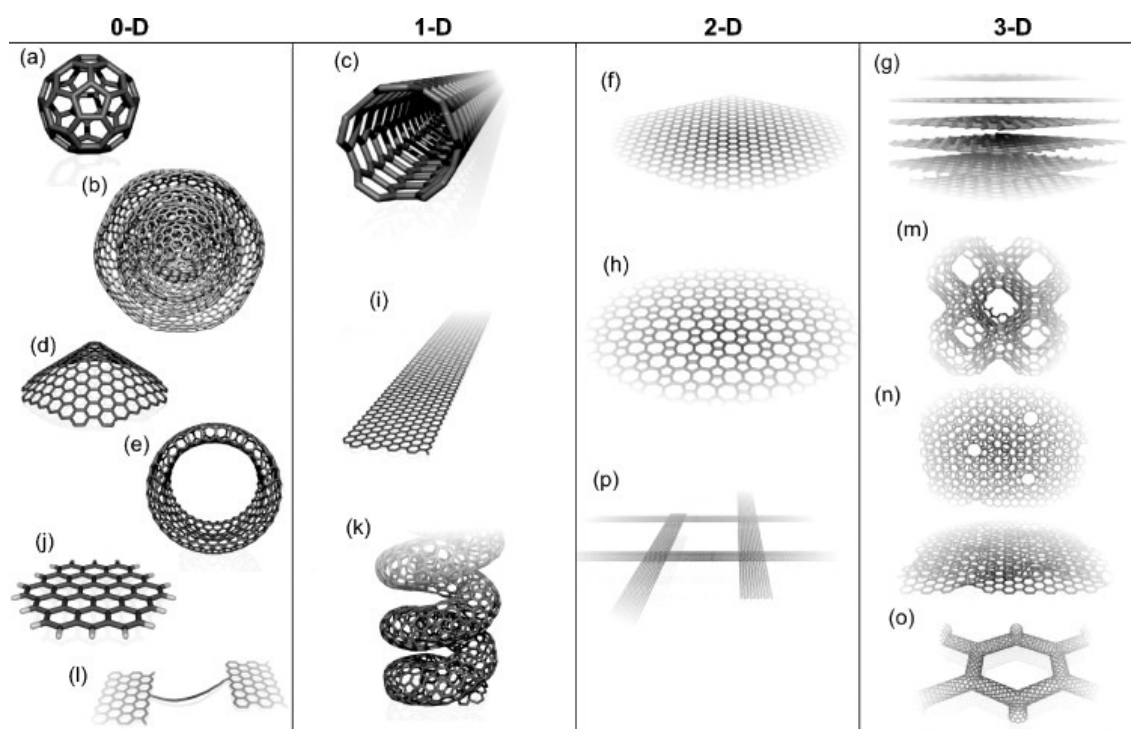


Figura 1.5: Diferentes nanoformas/nanoestruturas de carbono com hibridização sp^2 em 0D, 1D, 2D e 3D: (a) fulerenos (C_{60}), (b) nanocebolas, (c) nanotubos de carbono, (d) nanocones, (e) nanotoroides, (f) grafeno, (g) cristais de grafite 3D, (h) superfície Haeckelite, (i) nanofitas de grafeno, (j) clusters de grafeno, (k) nanotubos de carbono helicoidal, (l) cadeias curtas de carbono, (m) cristais Schwarzite 3D, (n) nano-espuma de carbono, (o) rede de nanotubos 3D e (p) rede de nanofitas 2D (TERRONES et al., 2010).

Uma vez que novas propriedades eletrônicas, mecânicas e vibracionais sur-
gem, em sua grande maioria, devido ao efeito da diminuição do tamanho deste com-
postos carbonáceos, é inevitável a associação das formas alotrópicas do carbono

e de outros elementos, em função de suas hibridizações, à conceitos relativos ao confinamento eletrônico ou *confinamento quântico* destes (novos) materiais. Ou seja, uma vez que conceitos relativos a nanoestruturas já são, de certo modo, difundidos pela sociedade em geral, esta analogia naturalmente se faz presente. O esquema na Figura 1.6 representa a dimensionalidade das estruturas em função da contínua redução do tamanho macroscópico (da ordem de m e cm) até, finalmente, dimensões menores que 100 nm .

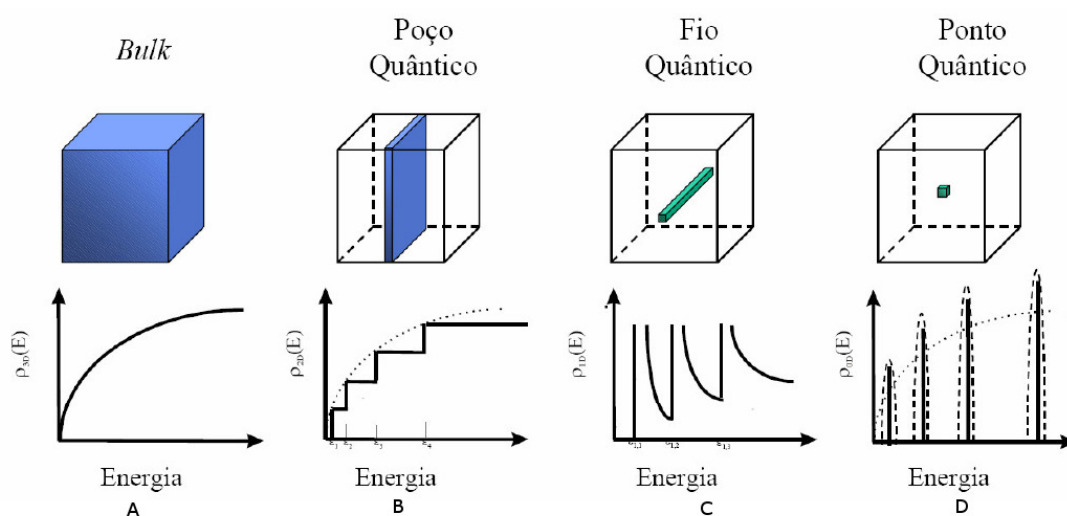


Figura 1.6: Descrição esquemática das mudanças de densidade de estados em função do confinamento quântico em, da esquerda para a direita, $3D$, $2D$, $1D$ e $0D$ (DINIZ; FANYAO; DANTAS, 2005).

De acordo com esta figura, podemos descrever o confinamento quântico como segue:

Estruturas $3D$: Compostas por um grande número de átomos, os elétrons em cada átomo ficam sujeitos a interações com os átomos vizinhos e seus níveis de energia se somam para formar bandas de energia, ou seja, os elétrons têm liberdade para se deslocar nas três direções x , y e z nos estados de energia permitidos. Exemplo: diamante.

Estruturas $2D$: A dimensão em uma direção é reduzida à escala nanométrica, neste caso, forma-se um plano, no qual, os elétrons movem-se com liberdade em estados de energia permitidos nas direções x e y , mas sua densidade de estados eletrônicos se torna quantizada na direção z . Exemplo: folha de grafeno.

Estruturas 1D: A dimensão é reduzida em duas direções, apenas na direção x os elétrons se deslocam com liberdade nos estados de energia permitidos e nas direções y e z , sua densidade de estados é quantizada. Exemplo: NTC.

Estruturas 0D: O confinamento é presente nas três direções espaciais, ou seja, os elétrons são totalmente confinados e a suas energias totalmente quantizadas. Exemplo: fulerenos.

Assim, fica evidente que esta redução na dimensionalidade dos materiais implica diretamente no seu comportamento eletrônico e, por consequência, mecânico e magnético. Em outras palavras, novas propriedades são observadas de acordo com o tipo de confinamento. E, em função disto, as propriedades dos NTCs (1D) são de particular interesse e serão abordadas na próxima seção.

Segundo Alexiadis e Kassinis (2008), a primeira menção de filamento de carbono foi relatada, em 1889, em uma patente propondo o uso destes materiais em lâmpadas. Mais tarde, a existência dos chamados *carbone filamenteux* foi mencionada em artigos apresentados na Academia Francesa de Ciências mas não forneciam evidências de sua natureza, uma vez que a resolução dos microscópios disponíveis na época não era suficiente. Em 1952, as primeiras imagens por microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy* - TEM) foram publicadas no *Journal of Physical Chemistry of Russia* (RADUSHKEVICH; LUKYANOVICH, 1952) mostrando a estrutura oca dos filamentos de carbono. No entanto, pesquisadores ocidentais tiveram acesso limitado a estas informações durante a Guerra Fria e este trabalho permaneceu parcialmente desconhecido.

Como já dito, em 1991, os NTCs de camadas múltiplas ou *MWNT* (do inglês, *multi-wall carbon nanotube*), foram finalmente “redescobertos” por Iijima (Figura 1.7A) (IJIMA, 1991) e desta vez eles, imediatamente, atraíram o interesse da comunidade científica, tornando-se umas das áreas mais atrativas na física microscópica. Ademais, a existência de NTCs de camada única ou *SWNT* (do inglês, *single-wall carbon nanotube*) foi, na verdade, descoberta dois anos mais tarde por Iijima (Figura 1.7B) (IJIMA; ICHIHASHI, 1993) e Bethune (BETHUNE et al., 1993), concomitante-

mente. Esta última descoberta é de especial importância pois nanotubos de camada única são fundamentais por representarem a base de estudos teóricos e predições que precedem observações experimentais.

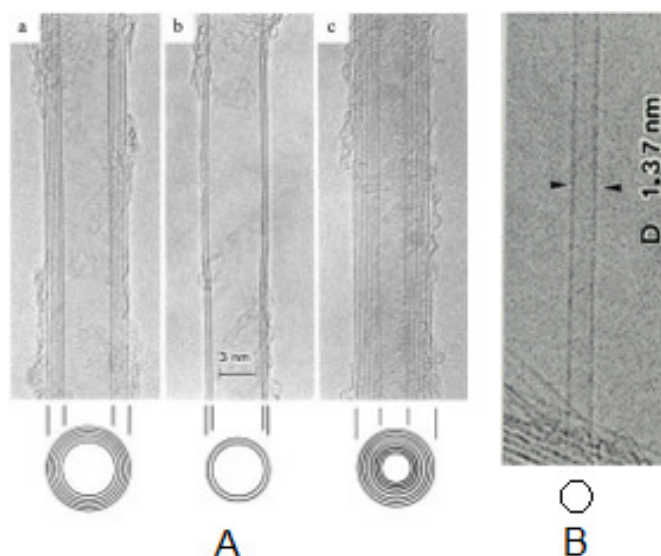


Figura 1.7: (A) Primeira observação de MWNT coaxiais de diversos diâmetros e número de camadas cilíndricas (IJIMA, 1991) e (B) de NTC de camada única (BETHUNE et al., 1993).

1.2 Estrutura Atômica dos NTCs

A estrutura dos NTCs tem sido explorada por técnicas de microscopias, as quais confirmam sua natureza cilíndrica derivada da rede hexagonal de uma única camada de grafeno. Desta forma, se assume que, apenas conceitualmente, os nanotubos são formados a partir do enrolamento desta folha (Figura 1.8B), e a maneira com a qual esta é enrolada irá determinar sua estrutura e propriedades físicas (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Convenientemente, a estrutura dos SWNT é descrita em termos da sua célula unitária 1D, definida como o retângulo formado a partir da combinação do vetor translacional \vec{T} com o vetor quiral \vec{C}_h (Figura 1.8A)

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad (1.2)$$

(com n e m inteiros e $n \geq m \geq 0$), que conecta dois pontos cristalograficamente equivalentes, sendo uma combinação dos vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede do grafeno,

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 3^{\frac{1}{2}}(a_{C-C}) = 3^{\frac{1}{2}}(1,42) = 2,46\text{\AA}, \quad (1.3)$$

considerando a_{C-C} a distância entre os átomos de carbono no grafeno como $1,42\text{\AA}$. A construção desta estrutura depende unicamente dos índices n e m , referidos como (n, m) , que especificam o vetor quiral. Analogamente, o vetor \vec{T} é definido como

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (1.4)$$

com t_1 e t_2 também inteiros. Como os vetores quiral e translacional são perpendiculares, $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$,

$$t_1 = \frac{2m + n}{x} \quad (1.5)$$

e

$$t_2 = -\frac{2n + m}{x} \quad (1.6)$$

onde x é o máximo divisor comum de $2n + m$ e $2m + n$. Portanto, conhecendo-se \vec{C}_h e \vec{T} , o número N de hexágonos contidos no retângulo pode ser determinado,

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{x}. \quad (1.7)$$

Assim, levando-se em conta que cada átomo de carbono é compartilhado por três hexágonos, cada hexágono possui dois átomos de carbono e, por consequência, cada célula unitária possuirá um total de $2N$ átomos de carbono. O diâmetro do nanotubo é facilmente determinado, desprezando os efeitos de curvatura, em termos de a_{C-C} e dos índices n e m :

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{C-C}(n^2 + m^2 + nm^2)^{\frac{1}{2}}}{\pi}, \quad (1.8)$$

o ângulo quiral θ , mostrado na Figura 1.8A, é também obtido a partir dos índices n e

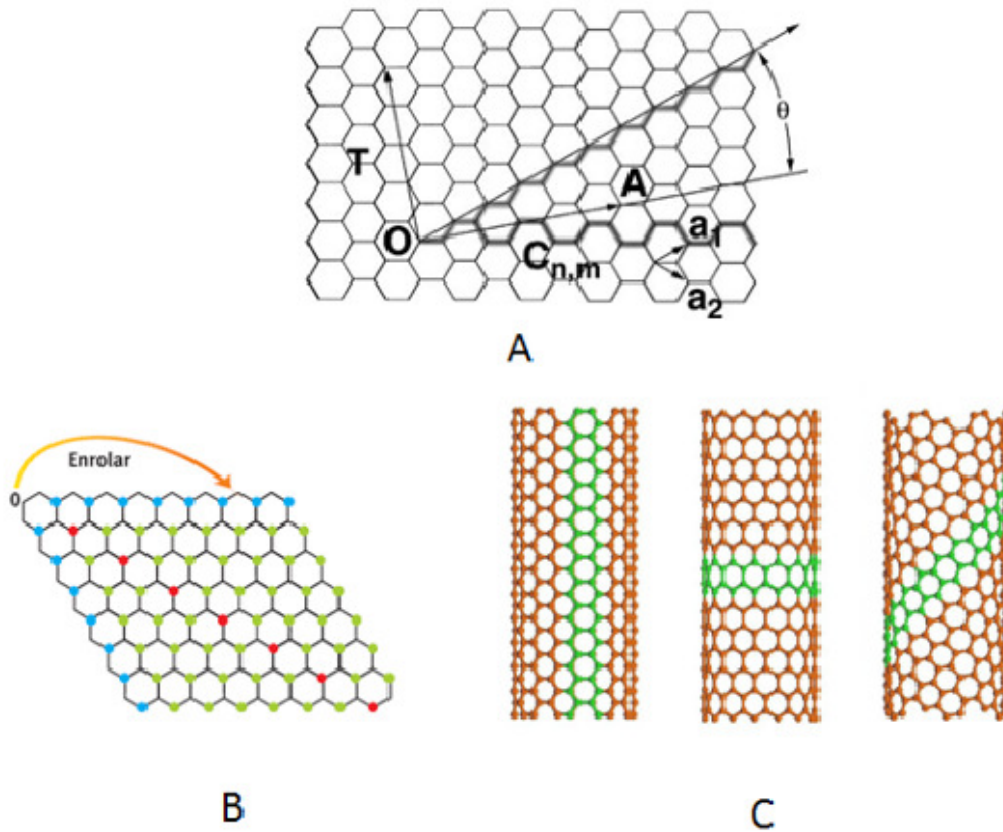


Figura 1.8: Representação dos vetores \vec{C}_h , \vec{T} e do ângulo θ na rede do grafeno, em A. Em B, enrolamento da folha de grafeno. Em C, vista lateral dos NTCs (15,0), (9,9) e (12,6). Adaptado de (KUZMANY et al., 2004), (CAPAZ; CHACHAM, 2003) e (GIRÃO, 2008).

m , sendo dado por

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{n + \frac{m}{2}}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm^2}}\right). \quad (1.9)$$

Três tipos distintos de estruturas para os NTCs podem ser geradas através do enrolamento (Figura 1.8B) desta folha bidimensional. Os nanotubos do tipo *zigzag* $[(n, 0)]$ e *armchair* $[(n, n)]$ ou braço de cadeira (levam estes nomes justamente pela forma que apresentam em uma seção perpendicular ao eixo do tubo), respectivamente, correspondem aos ângulos quirais $\theta = 0$ e $\theta = 30^\circ$, já os nanotubos quirais correspondem a $0 < \theta < 30^\circ$. A Figura 1.8C mostra os nanotubos com quiralidades $\theta = 30^\circ$ [tubo (9,9)], $\theta = 0$ [tubo (15,0)] e $\theta = 19^\circ$ [tubo (12,6)].

1.3 Estrutura Eletrônica dos NTCs

Devido ao fato dos NTCs serem concebidos teoricamente como uma folha de grafeno enrolada apropriadamente em um cilindro de diâmetro nanométrico, as propriedades eletrônicas dos nanotubos podem ser determinadas em consideração àquelas do grafeno. Estas propriedades são de especial interesse, já que sua predição pode mostrar NTCs com caráter metálico ou semicondutor (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2000), dependendo apenas do seu diâmetro e quiralidade¹.

Neste contexto, é conveniente que a representação da rede do grafeno e, conseqüentemente, do nanotubo de carbono seja feita no espaço recíproco, ou espaço de vetores de onda \vec{k} . Isto porque a periodicidade da rede em interesse faz com que as propriedades do sistema eletrônico sejam descritas de forma muito mais simples e concisa neste espaço. A Figura 1.9, à esquerda, ilustra os vetores no espaço real e, à direita, no espaço recíproco. Assim, na transformação destes vetores do espaço direto para o recíproco temos que

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right) \quad (1.10)$$

e

$$\vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (1.11)$$

passam a ser

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.12)$$

e

$$\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (1.13)$$

Na rede recíproca, a célula unitária formada na Figura 1.8A é descrita pelos vetores \vec{K}_1 ao longo da circunferência e \vec{K}_2 ao longo do eixo do tubo. Este vetores

¹Trata-se da primeira observação de modulação de propriedades elétricas e de estruturas de banda de um material por fatores eminentemente geométricos (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

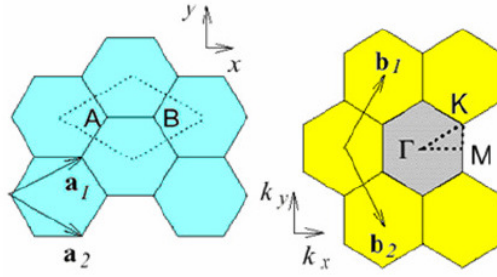


Figura 1.9: Comparação da representação dos vetores unitários no espaço real indicando a célula unitária, em (A) e, em (B), no espaço recíproco ilustrando a primeira zona de Brillouin. Adaptado de (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

são obtidos através da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde \vec{R}_i e \vec{K}_j são, respectivamente, os vetores no espaço real (\vec{C}_h e \vec{T}) e recíproco. Assim, os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são expressos como

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (1.14)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2), \quad (1.15)$$

e, das relações $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi$ e $\vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$, seus módulos serão:

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d} \quad (1.16)$$

e

$$|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \quad (1.17)$$

Considerando que a estrutura eletrônica única do grafeno é fundamentalmente responsável pelas propriedades eletrônicas dos NTCs, é necessário entender primeiro, as relações de dispersão de energia para o caso desta rede bidimensional. Estas relações para o caso do grafeno, na primeira zona de Brillouin², ao longo dos eixos de alta simetria para a banda π ligante e π^* anti-ligante (a metade superior do *plot* da dispersão da energia descreve a banda de energia anti-ligante π^* , e sua

²A primeira zona de Brillouin é definida pelo volume no espaço k cujos pontos estão mais próximos de um ponto da rede recíproca escolhido como origem do que qualquer outro ponto desta rede, em outras palavras, é a célula de Wigner-Seitz da rede recíproca.

metade inferior descreve a banda de energia ligante (π), estão ilustradas na Figura 1.10A. À temperatura de $0K$, todos os elétrons ocupam a banda π (totalmente preenchida), e a banda π^* permanece vazia. Uma vez que a densidade de estados no nível de Fermi é zero, o grafeno é considerado um semicondutor de *gap* nulo (KAXIRAS, 2003).

O cálculo dessas relações é feito usando o modelo de energia *tight-binding*, que não será discutido aqui por não ser o foco deste trabalho, mas seus resultados serão usados para derivar as relações de dispersão de energia para o caso dos NTCs. Sendo assim, a aproximação *tight-binding* para a estrutura eletrônica da rede do grafeno é

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}, \quad (1.18)$$

onde k_x e k_y são os vetores de onda permitidos na primeira zona de Brillouin, t é a integral de transferência e a é a constante de rede do grafeno.

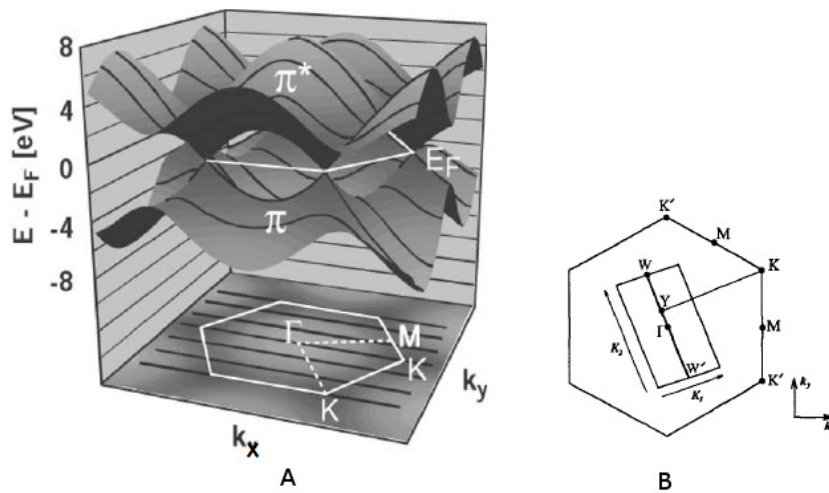


Figura 1.10: Relações de dispersão de energia para o grafeno na primeira zona de Brillouin e suas linhas de corte, representando os estados permitidos, em (A) (ZHANG, 2009) e, em (B), condição para que uma linha de corte passe no ponto K da zona de Brillouin (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998).

Para o caso do NTC, considerado infinitamente longo, são utilizadas condições periódicas de contorno na direção circunferencial (devido aos efeitos de curvatura de superfície) denotada pelo vetor quiral, o vetor de onda associado à esta direção se

torna quantizado, ao passo que o vetor de onda associado ao vetor translacional, ou seja, ao longo do eixo do tubo, permanece contínuo.

Com este confinamento na direção radial do nanotubo, o número de estados permitidos nesta direção será muito mais limitado do que aquele na direção axial. Este número pode ser avaliado em função do número de linhas de corte dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno na Figura 1.10A, sendo estes estados linhas paralelas no espaço k contínuas na direção de crescimento do tubo (z) e quantizadas no plano xy . É importante ressaltar os estados permitidos serão determinados principalmente pela quiralidade do nanotubo e pelo seu diâmetro.

Assim, com as condições periódicas de contorno, os valores permitidos para k_x e k_y na direção circunferencial são,

$$k_x^q = \frac{q2\pi}{n\sqrt{3}a} \quad (1.19)$$

e

$$k_y^q = \frac{q2\pi}{na} \quad (1.20)$$

para nanotubos *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Assim, suas relações de dispersão são

$$E_q^{armchair} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)} \quad (1.21)$$

e

$$E_q^{zigzag} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}, \quad (1.22)$$

com $-\pi < ka < \pi$.

Se para um determinado nanotubo (n, m) , as linhas de corte passarem sobre o ponto k , definido na primeira zona de Brillouin do grafeno, as bandas de energia terão *gap* nulo e o nanotubo terá caráter metálico. Caso contrário, se as linhas de corte não passarem sobre o ponto k , o nanotubo apresentará caráter semicondutor,

com um *gap* de energia finito entre as bandas de valência e de condução.

A condição para que um nanotubo possua caráter metálico é a de que o vetor \overrightarrow{YK} na Figura 1.10B seja um múltiplo inteiro de \vec{k}_1 . Sendo o vetor \overrightarrow{YK} é dado por

$$\overrightarrow{YK} = \frac{2n + m}{3} \vec{K}_1, \quad (1.23)$$

a condição é que $(2n + m)$ ou equivalentemente $(n - m)$ seja um múltiplo de 3. Em particular, os nanotubos *armchair* denotados por (n, m) sempre possuirão caráter metálico, enquanto que nanotubos *zigzag* $(n, 0)$, comumente semicondutores, somente possuirão caráter semimetálico quando n for um múltiplo de 3. A Figura 1.11 ilustra as relações de dispersão de nanotubos com caráter metálico, semicondutor de *gap* nulo e semicondutor com determinado *gap*.

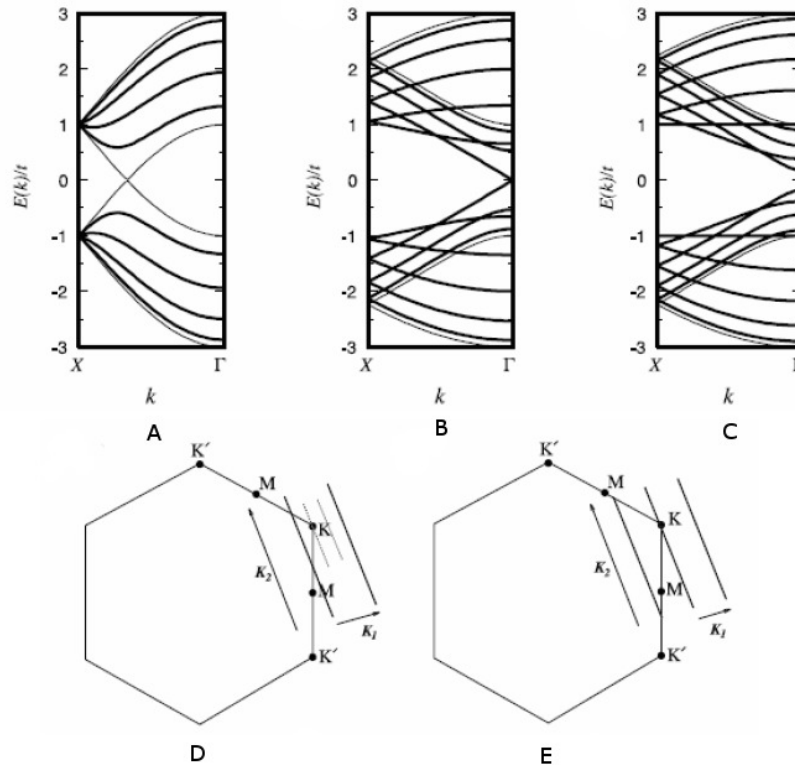


Figura 1.11: Estruturas de bandas de energia para SWNT (A) *armchair* (5,5) metálico, (B) *zigzag* (9,0) semicondutor de *gap* quase nulo e (C) *zigzag* (10,0) semicondutor e representação das linhas de corte na primeira zona de Brillouin para nanotubos (D) com caráter semicondutor e (E) metálico (MENEZES, 2008).

Nos NTCs, a ligação entre as propriedades eletrônicas e estruturais é única

(FAGAN, 2003). Esta característica leva a uma riqueza de fenômenos físicos de sistemas associados a estes nanotubos, proporcionando aos pesquisadores experimentais e à indústria um desafio em relação ao controle da quiralidade dos nanotubos, bem como do seu diâmetro, já que, como visto até aqui, suas propriedades são inerentes a estes parâmetros.

Diversas propriedades de equilíbrio e dinâmicas dos sólidos dependem da densidade de estados eletrônicos (do inglês, *density of states* - *DOS*). A *DOS* é obtida através do cálculo da estrutura de bandas, sendo igual ao número de estados eletrônicos por unidade de comprimento em um determinado intervalo de energia. Para nanotubos de carbono, a *DOS* apresenta picos bastante definidos os quais são chamados de singularidades de van Hove (*SVH*). A Figura 1.12 mostra à esquerda a *DOS* de nanotubos semicondutores e, à direita, de nanotubos metálicos. Observa-se que para estes últimos, a densidade permanece contante nas proximidades do nível de Fermi, ao contrário da *DOS* para nanotubos semicondutores, que é descontínua e igual a zero no nível de Fermi, apresentando um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução. As energias de transição entre as *SVH* serão denotadas como $E_i^{S ou M}$, onde *S* ou *M* denota nanotubos semicondutores ou metálicos para a *i*-ésima transição. Na Figura 1.12, o *gap* corresponde à energia de transição E_1^S . Estas singularidades caracterizam-se pelo confinamento eletrônico e de fônons em uma dimensão (1D) e determinam as propriedades óticas e espectroscópicas únicas dos NTCs. A *DOS* pode ser calculada como (MINTMIRE; WHITE, 1998):

$$n(E) = \frac{2}{l} \sum_i \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right|^{-1} = \frac{T}{2\pi N} \sum_i \int dk \delta(k - k_i) \left| \frac{\partial E}{\partial k} \right|^{-1}. \quad (1.24)$$

Onde k_i são as raízes da equação $E - \varepsilon(k_i) = 0$ e l o comprimento da zona de Brillouin em 1D, $l = dk$. Quando $\left| \frac{\partial E}{\partial k} \right|$ for igual a zero, ocorre uma divergência na equação 1.24, levando a uma divergência na *DOS*, que é justamente o que caracteriza as *SVH* em sistemas unidimensionais.

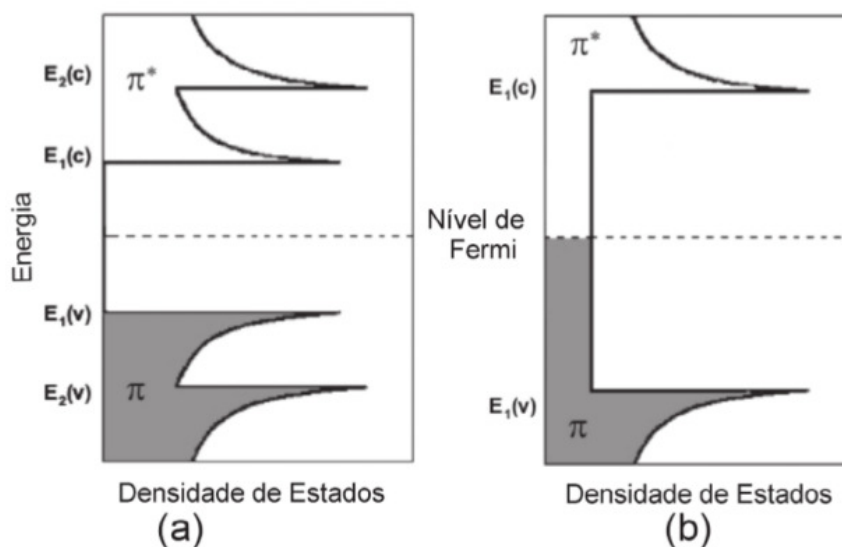


Figura 1.12: *SVH* nos gráficos para a DOS de nanotubos de carbono semiconductor em (a) e metálico em (b). Adaptado de (BERGMANN; ANDRADE, 2011).

Como já analisado, a distância entre duas linhas de corte na primeira zona de *Brillouin* está relacionada ao diâmetro do nanotubo d por $\vec{K}_1 = 2/d$, as distâncias entre as singularidades de van Hove (*SVHs*) apresentarão uma dependência do tipo $1/d$. Logo, sendo a direção da linha de corte dependente do ângulo quiral (θ), as energias onde as singularidades ocorrem dependerão também da quiralidade dos nanotubos. Assim, cada nanotubo (n,m) exibirá um conjunto de *SVHs* diferentes nas suas bandas de valência e de condução, assim como diferentes energias para transições óticas. O chamado *gráfico de Kataura* faz a relação das E_i com o diâmetro dos NTCs (Figura 1.13) (DRESSELHAUS et al., 2005). É por esse motivo, que experimentos óticos podem ser utilizados para a caracterização/determinação estrutural dos nanotubos.

1.4 Os Nanotubos de Carbono e a Espectroscopia Raman

Fenômenos de espalhamento da luz fornecem informações detalhadas sobre a estrutura da matéria. Em especial, destaca-se o efeito do espalhamento Raman

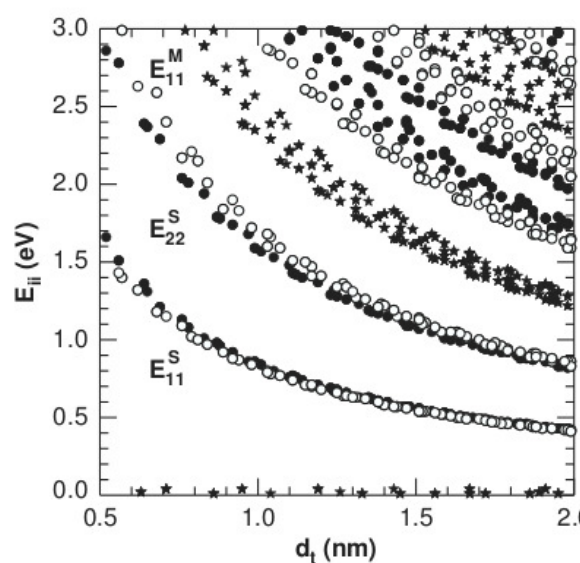


Figura 1.13: Gráfico de Kataura: energias de transição eletrônica E_{ii} versus o diâmetro no SWNT, adaptado de (DRESSELHAUS et al., 2005).

que foi observado pela primeira vez pelo físico indiano C. V. Raman, ao analisar o espalhamento da luz em um material transparente. Ele viu que parte da luz defletida apresentava um comprimento de onda diferente daquele da luz incidente (RAMAN; KRISHNAN, 1928)³. Assim, a técnica de espectroscopia Raman é atualmente um dos principais métodos para a caracterização de materiais, uma vez que é não destrutivo, relativamente barato e fornece uma série de informações à respeito da geometria molecular (em função do número de modos vibracionais ativos) e também da natureza das ligações químicas do material, a partir do conhecimento de suas frequências vibracionais (LONG, 2002).

Em um evento de espalhamento, ocorrem colisões entre os fótons da luz incidente e os elétrons e fônons do material. Basicamente, durante cada evento, um fóton com momento \vec{k}_1 e frequência ω_1 é absorvido por um elétron da banda de valência, produzindo um par elétron-buraco. A seguir, este elétron, que se encontra em um nível virtual (ou não estacionário), decai com probabilidade de interagir com os fônons (ou modos normais de vibração) do sistema e, então, é emitido um fóton com momento \vec{k}_2 e frequência ω_2 . Assim, podem ser considerados três distintas formas

³Esta constatação rendeu ao indiano o prêmio Nobel em Física (aliás, o primeiro prêmio Nobel dado a um pesquisador asiático e não branco) em 1930.

de interação/espalhamento da luz com os materiais, como ilustra a Figura 1.14A:

Espalhamento Rayleigh Quando a luz é espalhada com a mesma frequência da luz incidente, chamado também de espalhamento elástico.

Espalhamento Stokes Quando a luz espalhada tem uma frequência menor que a frequência da luz incidente, o que caracteriza um espalhamento inelástico.

Espalhamento Anti-Stokes Quando a luz espalhada tem frequência maior que a frequência da luz incidente, sendo, também, um espalhamento inelástico.

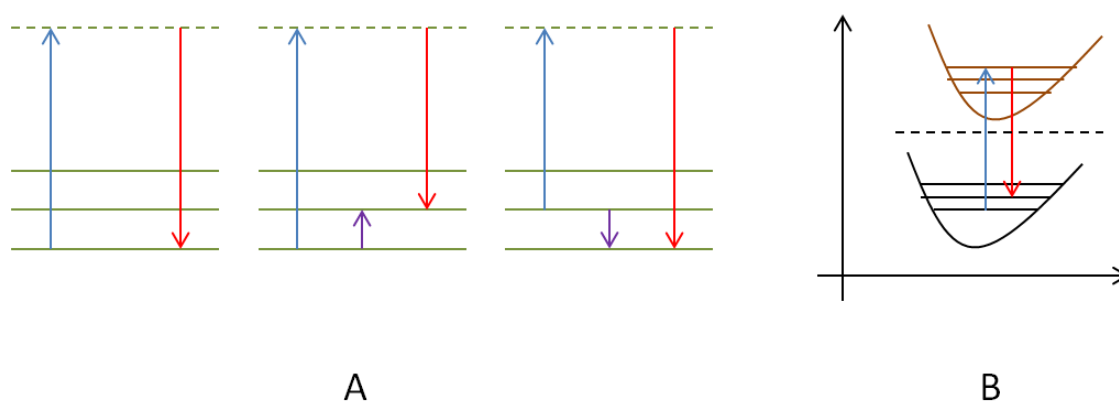


Figura 1.14: Em (A), diagrama de transições de energias para os espalhamentos Rayleigh, à esquerda, Stokes, ao centro e anti-Stokes, à direita. Em (B), representação de uma transição entre dois estados eletrônicos, o potencial inferior representa o estado fundamental e o potencial superior, o primeiro estado excitado eletrônico, para o caso de Raman ressonante. As linhas pontilhadas representam os estados virtuais e as cheias, os estados vibracionais do sistema.

No caso do espalhamento Rayleigh, o elétron excitado volta exatamente ao mesmo estado inicial, ou seja, ocorre apenas mudança na direção do fóton espalhado, mas não na sua frequência. Já para o caso de ocorrer interação entre o elétron e os fônons do sistema, o elétron irá retornar a um nível vibracional diferente do original, criando (Stokes) ou aniquilando (anti-Stokes) um fônon com frequência ω e momento \vec{q} , com esta diferença de energia. No caso de a frequência do fóton ser suficientemente grande para uma transição eletrônica, a intensidade do espalhamento se torna maior e, assim, tem-se um grande aumento no sinal das bandas Raman (por um fator de aproximadamente 10^3 o sinal do processo Raman não-ressonante) e o espectro obtido é chamado de Raman ressonante, como indica a Figura 1.14B.

O estudo de fônons desperta grande interesse em sistemas 1D (especialmente nanotubos de carbono) justamente por estes apresentarem as *SVH* em sua *DOS*. São as energias de transição permitidas entre as singularidades que indicam a escolha da energia do laser utilizado para analisar amostras de nanotubos com determinados diâmetros. Além dos modos óticos, que serão explanados na sequência, os nanotubos de carbono exibem quatro modos acústicos: um modo acústico longitudinal e um transversal, mais dois modos com relação à rotação em torno do eixo do tubo, que são importantes para o transporte de calor, por exemplo (DRESSELHAUS et al., 2002).

Fazendo-se referência ao caso do grafeno, uma vez que cada átomo de seu plano cristalino tem três graus de liberdade, os dois átomos de cada célula terão, por consequência, seis modos normais de vibração ou seis ramos de fônons. Já para os nanotubos de carbono, cada célula apresenta N átomos, logo $3N$ modos normais de vibração, dos quais somente aqueles que respeitam a simetria do sistema são realmente ativos em um experimento de espectroscopia Raman e, é através da teoria de grupos que estes modos simétricos são identificados (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998). Experimentalmente, são observados picos característicos para os nanotubos de carbono e, relacionados a estes, os modos vibracionais mais estudados são mostrados nas próximas subseções.

1.4.1 Modo de Respiração Radial - *RBM*

O modo de respiração radial (do inglês, *radial breathing mode* - *RBM*) é bastante representativo em relação à estrutura cilíndrica do nanotubo, ou seja, é o modo referente à vibração radial em fase de todos os átomos do nanotubo. É um dos mais importantes modos para sua caracterização, já que é uma evidência direta de que a amostra contém SWNT. Uma vez que a frequência w_{RBM} é dependente do inverso do diâmetro do nanotubo d , uma amostra com uma distribuição ampla de diâmetros

de nanotubos (n,m) terá diferentes espectros de RBM, em função das energias dos lasers utilizados. Esta frequência tem a forma:

$$w_{RBM} = 227/d\sqrt{1 + C(d^2)}, \quad (1.25)$$

onde C é um parâmetro ajustável para SWNTs (ARAUJO et al., 2008). Ainda, w_{RBM} é independente do ângulo quiral θ e quanto maior a diferença entre a energia do laser e a energia de transição interbandas $E_i(n, m)$ entre as SVH , maior a largura da linha no espectro, mas quando $E_i(n, m) = E_{laser}$ (condição de completa ressonância), menor será sua espessura (DRESSELHAUS et al., 2002). Os valores para a w_{RBM} são baixos e geralmente estão entre 120 cm^{-1} e 400 cm^{-1} .

1.4.2 Banda G

A banda G, para nanotubos de carbono, apresenta frequências em torno de 1500 a 1605 cm^{-1} . Basicamente, estas frequências derivam-se dos modos óticos ativos em Raman do grafite (por isso o nome da banda) e somente os modos com simetria A , E_1 e E_2 (ver Figura 1.15) são ativos para SWNT (SAITO; DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 1998) (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2000). O aspecto mais importante da banda G é que permite-se conhecer o caráter dos nanotubos presentes na amostra. Neste caso, o formato dos picos no espectro difere para nanotubos metálicos e semicondutores.

Para o caso de nanotubos semicondutores, o espectro da banda G apresenta duas componentes dominantes com característica lorentziana. A componente de menor frequência relaciona-se às vibrações ao longo da direção circunferencial do tubo (w_G^-), sendo chamada modo G^- , que é um modo transversal ótico (TO). A componente de maior frequência relaciona-se às vibrações ao longo da direção do eixo do tubo (w_G^+), chamada de modo G^+ , que é um modo longitudinal ótico (LO) (JORIO et al., 2002). Já, para o caso dos nanotubos metálicos, o espectro da banda G também

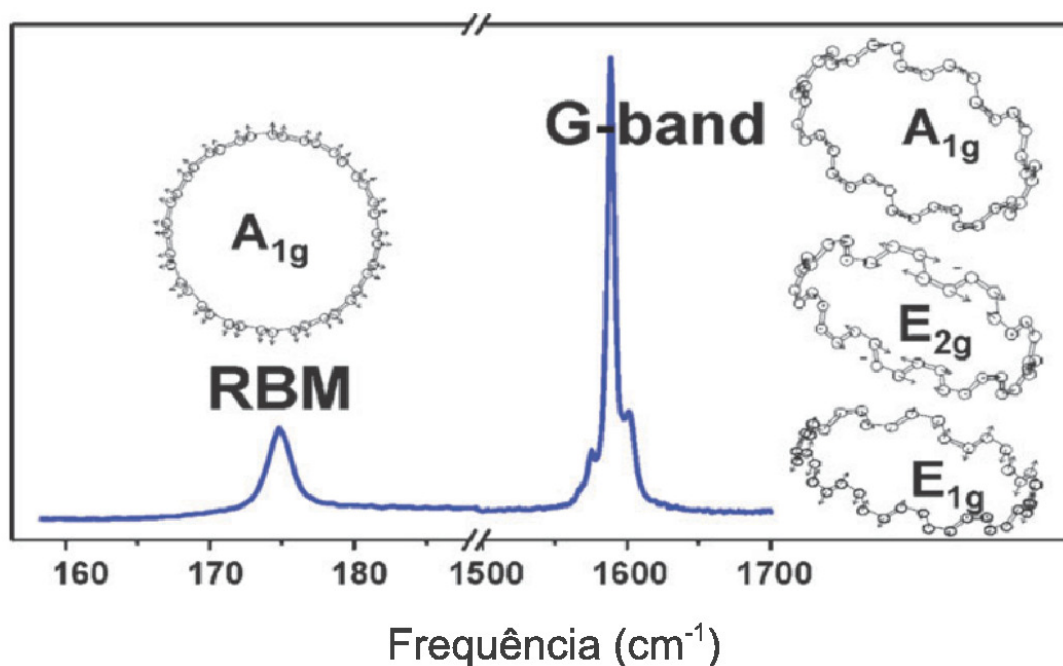


Figura 1.15: Espectro Raman típico de um SWNT (10,10). Os deslocamentos atômicos à esquerda e à direita referem-se, respectivamente, às bandas RBM e G. Adaptado de (LIU; ZHANGA; GAO, 2009).

apresenta duas componentes, onde a de maior frequência também tem característica lorentziana, no entanto, a de menor frequência é uma linha bastante ampla/alargada do tipo Breit-Wigner-Fano (KATAURA et al., 1999).

A localização das modos G^- e G^+ no espectro dos nanotubos metálicos é oposta àquela dos semicondutores, ou seja, para nanotubos metálicos o modo G^- corresponde ao modo LO e o modo G^+ ao modo TO (PISCANE et al., 2007). Ainda, o modo G^+ não apresenta dependência com o diâmetro e o ângulo quiral dos nanotubos, enquanto que o modo G^- apresenta uma forte dependência com d^{-2} , mas que difere de acordo com o caráter dos nanotubos. Além do mais, a frequência da banda G em SWNT é independente da E_{laser} (DRESSELHAUS et al., 2002).

1.4.3 Banda D e G'

A banda D (ou banda induzida por desordem) é o modo proveniente da desordem estrutural e só aparece devido à quebra de simetria do nanotubo, a qual pode ser originada pela presença de um defeito (proveniente ou não na produção dos na-

notubos) ou de uma ligação com alguma molécula (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). A intensidade do seu sinal depende da quiralidade do nanotubo e sua frequência encontra-se entre 1250 a 1450 cm^{-1} , sendo menor que a da banda G. Já o espectro Raman para a banda G' apresenta frequências entre 2500 e 2900 cm^{-1} . Tanto a banda D como a G' apresentam dependência com a E_{laser} incidente e são associados a espalhamentos Raman de segunda ordem, diferentemente das bandas RBM e G, ambos modos de primeira ordem.

Neste trabalho, a análise das bandas RBM e G foi realizada e se mostrou suficiente para a avaliação do efeito da deformação nas propriedades vibracionais dos NTCs, logo, as bandas D e G' não serão avaliadas.

1.5 Funcionalização de Nanotubos de Carbono

Assim como o grafite e o grafeno, estruturas altamente inertes, os NTCs, apesar de apresentarem efeitos de curvatura que tornam-os um pouco mais reativos em função do desemparelhamento dos orbitais π entre os carbonos adjacentes da superfície, também são estruturas bastante estáveis. Esta inércia química é consequência de suas fortes ligações “tipo” sp^2 . E, em adição, seu caráter apolar os atribui uma de suas principais desvantagens, sua insolubilidade especialmente em solventes polares, dificultando suas aplicações biológicas, por exemplo. Contudo o processo de funcionalização desses nanotubos é a estratégia mais promissora para superar essas dificuldades, sendo um campo de pesquisa bastante rico e que está em rápido desenvolvimento. Este processo cria uma nova classe de materiais, cujas propriedades podem ser exploradas através de seu uso em sensores, dispositivos eletrônicos, dispositivos de armazenamento de gás, tendo maior facilidade de interação com moléculas orgânicas e biológicas, fármacos e, até mesmo, com vírus e bactérias (SUN et al., 2002; BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002).

O processo de funcionalização ocorre normalmente através das pontas e da

superfície externa dos nanotubos (DELGADO; HERRANZ; MARTÍN, 2008). Uma alternativa de funcionalização é através de reações de substituição, onde átomos de carbono são substituídos por outros átomos. Em princípio, a funcionalização também é possível na superfície interna dos NTCs. Neste sentido, progressos têm sido obtidos a partir de experimentos que estudam reações químicas dentro do nanotubos (KUZMANY et al., 2004). O desafio é encontrar rotas químicas seguras, limpas, e factíveis para alterar de diversas formas esses nanotubos (ZHANG et al., 2009).

A Figura 1.16 ilustra quatro maneiras de funcionalização de NTCs indicando os processos químico, físico, a funcionalização interna (endohédrica) e a funcionalização através de defeitos em sua estrutura.

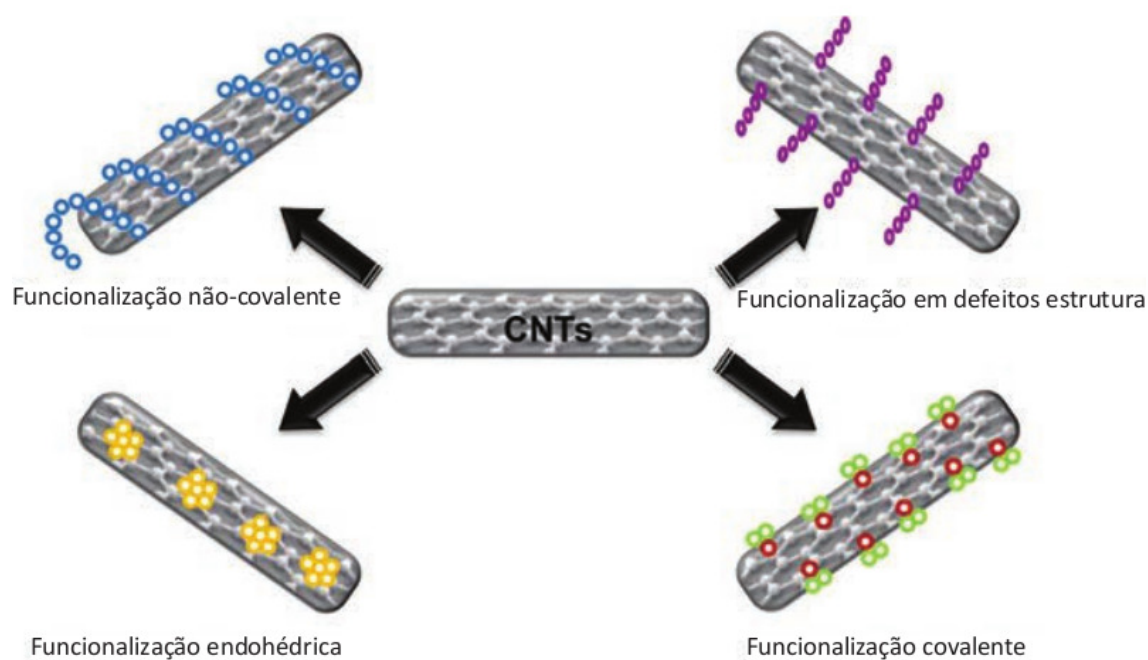


Figura 1.16: Métodos de funcionalização dos nanotubos de carbono (PASTRANA-MARTINEZ et al.,).

Os dois modos mais usuais de funcionalização de NTCs são através da funcionalização física e química, ou seja, através de interações não-covalentes e covalentes (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007):

Interações não-covalentes Neste caso, os sistemas interagem fracamente com os NTCs. Sua interação é analisada através do comportamento da transferência de carga entre o SWNT e o sistema adsorvido. Uma de suas principais

vantagens é que as propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas, já que a estrutura “tipo” sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas. Um exemplo é a interação entre os anéis da dioxina, que é um poluente, com os anéis do NTC. A Figura 1.17 mostra resultado de cálculos *ab initio* desta interação (FAGAN et al., 2007). Aqui o nanotubo se mostra capaz de remover moléculas de dioxina do ambiente e, nessa interação, a molécula que era originalmente plana, sofre distorções.

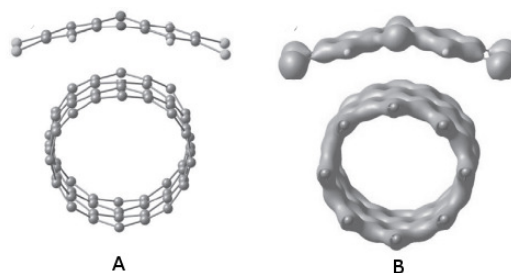


Figura 1.17: Configuração estrutural mais estável (A) e o *contourplot* da densidade de carga eletrônica do sistema (B) (FAGAN et al., 2007).

Interações Covalentes Devido à estabilidade química dos NTCs, poucas moléculas podem interagir diretamente com suas paredes, os metais de transição são exemplos desta possibilidade. O processo de anexar à superfície do NTC grupos químicos através de ligações covalentes, gera modificações drásticas em suas propriedades e, entre os vários grupos usados para a funcionalização destaca-se o grupo carboxílico (COOH), tido como padrão para este tipo de proposta (ver Figura 1.18). Isto se deve ao fato de que o átomo de carbono do grupo COOH liga-se covalentemente ao átomo de carbono do nanotubo, tornando fácil a remoção do grupo OH através de um agente acoplador, assim outras moléculas podem ser anexadas à parede do tubo. Uma outra forma de funcionalização covalente é através da dopagem substitucional de átomos, tais como *B*, *N* ou ambos, aumentando significativamente a reatividade dos nanotubos.

Uma rota química utilizada experimentalmente para a incorporação de moléculas de NH_2 , por exemplo, em NTCs é através de reações com grupos COOH, a

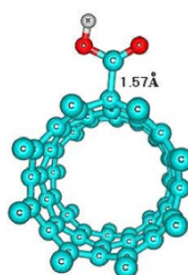


Figura 1.18: Configuração estrutural da funcionalização com o grupo COOH na parede de um SWNT (VELOSO et al., 2006).

Figura 1.19 ilustra este processo.

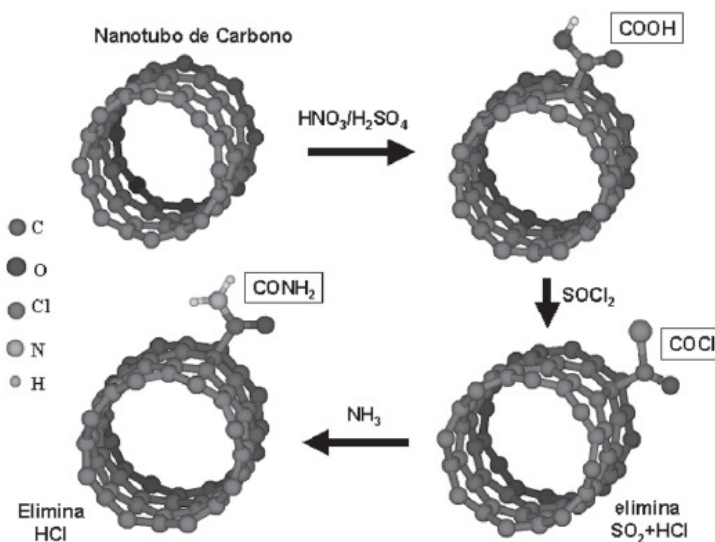


Figura 1.19: Esquema da rota química utilizada para anexar grupos COOH em NTCs e torná-los ligados covalentemente ao grupo de interesse (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Além dos dois processos descritos acima, a funcionalização de nanoestruturas de carbono pode se dar ainda através de modificações mecânicas em sua estrutura. Diferentes mecanismos de deformação de nanotubos de carbono têm sido avaliados, entre eles estão a compressão axial e radial, dobras e torções, como ilustra a Figura 1.20. A quebra na simetria estrutural resultante da deformação provoca mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos nanotubos, incluindo deslocamentos em suas frequências vibracionais (AGUIAR et al., 2011), transição semicondutor-metal (BARBOZA et al., ; SHTOGUN; WOODS, 2009), mudanças na resposta ótica (THIRUNAVUKKUARASU et al., 2010), diminuição no momento magnético (DINIZ et al., 2010) e possível interação sp^3 entre suas paredes (YANG; WU; DONG, 2009), o que

pode aumentar a dureza dos nanotubos e contribuir na eficiência de compósitos sujeitos a altas tensões (ZHANG; WANG; XIANG, 2011).

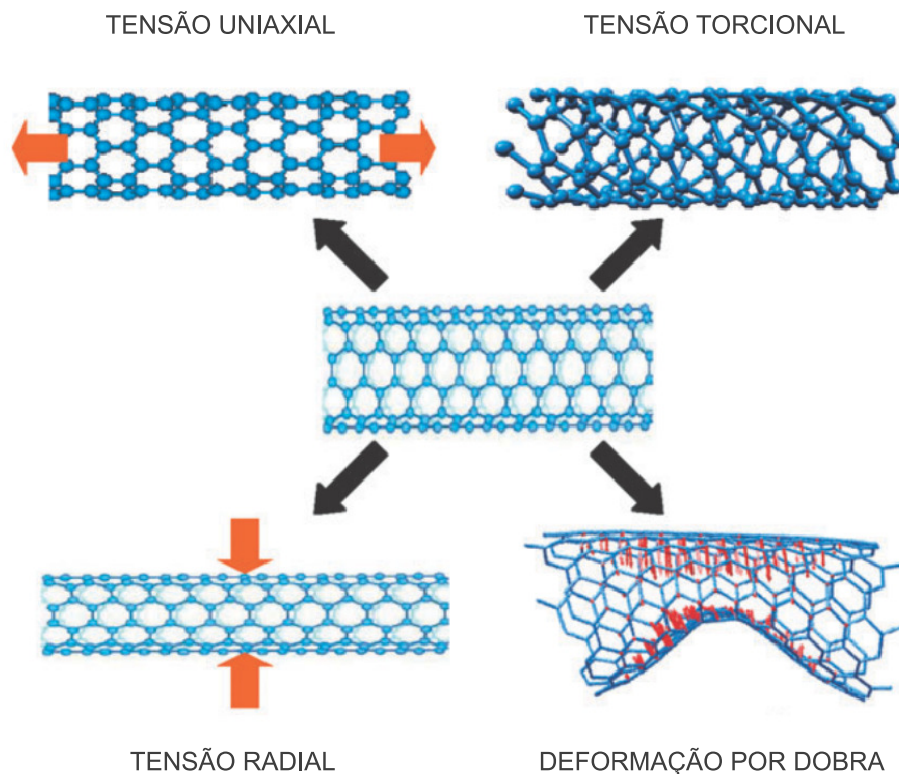


Figura 1.20: Quatro tipos de tensões sob os quais os SWNT podem estar sujeitos. Adaptado de (LIU; ZHANG; GAO, 2009).

Neste contexto são evidenciadas aplicações diretas e bastante recentes de NTCs em sistemas que baseiam-se nas propriedades resultantes da sua deformação. Por exemplo, os sensores de pressão utilizando uma rede de NTCs funcionalizados horizontalmente orientados avaliados por Haniff e colaboradores (HANIFF et al., 2014). Neste trabalho, a formação dos NTCs se dá em substratos de silício oxidados termicamente via deposição química a vapor assistida por plasma, o qual controla a cobertura de nanotubos e sua orientação sobre o substrato flexível. Estes nanotubos podem ser transferidos para um substrato flexível, sem alterar a sua estrutura física. Quando testado em uma faixa de pressão de 0 a 50 kPa , o sensor apresenta elevada sensibilidade para pequenas mudanças na pressão, a qual pode ser induzida pelo pequeno contato entre os nanotubos, uma vez que ocorre uma modificação no contato

entre estes quando deformados.

Destacam-se, ainda, os *whiskers*⁴ eletrônicos, filmes baseados em NTCs e nanopartículas de prata estudados por Takei e colaboradores (TAKEI et al., 2014) (Figura 1.21) que são altamente sensíveis a tensões. Nesses dispositivos, os nanotubos formam uma matriz condutora com excelente maleabilidade/dobrabilidade. A resistividade do compósito é altamente sensível à tensão com uma sensibilidade à pressão de até $8\%/Pa$ para os *whiskers*, a qual é 10 vezes superior a todos os sensores de pressão já relatados na literatura. A sensibilidade ultra-elevada e a facilidade de fabricação dos *whiskers* demonstradas neste trabalho podem permitir uma ampla gama de aplicações e destacam o potencial dos NTCs como elementos detectores para o desenvolvimento de sensores transparentes, uma avançada robótica e avanços com relação à interface homem-máquina.

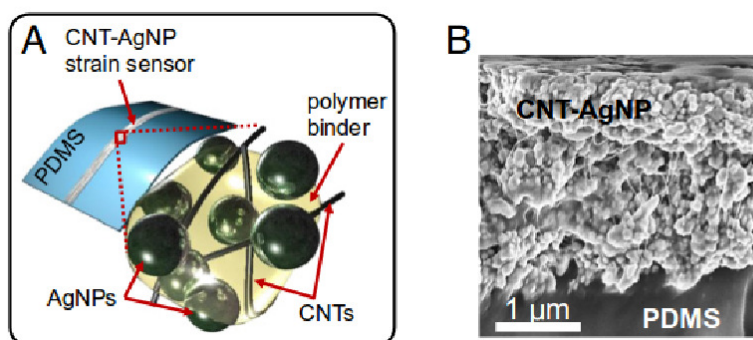


Figura 1.21: (A) Figura esquemática para o filme de NTC-AgNP sobre o substrato de polidimetilsiloxano. (B) Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sessão transversal do filme. Adaptado de (TAKEI et al., 2014).

Uma classe distinta entre as deformações é a deformação radial, que se deve à elevada flexibilidade das folhas de grafeno na direção normal à sua superfície. De maneira geral, as deformações radiais podem ser observadas em NTCs quando estes estão sujeitos à pressão hidrostática (CERQUEIRA et al., 2014), em experimentos de nanoindentação (MINARY-JOLANDAN; YU, 2008) ou sob a ação da ponteira de um AFM (do inglês, *atomic force microscope*) (BARBOZA et al.,) como é representada na Figura 1.22 que ilustra o experimento de um SWNT sendo controladamente

⁴Fazendo-se analogia com os “bigodes” (do inglês, *whisker*) dos mamíferos os quais apresentam uma importante classe de sensores táteis que complementam as funcionalidades da pele para detecção de vento com alta sensibilidade e navegação em torno de obstáculos locais.

pressionado por uma ponteira de AFM.

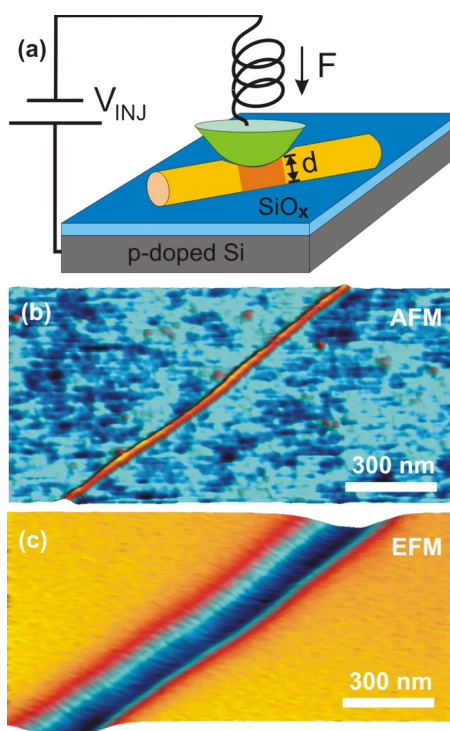


Figura 1.22: (A) Figura esquemática para o SWNT sobre uma camada de óxido de silício. (B) Imagem 3D de AFM de um SWNT (14, 6). (C) Imagem 3D de microscopia de força elétrica do mesmo nanotubo evidenciando o deslocamento negativo da frequência do cantilever (BARBOZA et al.,).

As propriedades relacionadas com a deformação de NTCs podem influenciar significativamente a performance de sistemas funcionais e estruturais baseados nestes, por esta razão um grande esforço da comunidade científica tem sido feito no sentido de compreender os efeitos decorrentes de diferentes processos de deformação de nanotubos de carbono no sentido de utilizá-los à favor do desenvolvimento tecnológico.

Desta forma, pretende-se justamente estudar a funcionalização de nanotubos de carbono tanto através da deformação de sua estrutura como da adsorção de átomos e moléculas a partir de cálculos *ab initio*. A descrição destes cálculos será tratada no próximo Capítulo, no qual a metodologia utilizada neste trabalho é abordada.

2 METODOLOGIA

A simulação ou modelagem computacional é uma ferramenta poderosa para a compreensão de fenômenos químicos, físicos e biológicos, já que possibilita uma estreita relação entre teoria e experimento. Deve-se reconhecer, no entanto, que ela não substitui a experiência, mas contribui enormemente para seu avanço. Assim, considera-se a simulação como uma forma de investigação onde o movimento e a interação de certo número de átomos “virtuais” ou moléculas são estudados e, por essa razão, torna-se um método barato para a explicação, comparação, predição e reprodução de experimentos. Além das ciências básicas, esta metodologia ganhou popularidade em muitas áreas de pesquisa, mas, provavelmente, o casamento com a nanotecnologia é a aplicação mais promissora de todas.

2.1 Método *ab initio*

O estudo da estrutura de moléculas e sólidos, bem como sua descrição microscópica, estão baseados na mecânica quântica. Isso porque, em 1926, o físico austríaco Erwin Schrödinger propôs uma equação capaz de descrever o comportamento dos elétrons nos átomos e, desta forma, possibilitou a resolução de uma vasta gama de problemas antes não entendidos em sua totalidade. Portanto, a equação de Schrodinger é amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica, descrevendo o comportamento microscópico da matéria nas mais diversas áreas. A equação de Schrödinger independente do tempo e não-relativística para um sistema composto de M núcleos e N elétrons é:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde o \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema, $\psi(\vec{r}, \vec{R})$, a função de onda do sistema e $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. Desta forma, pode-se escrever o hamiltoniano de um determinado sistema, em unidades atômicas, como sendo:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_B - \vec{R}_A|}. \quad (2.2)$$

Neste caso, os índices A e B representam os M núcleos, Z_A e Z_B seus respectivos números atômicos, M_A a massa do núcleo A e, i e j representam os N elétrons do sistema. Resumidamente, podemos escrever a equação 2.2 como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}, \quad (2.3)$$

assim, temos que T_e representa o operador energia cinética dos elétrons, T_n é o operador energia cinética dos núcleos e V_{en} , V_{ee} e V_{nn} são os operadores de energia potencial de atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Quase que invariavelmente, muitos dos problemas baseados nos conceitos da mecânica quântica estudados requerem uma primeira simplificação que consiste em assumir que a equação de Schrödinger é igual à uma contribuição correspondente às informações dos elétrons e outra correspondente às informações nucleares. Dessa forma, na próxima seção, esta simplificação será tratada.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Considerando o fato de que as massas dos núcleos são 10^4 a 10^5 vezes maiores que as massas dos elétrons e, em função disso, a velocidade destes é muito superior à dos núcleos, estes não acompanham a rápida mudança do movimento

dos elétrons e podem ser considerados fixos. Justamente neste ponto, a separação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927) surge, efetivamente, para desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e a função de onda total do sistema representa um produto das funções de onda eletrônica e nuclear, pode-se dizer que os elétrons movem-se em um campo de núcleos fixos. Assim, um problema de muitos corpos é reduzido somente à resolução do problema eletrônico.

Nesta aproximação, sob o ponto de vista *ab initio*, o termo de energia cinética nuclear T_n , na equação 2.3, pode ser desprezado e o termo da energia potencial de repulsão entre os núcleos, V_{nn} , é meramente uma constante (vale ressaltar que, sob o ponto de vista clássico, na DM, são justamente estes termos que são estudados). Assim, os termos restantes da equação 2.3 formam o hamiltoniano eletrônico do sistema, sendo ele:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.4)$$

e a solução para a equação de Schrödinger envolvendo o hamiltoniano eletrônico,

$$\hat{H}_e \psi_e = \varepsilon_e \psi_e, \quad (2.5)$$

portanto, podemos escrever,

$$\psi_e = \psi_e[\vec{r}; \vec{R}], \quad (2.6)$$

onde, ψ_e depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e, parametricamente, das coordenadas nucleares. Para uma determinada configuração nuclear, a energia total ε_{total} é dada por

$$\varepsilon_{total}(\vec{R}) = \varepsilon_e + V_{nn}, \quad (2.7)$$

constituindo o problema eletrônico. Para o problema do movimento nuclear, podemos escrever sua hamiltoniana como:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + (\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}) + \hat{V}_{nn} = \hat{T}_n + \varepsilon_e + \hat{V}_{nn} = \hat{T}_n + \varepsilon_{total}. \quad (2.8)$$

Como ε_{total} depende explicitamente do movimento nuclear, podemos dizer que na aproximação de Born-Oppenheimer, o núcleo se move em um potencial obtido com a resolução do problema eletrônico. Assim, envolvendo a hamiltoniana nuclear, a solução da equação de Schrödinger fica:

$$\hat{H}_n \phi_n = E \phi_n, \quad (2.9)$$

sendo que ϕ_n dependente das coordenadas nucleares, somente, a função de onda total do sistema é desacoplada, representando um produto das funções de onda eletrônica e nuclear

$$\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi_e(\vec{r}; \vec{R}) \phi_n(\vec{R}). \quad (2.10)$$

A solução analítica para resolver o problema eletrônico, a partir da equação de Schrödinger, somente é possível para sistemas monoelétrônicos (o átomo de hidrogênio). Como os sistemas de interesse são multieletrônicos, e o hamiltoniano eletrônico destes é de difícil tratamento, surgem alternativas para o cálculo da sua energia total. Métodos como os de *Hartree* e *Hartree – Fock* tratam o problema de N corpos como N problemas de um corpo, o que já representa uma boa simplificação para os cálculos, no entanto, estes métodos não consideram a troca e nem a correlação entre os elétrons (no caso de Hartree-Fock, não considera somente a correlação). Isto fez com que métodos mais eficientes fossem desenvolvidos, um deles é a DFT, que trata a correlação eletrônica. Na próxima seção, será feita a explanação desta teoria.

2.1.2 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT é uma teoria para obtenção das propriedades do estado fundamental de sistemas multieletrônicos. Sua aplicabilidade vem crescendo muito nos últimos anos e, seu sucesso levou à concessão do Prêmio Nobel em Química, em 1998, à

Walter Kohn.

Nesta teoria, o objeto fundamental tratado é a função de onda total Ψ , a qual deve ser normalizada e antissimétrica, já que estamos tratando com elétrons, ou seja, férmions. Conhecendo-se esta Ψ , tem-se acesso a toda a informação que pode ser conhecida sobre determinado estado do sistema. O problema de se trabalhar com a função de onda é que esta depende de $3N$ variáveis (considera as coordenadas de cada partícula), o que aumenta muito o tratamento computacional. Ao contrário de Ψ , a densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ é um observável e é adotada pela DFT como objeto fundamental, reduzindo o problema anterior a um problema de 3 variáveis que leva a equações no espaço tridimensional notavelmente mais fáceis de serem resolvidas, quando comparadas à equação de Schrödinger.

A DFT é, em princípio, uma teoria exata, no entanto, na prática, algumas aproximações são necessárias. Na sequência, serão apresentados modelos e teoremas que deram origem e contribuíram para o avanço e aplicabilidade desta teoria, bem como algumas aproximações para funcionais da densidade.

2.1.2.1 O modelo de Thomas-Fermi

O modelo de Thomas-Fermi (THOMAS, 1927) e (FERMI, 1927) é um dos mais antigos na área da estrutura eletrônica e chamado de protótipo da DFT, pois remete ao conceito de densidade eletrônica como variável básica, sendo decisivo para as formulações posteriores da DFT. Neste modelo:

- correções relativísticas são desprezíveis;
- no átomo há um campo efetivo dado por um potencial v , dependendo somente da distância r dos núcleos de carga nuclear Ze , tal que

$$v \rightarrow 0 \text{ quando } r \rightarrow \infty \quad (2.11)$$

$$vr \rightarrow Ze \text{ quando } r \rightarrow 0; \quad (2.12)$$

- os elétrons estão distribuídos uniformemente num espaço de fase de dimensão seis. Cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , sendo h a constante de Planck;
- o potencial v é por si mesmo determinado pela carga nuclear e sua distribuição eletrônica.

Nesta aproximação, Thomas e Fermi (THOMAS, 1927) e (FERMI, 1927) desprezaram a energia cinética dos elétrons tomando como base o modelo de um gás uniforme de partículas não interagentes (gás de elétrons livres) e com densidade constante, no entanto, não levaram em conta cálculos variacionais e, ainda, as interações núcleo-elétron e elétron-elétron foram tratadas classicamente. Em outras palavras, a correlação eletrônica não é considerada e, em adição, a contribuição de troca ou *exchange* devido aos spins destes somente foi considerada por Dirac, somente em 1930 (DIRAC, 1930). Mesmo com o tratamento de Dirac, essa formulação não é, ainda, adequada para cálculos de energia total, justamente por não levar em conta o uso da autoconsistência em seus cálculos.

De qualquer maneira, é importante salientar que, apesar das ideias de Thomas e Fermi se basearem em conceitos um tanto superficiais e que não levam em conta aspectos importantes da estrutura eletrônica, este modelo introduziu a ideia de adotar o funcional¹ da densidade eletrônica como ferramenta básica para os cálculos de propriedades de sistemas.

2.1.2.2 A formulação de Hohenberg-Kohn

Levando em conta que o modelo de Thomas-Fermi não gera bons resultados, pois assumiram uma forma muito simplificada para a energia cinética e os termos de

¹Funcional é uma função cuja variável é, também, uma função, ou seja, o funcional gera um número a partir de uma função.

troca e correlação não são considerados, Walter Kohn e seu aluno Pierre Hohenberg (HOHENBERG; KOHN, 1964), em 1964, postularam dois teoremas, mostrando que a energia no estado fundamental e as outras propriedades do sistema são univocamente definidas pela densidade eletrônica. O primeiro teorema de Hohenberg-Kohn postula a utilização da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável básica da DFT.

1º Teorema: Para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $v(\vec{r})$, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental determina, univocamente, $v(\vec{r})$, a menos de uma constante aditiva.

Para provar o primeiro teorema, se usa o método da contradição (não mostrado aqui), onde dois potenciais externos que diferem apenas por uma constante, geram a mesma $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Devido à contradição matemática obtida por este método, se sabe que não podem existir dois potenciais diferentes capazes de gerar a mesma $\rho(\vec{r})$. Assim, $\rho(\vec{r})$ determina N , $v(\vec{r})$ e todas as outras propriedades do sistema, como segue:

$$\rho_0 \Rightarrow \{N, Z_A, R_A\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \quad (2.13)$$

onde o número de partículas é

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.14)$$

Voltando ao hamiltoniano eletrônico

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}, \quad (2.15)$$

é conveniente separar, nesta equação, os termos que dependem do sistema em estudo, $V_{en}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}$, daqueles que são universais e independam de N, Z_A, R_A ,

ou seja, as energias $T_e[\rho(\vec{r})]$ e $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$.

$$E[\rho] = \underbrace{T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]}_{universal} + \underbrace{\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}}_{dependente} \quad (2.16)$$

ou ainda,

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.17)$$

O funcional universal representado na equação 2.17, chamado de funcional de Hohenberg-Kohn, vale para qualquer sistema coulombiano e, se fosse conhecido exatamente, a equação de Schrödinger seria resolvida, não aproximadamente, mas exatamente. Ainda não se conhece a forma explícita de F_{HK} , $T_e[\rho]$ e $V_{ee}[\rho]$ exatamente, porém, a forma exata da parte clássica do potencial de interação elétron-elétron é conhecida, a chamada energia de Hartree $J[\rho]$, ou interação coulombiana:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{ncls}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{ncls}[\rho] \quad (2.18)$$

aqui, $E_{ncls}[\rho]$ representa a contribuição não-clássica do potencial $V_{ee}[\rho]$ e contém todos os efeitos de *exchange*, correlação e correção de auto-interação. O desafio é justamente encontrar expressões explícitas para esses funcionais, dentro da DFT.

2º Teorema: O valor mínimo do funcional da energia $E[\rho]$ é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.

Em outras palavras, o funcional da energia nunca irá apresentar um valor menor que a energia do estado fundamental (E_0) e, por consequência, todas as observáveis desse sistema são funcionais únicos da densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

A formulação de Hohenberg e Kohn, no entanto, não indica como os funcionais desconhecidos ($T_e[\rho]$ e $E_{ncls}[\rho]$) devem ser aproximados. É por este problema que, em

1965, novamente Kohn, mas agora juntamente com Lu Sham (KOHN; SHAM, 1965) sugeriram uma forma de aproximar estes funcionais. A implementação proposta por estes pesquisadores, que alia uma extrema simplicidade a uma precisão notável, se dá através das chamadas equações de Kohn-Sham. Sendo estas tratadas na próxima subseção.

2.1.2.3 O formalismo de Kohn-Sham

A ideia de Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) foi construir um sistema de elétrons “fictícios”, onde estes não interagem uns com os outros, mas com densidade igual à densidade do sistema original. Isto leva a equações de partículas independentes, que podem ser resolvidas exatamente. Por este método uma quantidade maior de termos é calculada exatamente, restando apenas uma pequena parte da energia total para ser determinada por um funcional aproximado.

A energia total do estado fundamental é obtida, minimizando-se o funcional da energia na equação 2.17, com

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + J[\rho] + E_{ncls}[\rho], \quad (2.19)$$

sendo que, destes termos, somente $J[\rho]$ é conhecido.

Como a energia cinética de um sistema não interagente, tratado aqui como um sistema de referência ($T_{ref}[\rho]$), não é a mesma daquela de um sistema interagente $T_e[\rho]$, Kohn e Sham introduziram uma separação no funcional de Hohenberg-Kohn, chamando $E_{ncls}[\rho]$ de $E_{XC}[\rho]$:

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho], \quad (2.20)$$

sendo $E_{XC}[\rho]$, a energia de troca e correlação, definida como:

$$E_{XC}[\rho] = (T_e[\rho] - T_{ref}[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]). \quad (2.21)$$

Neste funcional, está tudo o que é desconhecido e não sabemos expressar exatamente como um funcional da densidade. Desta forma o problema de determinar $E_0[\rho]$ é resolvido através do método variacional. Assim, $\delta E[\rho] = 0$ quando são feitas pequenas variações arbitrárias em $\rho(\vec{r})$, sujeitas à restrição de que a carga eletrônica total seja fixa (equação 2.14). Da condição de extremo e incluindo o vínculo, ou seja,

$$\delta(E[\rho] - \mu[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N]) = 0, \quad (2.22)$$

temos-que,

$$\int \delta\rho(\vec{r})\left\{\frac{\delta T_{ref}}{\delta\rho} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}d\vec{r}' + v_{XC}[\rho] - \mu\right\}d\vec{r} = 0, \quad (2.23)$$

neste caso, μ , que é o multiplicador de Lagrange, garante a conservação do número de partículas, representando o potencial químico do sistema (nestes cálculos, este potencial representa a energia de Fermi do sistema). Na equação 2.23, v_{XC} é o potencial de *exchange-correlação* ou troca e correlação, dado por

$$v_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho}. \quad (2.24)$$

Assim, baseando-se nos teoremas de Hohenberg-Kohn já apresentados, a densidade de carga $\rho(\vec{r})$, é representada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.25)$$

onde as funções $\psi_i(\vec{r})$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e, assim, a solução da equação 2.23, satisfazendo 2.14 e 2.25 é obtida com a resolução da

equação do tipo Schrödinger

$$\hat{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}[\rho]\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.26)$$

sendo v_{ef} , o potencial efetivo de Kohn-Sham, dado por

$$v_{ef} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{XC}[\rho]. \quad (2.27)$$

Aqui, $v(\vec{r})$ representa o potencial criado pelo núcleos, $\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$ leva em conta a interação eletrostática clássica entre os elétrons, ou seja, a interação entre o elétron e a densidade de carga média de todos os outros elétrons do sistema e, por fim, v_{XC} , como já comentado, inclui todos os termos não triviais da interação.

As equações 2.26 e 2.27 são conhecidas como equações de Kohn-Sham. E, devem ser resolvidas de forma autoconsistente como mostra a Figura 2.1, até que a densidade de saída seja igual a de entrada, dentro de um determinado critério. Atendido o critério, a solução encontrada é dita autoconsistente e o ciclo é interrompido. Uma vez encontrada a solução de 2.26 para o estado fundamental, sua energia pode ser calculada como

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho] - \int v_{XC}\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{NN}, \quad (2.28)$$

onde foi incluído novamente o termo associado à interação núcleo-núcleo e a contagem dupla devido à interação elétron-elétron do hamiltoniano de Kohn-Sham é corrigida.

Desta forma, a solução destas equações se caracteriza como um método prático de se resolver o problema eletrônico, onde, o problema real de muitos corpos é resolvido como um problema autoconsistente de um corpo sujeito a um potencial efetivo devido aos outros elétrons. Então, para um dado potencial externo, podemos encontrar a densidade eletrônica, a energia e qualquer outra propriedade do sistema no estado fundamental, no entanto, o infortúnio remanescente é encontrar equações

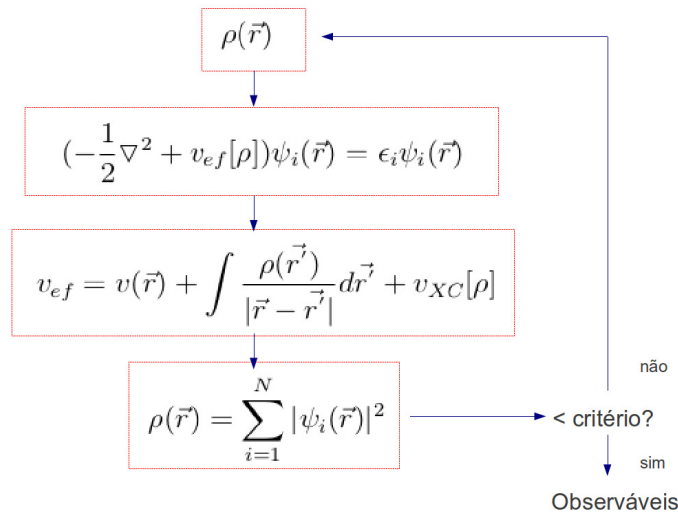


Figura 2.1: Ciclo de autoconsistência para a resolução das equações de Kohn-Sham.

práticas para o funcional de *exchange-correlação*, que é o objeto da próxima subseção.

2.1.2.4 Aproximações para o potencial de *exchange-correlação*

A aproximação mais simples utilizada para a descrição da E_{XC} é a aproximação da densidade local (do inglês, *Local Density Approximation* - LDA), apresentada pela primeira vez no modelo de Thomas-Fermi, como uma ideia preliminar à respeito da DFT. Na LDA, é feita uma aproximação para o potencial de *exchange-correlação* de um gás de elétrons não-homogêneo a partir da densidade correspondente de um gás de elétrons homogêneo. Nesta aproximação, o termo E_{XC} é descrito como

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.29)$$

onde ϵ_{xc} é a energia de *exchange-correlação* por elétron de um gás de elétrons homogêneo. Neste contexto, a contribuição de *exchange* é fácil de ser calculada, contudo, a contribuição de correlação não pode ser determinada exatamente. Ceperley e Alder (CEPERLEY; ALDER, 1980), entretanto, obtiveram a energia de correlação com alta precisão, através de simulações com Monte Carlo Quântico. Para tornar

o cálculo destas energias mais simples, estas são parametrizadas e um exemplo é a parametrização de Perdew e Zunger (PERDEW; ZUNGER, 1981), uma das mais utilizadas.

Pode-se dizer, de uma maneira geral, que se a densidade for fortemente não uniforme, esta não é uma boa aproximação, no entanto, surpreendentemente, ela, também, pode descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica varia abruptamente com a posição. Um refinamento do método LDA é expressar E_{XC} , não somente em termos da densidade, mas também em termos do gradiente da densidade eletrônica, ou seja, são considerados aspectos da segunda ordem da densidade no cálculo da energia de *exchange-correlação*. Este refinamento é adotado na aproximação dos Gradientes Generalizados (do inglês, *Generalized Gradient Approximation* - GGA), que tem a forma

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f_{XC}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))d\vec{r}. \quad (2.30)$$

Existem várias propostas para o funcional de f_{XC} , atualmente as mais utilizadas são aquelas baseadas nos trabalhos de Perdew-Burke-Ernzerhof (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), Lee-Yang-Parr-Becke (LEE; YANG; PARR, 1988; BECKE, 1988), Perdew-Wang (PERDEW; WANG, 1992), entre outros, sendo que o primeiro modelo foi criado pelos últimos autores citados.

Em comparação a dados empíricos, estas aproximações apresentam algumas características, como:

- LDA tende a superestimar a energia de ligação em moléculas e sólidos, energias de ionização de átomos e o valor da constante de rede;
- GGA é bastante precisa na determinação de geometrias e comprimentos de ligação;
- GGA e LDA tendem a subestimar o *gap* de banda em semicondutores e isolantes em cerca de 30%.

Como já citado, a aproximação GGA tende a corrigir alguns dos problemas da LDA, no entanto, não necessariamente o fará, assim, as correções dependerão do sistema a ser estudado e da escolha da aproximação mais adequada para este.

2.1.2.5 A interação elétron-núcleo - Pseudopotenciais

A solução das equações 2.26 e 2.27 remete à questão de como representar a interação entre os elétrons do sistema e o núcleo (Equação 2.2). Do ponto de vista do custo computacional, um artifício é a adoção de *pseudopotenciais*, que se baseiam na distinção de duas classes de elétrons:

- *elétrons de valência*: participam efetivamente das ligações químicas e, por isso, determinam a maior parte das propriedades físicas do sistema em estudo e,
- *elétrons de caroço*: são mais fortemente ligados ao núcleo. A principal contribuição de suas funções de onda é forçar as funções de onda dos elétrons de valência a serem ortogonais aos autoestados de caroço.

Partindo da ideia de que estes últimos não participam efetivamente das ligações químicas, pode-se redefinir o problema antes núcleo-elétron para um problema *núcleo efetivo-elétron*, assim, o núcleo efetivo não é mais apenas o núcleo e, sim, núcleo + *elétrons de caroço*. De maneira que o potencial V_{ee} , da equação 2.3, deve ser substituído por outro que leve em conta a correta interação entre esses núcleos efetivos e os elétrons de valência (SOLER et al., 2002).

Assim, a partir de um raio de corte r_c que delimite a região de caroço daquela de valência, considera-se que uma descrição detalhada da função de onda dentro da região de caroço possa ser desnecessária. Logo, a adoção de uma pseudofunção de onda mais suave e sem nodos que substitua esta função de onda não resultará em numa perda crucial de informações, além do mais, esta pseudofunção de onda é mais fácil de ser representada. Em suma, a utilização de pseudopotenciais elimina os

estado de caroço e substitui sua ação por um potencial efetivo, o que reduz o número de elétrons tratados explicitamente, o número de orbitais e, também, o tamanho da base requerida.

Os pseudopotenciais podem ser construídos empiricamente ou através de métodos *ab initio*. Hoje, o segundo enfoque é mais utilizado, particularmente nos desenvolvimentos de Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) (BACHELET; HAMANN; SCHLÜTER, 1982) e de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991). Estes são chamados de potenciais de norma conservada (mais utilizados nos cálculos com a DFT) e seguem um procedimento proposto por Zunger e Cohen (ZUNGER; COHEN, 1978), no qual os pseudopotenciais são obtidos invertendo-se diretamente o problema exato de autovalores para as pseudofunções, assim a equação de Schrödinger é invertida para achar o pseudopotencial o qual produzirá as pseudofunções.

A maioria dos pseudopotenciais são gerados a partir do cálculo da função de onda atômica de todos os elétrons, assim, consideramos que a blindagem eletrônica pode ser tratada como simetricamente esférica. Tomando como base a parte radial da equação de Kohn-Sham, os cálculos serão realizados auto-consistentemente:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v(\rho, r) \right] r R_{nl(r)} = \epsilon_{nl} r R_{nl(r)}, \quad (2.31)$$

na qual, $R_{nl(r)}$ é a função de onda atômica radial de todos os elétrons de valência (*all electron*), n e l são, respectivamente, os números quânticos principal e de momento angular e $v(\rho, r)$, o potencial autoconsistente de um elétron, igual a soma dos potenciais iônico, de Hartree e de *exchange-correlação*.

Desta forma, pelo procedimento de Kerker (KERKER, 1980), onde é possível gerar e parametrizar um conjunto de pseudopotenciais de norma conservada, os pseudopotencias são obtidos a partir da substituição da parte oscilatória da função de onda radial na região de caroço por uma função $F(r)$. Assim, a formulação consiste em encontrar uma pseudofunção apropriada que seja idêntica à função efetiva para um r maior que o r_c , sendo que este r_c deve ser especificado para cada função de

onda atômica radial. Segue a forma de $F(r)$:

$$F(r) = rR_l^{ps}(r) = r[r^l f(r)], \quad (2.32)$$

onde, $R_l^{ps}(r)$ é a pseudofunção de onda radial na região do caroço e $f(r)$, uma função exponencial dada por $e^{p(r)}$, sendo $p(r)$ um polinômio. Agora, com o hamiltoniano modificado, a equação de Kohn-Sham torna-se:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v^{ps}(r) \right] rR_l^{ps}(r) = \epsilon_l^{ps} rR_l^{ps}(r). \quad (2.33)$$

Invertendo a equação acima, temos que $v^{ps}(r)$ é

$$v^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{ps}} \frac{d^2}{dr^2} (rR_l^{ps}). \quad (2.34)$$

Assim, R_l^{ps} é determinado a partir destas quatro condições essenciais:

- os autovalores da pseudofunção de onda e da função de onda real devem ser iguais;
- a pseudofunção de onda e a função real, normalizadas, devem ser iguais acima de r_c e, as derivadas de $F(r)$ e $rR_l(r)$ devem ser iguais em $r = r_c$. Desta forma, a pseudofunção de onda “encontra” a função de onda real de modo contínuo e diferenciável em r_c .
- se impõe que

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(r)|^2 r^2 d(\vec{r}) = \int_0^{r_c} |R_l(r)|^2 r^2 d(\vec{r}), \quad (2.35)$$

ou seja, a carga contida na esfera dentro do r_c é igual para as duas funções de onda (conservação da norma), assim, o potencial eletrostático produzido acima de r_c é o mesmo para a distribuição de carga real e pseudo;

- a derivada logarítmica da pseudofunção de onda deve convergir para a da função de onda real para $r > r_c$.

Assumindo as condições acima, pseudopotenciais de norma conservada podem ser construídos (BACHELET; HAMANN; SCHLUTER, 1982). Afim de permitir uma rápida convergência nos cálculos, Troullier e Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991) sugeriram, em 1991, a seguinte forma para o polinômio $p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}$, que leva a pseudopotenciais suaves.

A determinação dos coeficientes $c_0, c_2, c_4, c_6, c_8, c_{10}$ e c_{12} se dá a partir das condições acima citadas: norma conservada, continuidade da pseudofunção de onda e de suas quatro primeiras derivadas em r_c . A última condição vem do critério para a suavidade de pseudopotenciais; segundo Troullier-Martins, a derivada segunda de v_s^p no ponto $r = 0$ deve ser nula. Desta forma, se obtém o pseudopotencial atômico suave e de norma conservada para cada l .

Como o pseudopotencial deve ser testado em diferentes ambientes químicos, a blindagem dos elétrons de valência deve ser retirada, gerando, assim, um pseudopotencial iônico, obtido este pela subtração dos pseudopotenciais de Hartree (chamado aqui de v_H^{ps}) e de *exchange-correlação* calculados a partir das pseudofunções de onda de valência, ou seja,

$$\hat{v}_{ion,l}^{ps}(r) = v^{ps}(r) - \hat{v}_H^{ps} - v_{XC}^{ps}(r) \quad (2.36)$$

Para a utilização destes pseudopotenciais em cálculos auto-consistentes, deve ser utilizado o pseudopotencial iônico total, levando-se em conta que estes devem reproduzir o potencial iônico (independente de l) para $r > r_c$, e dependente de l na região de caroço. Podemos escrever o pseudopotencial iônico total como a soma de uma parte local e de uma parte devido à dependência em l , assim, em forma de operadores, temos que

$$\hat{v}_{ion}^{ps} = \hat{v}_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l \hat{v}_{semi}^l(r) |l \rangle \langle l|, \quad (2.37)$$

onde, $\hat{v}_{ion,local}^{ps}(r)$ é a parte local (independente de l) e de longo alcance do potencial total. Já $\hat{v}_{SL}(r) = \hat{v}_{semi}^l(r) |l \rangle \langle l| = (\hat{v}_{ion,l}^{ps}(r) - \hat{v}_{ion,local}^{ps}(r)) |l \rangle \langle l|$ representa a

parte semilocal (radialmente local e dependente de l) do potencial total e de curto alcance, onde $\hat{v}_{ion,local}^{ps}(r)$ é o potencial não local. Esta contribuição semilocal pode ser transformada em uma forma não-local e totalmente separada, como segue o procedimento de Kleinman e Bylander (KLEINMAN; BYLANDER, 1982)

$$\hat{v}_l^{KB} = \frac{|\hat{v}_{SL}(r)\phi_{l,m}^{ps} \rangle \langle \phi_{l,m}^{ps} \hat{v}_{SL}(r)|}{\langle \phi_{l,m}^{ps} | \hat{v}_{SL}(r) | \phi_{l,m}^{ps} \rangle}, \quad (2.38)$$

com $\phi_{l,m}^{ps}$ igual à pseudofunção de onda atômica de momento angular l . Finalmente, escrevendo $\hat{v}_{NL}^{KB} = \sum_l v_l^{\hat{KB}}$, temos, finalmente, que

$$\hat{v}_{ion}^{ps}(r) = \hat{v}_{ion,local}^{ps}(r) + \hat{v}_{NL}^{KB}. \quad (2.39)$$

2.1.2.6 Funções de base

A resolução das equações de Kohn-Sham (2.26 e 2.27) requer a utilização de uma base para descrever a função de onda eletrônica $\psi_i(r)$. Dentre as várias possibilidades, os orbitais podem ser expandidos em termos de um conjunto de ondas planas, que levam a ótimos resultados, entretanto, requerem um alto custo computacional, pela necessidade de um grande número de funções para a descrição de cada orbital. Uma alternativa em relação a este alto tempo computacional e que, atualmente, é vastamente aplicada nos cálculos de estrutura eletrônica, é o uso de funções de base localizadas para a descrição destas funções de onda. Nesta descrição, a eficiência dos cálculos dependerá do número de funções de base por átomo e do tamanho no qual estas funções se estendem, ou seja, quando a convergência é atingida com o menor número de funções de base possível (SOLER et al., 2002).

Como cada função de base é constituída como o produto de uma função radial com outra angular, sendo esta dependente de l , a liberdade variacional da base irá se concentrar na parte radial da função de onda. Neste contexto, os orbitais atômicos

numéricos (OANs) são os mais eficientes, pois permitem boa liberdade variacional com um número extremamente pequeno de funções sem perder a localidade, que torna os cálculos práticos. A obtenção dos OANs se dá a partir das autofunções dos átomos sujeitos a uma potencial esfericamente simétrico, considerando a substituição do potencial atômico pelo pseudopotencial adotado no cálculo. A escolha das funções e seu confinamento caracterizam a base construída, como segue:

- *Tamanho*: o caso mais simples é a zeta (ζ) simples (SZ), neste caso, o orbital de momento angular l , $\phi_{nl}^1(r)$, é a única função de base correspondente. Adicionando mais uma função de base, que leva à ζ dupla (DZ), aumenta-se a flexibilidade variacional em relação à coordenada radial. Para números maiores de bases, as ζ múltiplas, a construção é análoga. Já, a liberdade variacional angular é aumentada através da adição de um momento angular maior (levando a um aumento no custo computacional), devido à presença de uma polarização perturbativa (um leve campo elétrico externo), resultando nas bases SZP, DZP, etc. Esta polarização é responsável por um aumento na flexibilidade dos orbitais dos elétrons de valência na formação de ligações químicas.
- *Alcance*: o alcance dos OANs é determinado por um raio de corte (r_c) determinado indiretamente pelo parâmetro chamado *energy shift*, este parâmetro corresponde a um incremento na energia de cada orbital quando sujeito ao r_c . A utilização do *energy shift* define todos os raios de corte ao mesmo tempo, de uma forma balanceada.
- *Forma*: a forma funcional dos orbitais é determinada pelo confinamento e o alcance destes. Uma das primeiras propostas à respeito do confinamento (SANKEY; NIKLEWSKI, 1989), é através do modelo do poço de potencial infinito. Contudo, este modelo gera orbitais com uma descontinuidade na primeira derivada no r_c . Assim, uma forma de potencial que evita esses problemas (ARTA-

CHO et al., 2003) é dada por

$$v(r) = v_0 \frac{e^{-\frac{r_c - r_i}{r - r_i}}}{r_c - r}, \quad (2.40)$$

que possui valores desprezíveis na região de caroço, cresce rapidamente para um raio interno r_i e diverge para o raio de corte r_c , assegurando uma localização suave (ARTACHO et al., 2003)

Levando-se em conta que o modelo de estrutura cristalina estática é uma idealização. Um modelo microscópico mais realístico da estrutura cristalina deve levar em conta a dinâmica dos átomos que a constituem. Numa descrição clássica, as propriedades elásticas dos cristais induzem naturalmente a um modelo no qual os átomos situados nos pontos da rede são ligados entre si por forças elásticas microscópicas, cujas constantes se traduzem, microscopicamente, nas constantes elásticas. Desta forma, na próxima seção será tratada a dinâmica da rede cristalina.

2.2 Dinâmica da Rede Cristalina

A dinâmica da rede cristalina é estudada através da perturbação do hamiltoniano dos íons, de maneira que um determinado átomo em sua posição de equilíbrio \vec{R} sofre uma perturbação/deslocamento $\vec{u}(\vec{R})$. Logo, sua nova posição $\vec{r}(\vec{R})$ será:

$$\vec{r}(\vec{R}) = \vec{R} + \vec{u}(\vec{R}). \quad (2.41)$$

A Figura 2.2 ilustra os vetores descrito para o caso de um nanotubo (5,5). Para formalizar matematicamente este modelo, a energia potencial ϕ do cristal é assumida como sendo função da posição instantânea dos átomos e irá descrever a interação do átomo em \vec{R} com os demais átomos da rede cristalina:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}') \quad (2.42)$$

onde o fator $1/2$ na soma dupla impede que o mesmo termo contribua duas vezes. Sendo as posições $\vec{r}(\vec{R})$ diferente de \vec{R} , substitui-se a equação acima por

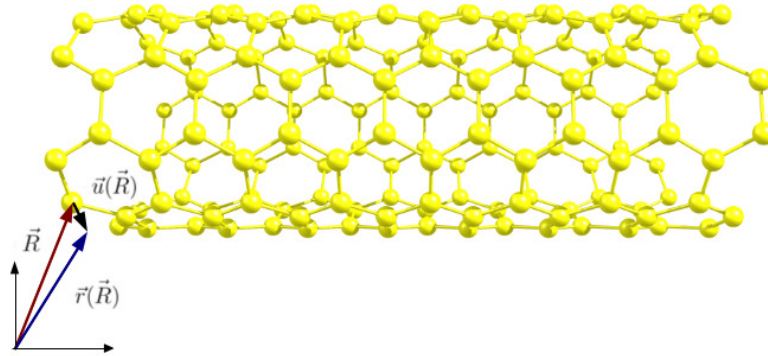


Figura 2.2: Vetores de posição e deslocamento indicados nos átomos do nanotubo (5,5).

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{r}(\vec{R}) - \vec{r}(\vec{R}')) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} + \vec{u}(\vec{R}) - \vec{R}' - \vec{u}(\vec{R}')). \quad (2.43)$$

Como os átomos não desviam substancialmente de suas posições de equilíbrio ($\vec{u}(\vec{R})$ pequeno), o potencial pode ser expandido em torno de seu valor de equilíbrio, através do teorema de Taylor, o que leva a

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} (\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \frac{1}{4} \sum_{\vec{R}\vec{R}'} [(\vec{u}(\vec{R}) - \vec{u}(\vec{R}')) \cdot \nabla]^2 \phi(\vec{R} - \vec{R}') + \dots \quad (2.44)$$

Na aproximação harmônica (ASHCROFT; MERMIN, 1976), o primeiro termo da equação 2.44 é a energia potencial no equilíbrio $U^{equil.}$, o segundo termo representa o coeficiente linear nos deslocamentos e, como a configuração da rede está muito próxima do equilíbrio, deve se anular em média. Somente o terceiro termo desta é considerado, que é o termo harmônico (derivada segunda do potencial),

desprezando-se termos de maiores ordens. Então, a energia potencial pode ser escrita como

$$U = U^{equil.} + U^{harm.} \quad (2.45)$$

onde $U^{harm.}$ é

$$U^{harm.} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'u,v=x,y,z} [u_u(\vec{R}) - u_u(\vec{R}')] \phi_{uv}(\vec{R} - \vec{R}') [u_v(\vec{R}) - u_v(\vec{R}')] \quad (2.46)$$

sendo

$$\phi_{uv}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi(\vec{r})}{\partial r_u \partial r_v}. \quad (2.47)$$

De maneira mais geral e mais simples, o potencial harmônico é usualmente escrito como

$$U^{harm.} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{R}\vec{R}'u,v=x,y,z} [u_u(\vec{R}) D_{uv}(\vec{R} - \vec{R}') u_v(\vec{R}')] \quad (2.48)$$

onde

$$D_{uv}(\vec{R} - \vec{R}') = \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \sum_{\vec{R}''} \phi_{uv}(\vec{R} - \vec{R}'') - \phi_{uv}(\vec{R} - \vec{R}'). \quad (2.49)$$

Neste caso, D é o chamado tensor constante de força, em analogia com o problema do oscilador harmônico simples. Assim, a equação de movimento fica:

$$M \ddot{u}_u(\vec{R}) = - \frac{\partial U^{harm.}}{\partial u_u(\vec{R})} = - \sum_{\vec{R}'v} D_{uv}(\vec{R} - \vec{R}') u_v(\vec{R}'). \quad (2.50)$$

Escrevendo soluções para as equações de movimento em termos de ondas planas, sendo ϵ o vetor de polarização dos modos normais, tem-se

$$M\epsilon\omega^2 = \vec{D}(\vec{K})\epsilon, \quad (2.51)$$

onde

$$\vec{D}(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} \vec{D}(\vec{R}) e^{i(\vec{K}\cdot\vec{R})} \quad (2.52)$$

Neste caso, $\vec{D}(\vec{K})$ é a chamada matriz dinâmica. Essas equações possuem $3N$ elementos, que após a diagonalização, levarão a $3N$ frequências. Logo, no cálculo de fônons, é necessário que se conheça o tensor constante de força D .

O programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) (ARTACHO et al., 2003), implementa a teoria *ab initio*, baseada na DFT, para realizar cálculos de estrutura eletrônica. No caso do cálculo de fônons, as propriedades vibracionais são calculadas através da aproximação das diferenças finitas, que calcula diretamente a matriz com as constantes de força. Neste método, cada átomo é deslocado de sua posição de equilíbrio sucessivamente nas três direções x , y e z (nos sentidos positivo e negativo) e, para cada deslocamento, são calculadas a nova energia total e as forças sobre cada átomo. Logo, as constantes de força finais serão uma média entre as diferenças de forças residuais entre um determinado átomo, em sua configuração não deslocada, e aquelas devido aos deslocamentos de seus átomos vizinhos nas três direções (SANCHEZ-PORTAL et al., 1999). Estas constantes serão os elementos da matriz, que após diagonalização, levarão aos autovalores, ou seja, as frequências. Todos os cálculos realizados nesta Tese, tanto para as constantes de força como para a minimização da energia, foram realizados no CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho de São Paulo).

Para se ter noção do tempo computacional de um cálculo de estrutura eletrônica, um sistema com 240 átomos de carbono (TWNT com apenas duas células) pode levar até seis meses para realizar a simulação (utilizando 128 processadores), ou seja, os cálculos apresentados neste trabalho são cálculos de alta performance

mas que exigem uma elevada demanda computacional. Considerando-se que com estes cálculos os sistemas já estejam com sua estrutura suficientemente relaxada, para o caso do cálculo das constantes de força, o tempo computacional será proporcional ao número de átomos do sistema.

2.3 Procedimentos de Simulação

Os cálculos realizados neste trabalho foram tratados na seguinte sequência:

Para todos os sistemas avaliados na Tese Cálculos de energia total mínima de nanotubos com uma ou mais camadas, puros e funcionalizados via interação química, física e deformação radial; estes cálculos prevêm o arranjo mais estável dos átomos constituintes dos sistemas em interesse (como ilustra o fluxograma na Figura 2.3), determinando, assim, suas propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais.

Para nanotubos radialmente deformados Cálculo de fônons: a partir das posições atômicas mais estáveis, são calculados os fônons e conhecidas as propriedades vibracionais dos nanotubos deformados radialmente.

No próximo capítulo são apresentados os resultados alcançados aplicando a teoria do funcional da densidade em cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono interagindo com o grupo COOH.

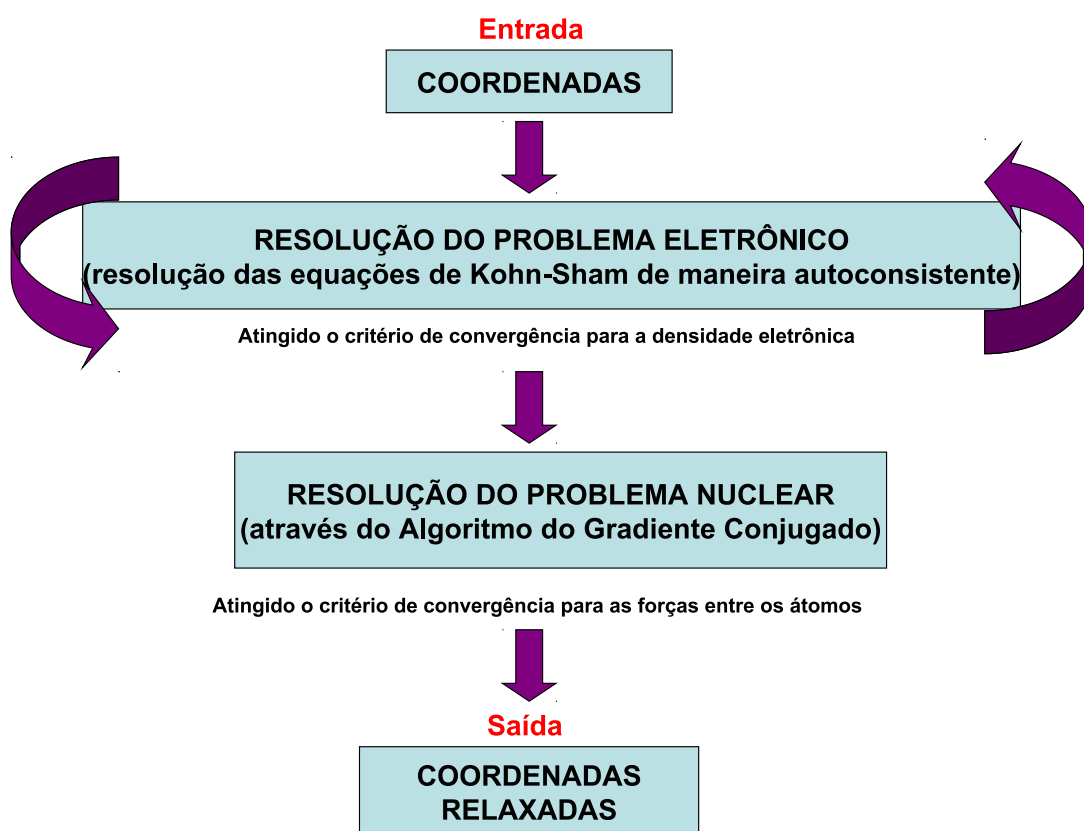


Figura 2.3: Fluxograma representando os cálculos realizados pelo programa Siesta para a obtenção das configurações mais estáveis.

3 NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM O GRUPO COOH

O fato dos NTCs apresentarem caráter apolar, alta estabilidade e serem quimicamente inertes dificulta a sua aplicação em sistemas que necessitam de sua dispersão em solventes polares como a água, por exemplo, o que impossibilita especialmente sua aplicação biológica. Desta forma, a funcionalização de SWNTs surge como uma alternativa em fazer com que essas nanoestruturas passem a se dispersar na água e a estratégia mais utilizada consiste no uso de tratamentos oxidativos que geram grupos COOH na superfície dos nanotubos (ZHAO et al., 2004; CHIU et al., 2002). Os grupos carboxílicos ligam-se covalentemente à parede do nanotubo permitindo que este passe a realizar diferentes reações e interações com diversas moléculas. Uma reação padrão no processo de funcionalização é a amidação que consiste no uso de um agente acoplador para a remoção do grupo OH e prover uma ligação C-N, por exemplo (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Sendo os nanotubos de carbono funcionalizados a plataforma para o desenvolvimento das novas tecnologias baseadas em NTCs, diversos trabalhos teóricos tem sido realizados no sentido de avaliar a interação de NTCs com diferentes átomos e moléculas e, com especial importância, a sua interação com o grupo carboxílico. Estes estudos tem explorado os mais simples casos de funcionalização com apenas um (VELOSO et al., 2006) ou dois (SAIDI, 2013; MILOWSKA; MAJEWSKI, 2013) grupos carboxílicos por célula. Alguns trabalhos mostram que a posição na qual os grupos COOH se ligam a nanoestruturas de carbono influencia nas propriedades eletrônicas tanto para o caso do grafeno como de NTCs (SAIDI, 2013; ZANELLA et al., 2008; GARCIA-LASTRA et al., 2008; SANTOS; SANCHEZ-PORTAL; AYUELA, 2011). Neste contexto, a posição/concentração de átomos ligados em diferentes sítios da rede tanto do grafeno como do nanotubo de carbono é avaliada também para outros radicais como NH_3 e OH , entre outros.

Para o grafeno, observou-se que a posição de um a quatro átomos de hidrogênio adsorvidos em diferentes subredes de sua estrutura abre a possibilidade de se manipular a magnetização do sistema (CASOLO et al., 2009). Tanto regiões de adsorção química quanto de adsorção física podem ser observadas na interação de um único átomo de H na rede de SWNTs (MCAFEE; POIRIER, 2009), enquanto que para dois átomos de H, por exemplo, a sua ligação se torna bastante específica com relação ao sítio da rede do nanotubo (MCAFEE; POIRIER, 2011). Estas observações tornam ainda mais importante o estudo da influência da concentração e da posição dos grupos COOH na rede de SWNTs.

A posição dos sítios de interação entre grupos carboxílicos e o nanotubo de carbono, considerando-se a funcionalização nas diferentes subredes (átomos de carbono A e B na rede do grafeno) e em diferentes concentrações em torno da parede do nanotubo, ainda não foi completamente investigada e explorada de modo a controlar as propriedades eletrônicas dos NTCs. Desta maneira, neste capítulo avaliou-se a influência de grupos COOH ligados a um NTC *zigzag* através da metodologia descrita no capítulo anterior¹. Por apresentarem um *gap* entre as bandas de condução e de valência, os nanotubos de carbono com caráter semicondutor são amplamente estudados no sentido de investigar possíveis mudanças em seu caráter em função da sua interação com outros átomos/moléculas. Logo, para a avaliação dos efeitos da funcionalização em suas propriedades (mais especificamente, seu comportamento eletrônico), o nanotubo do tipo (8,0) foi escolhido em função de seu pequeno diâmetro e de seu caráter eletrônico.

¹LARA, I. V.; ZANELLA, I.; SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Influence of concentration and position of carboxyl groups on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2014.

3.1 Configurações Estudadas

A avaliação da interação dos grupos COOH com NTCs foi feita por meio do programa *SIESTA*. Em todos os cálculos foi utilizada a aproximação LDA para a descrição do potencial de *exchange*-correlação. A interação entre os elétrons de caroço e os de valência foi descrita através de pseudopotenciais de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991), ao passo que os orbitais moleculares foram descritos através de uma base localizada DZP², o alcance destas funções de base foi limitado através da adoção de um raio de corte, sendo este definido através de um *energy shift* igual a 0,05 eV.

Com o objetivo de encontrar as estruturas periódicas mais estáveis, as geometrias foram otimizadas/relaxadas até o momento em que a maior força remanescente no sistema fosse menor do que 0,05 eV/Å. Para a integração da zona de Brillouin ao longo do eixo do nanotubo, cinco pontos *k* foram gerados através do esquema de Monkhorst-Pack (MONKHORST; PACK, 1976) e utilizados nos cálculos. As dimensões da supercélula utilizada nos cálculos são iguais a 40 x 40 x 8.52 Å³ (duas células unitárias) para os eixos *x*, *y* e *z*.

A fim de se caracterizar a interação entre os sistemas, quantificou-se a energia de ligação (E_L) entre os grupos COOH e o SWNT através da seguinte equação:

$$E_L = -[E_{total} - E_{SWNT} - n(E_{COOH})]/n \quad (3.1)$$

onde E_{total} [E_{SWNT}] é a energia total do sistema [nanotubo puro], E_{COOH} é a energia de um grupo COOH isolado e n o número de grupos COOH considerado.

A nomenclatura das configurações avaliadas seguem o seguinte esquema: $SWNT - nCOOH - X$, onde n indica o número de COOH ligadas ao SWNT e X o número da configuração estudada (Figura 3.1 A-D). Para sistemas com as carboxilas ligadas em torno da circunferência do SWNT (Figura 3.1 F) o mesmo esquema foi

²Em todos os cálculos desta Tese foi utilizado o Programa *SIESTA*, a aproximação LDA, pseudo-potenciais de Troullier-Martins e a base DZP, assim como parâmetros otimizados de acordo com cada sistemas avaliado.

adotado mas a subrede A ou B também está indicada.

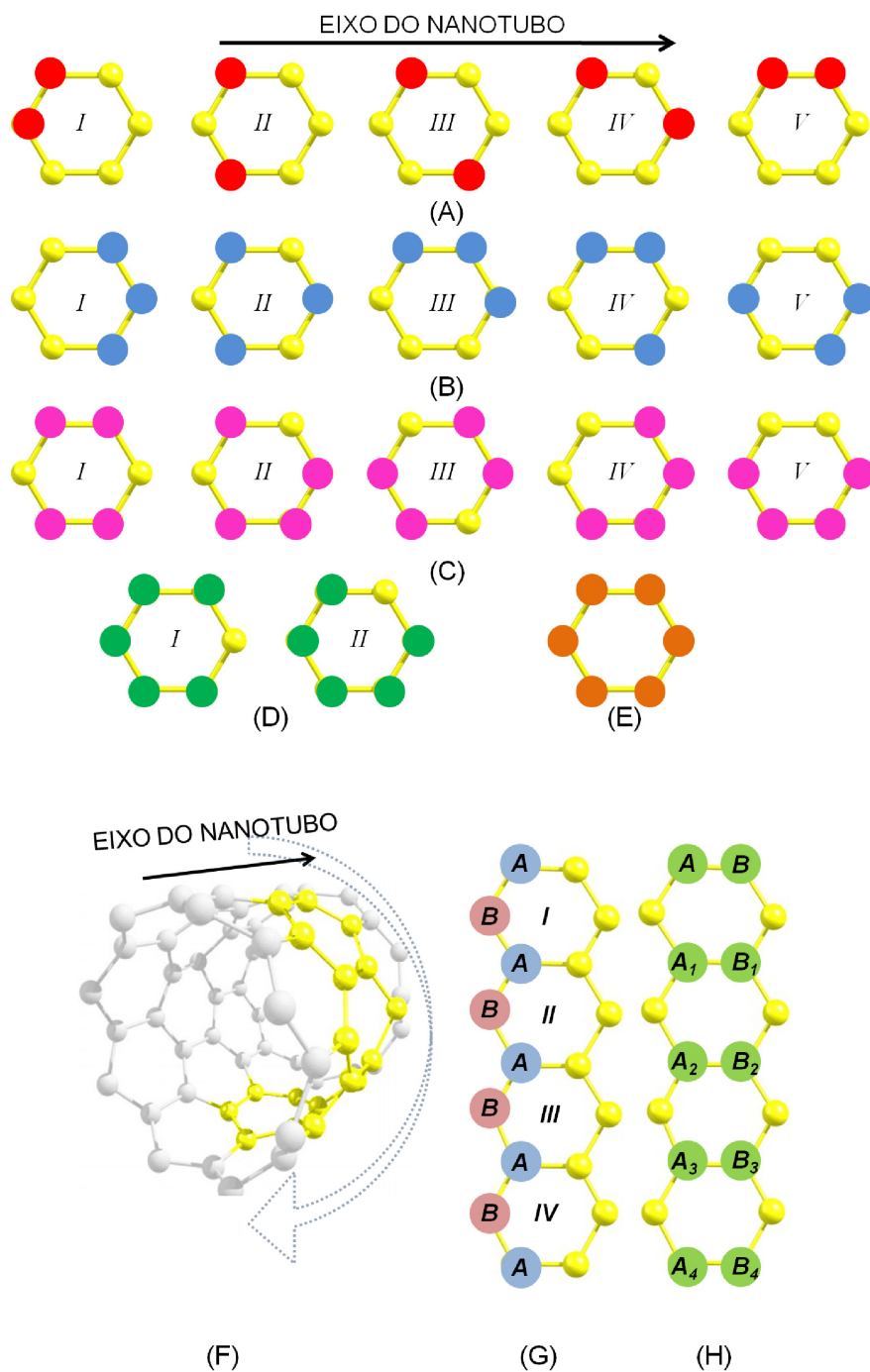


Figura 3.1: Esquema adotado para avaliar as diferentes posições relativas dos grupos COOH em um anel de carbono. Em (A) para dois, (B) três, (C) quatro, (D) cinco e (E) seis grupos carboxílicos. Em (F) a tira marcada em amarelo indica a região onde foi avaliada a funcionalização com respeito à circunferência do nanotubo, sendo que em (G) e em (H) estão indicadas as configurações com respeito às subredes A e B para dois e quatro grupos carboxílicos.

3.2 Propriedades Estruturais e Energéticas

A orientação relativa entre os grupos carboxílicos foi avaliada quando estes estão ligados a átomos de carbono adjacentes no nanotubo. Os valores para a energia de ligação indicaram que a orientação oposta entre os radicais OH de cada grupo COOH é energeticamente mais favorável quando comparada à mesma orientação dos radicais, estas orientações relativas estão ilustradas na Figura 3.2 (ver diferença de energia de 0,07 eV na Tabela 3.1 entre as configurações $SWNT - 2COOH - V$ e $SWNT - 2COOH - V_{mesmaorient.}$). Desta forma, em todos os cálculos a orientação oposta entre os radicais OH foi considerada.

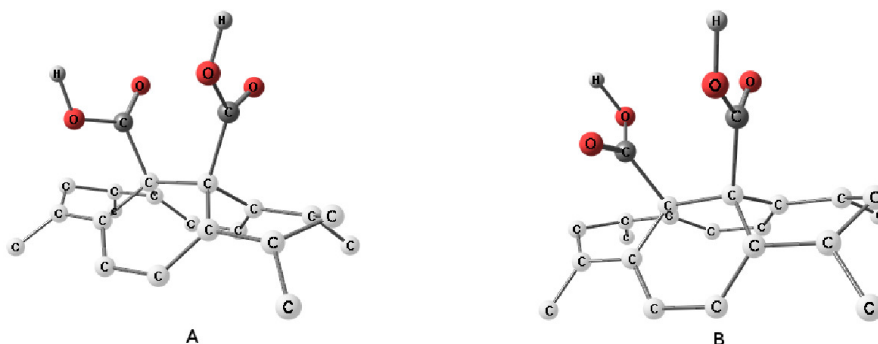


Figura 3.2: À esquerda, grupos COOH ligados ao nanotubo com a mesma orientação dos radicais OH e, à direita, com orientações opostas.

Considerando-se dois grupos COOH ligados ao mesmo anel de átomos de carbono, a posição do primeiro grupo foi mantida fixa em um átomo de carbono e o segundo grupo foi ligado aos átomos subsequentes do anel (Figura 3.1A). Assim, sistemas com $n - COOH$ grupos ($n = 3, 4, 5$ e 6) ligados ao mesmo anel aromático do SWNT foram avaliados para todos os arranjos não simétricos possíveis (Figura 3.1B, C, D e E).

A posição de dois e quatro grupos COOH distribuídos em torno da circunferência do nanotubo também foi avaliada. Com referência a um primeiro grupo carboxílico ligado à subrede A (mantido fixo), o segundo grupo liga-se em torno da circunferência mudando de subrede A ou B (formando pares ligados à mesma ou diferentes subredes), de acordo com o número do anel aromático (*I* a *IV*) como está mostrado na Figura 3.1G. Quatro grupos COOH foram analisados de maneira que um par destes

é mantido fixo em um anel de carbono (em posições A e B) e o segundo par é ligado em torno da circunferência nas posições A_1 e B_1 , A_2 e B_2 , A_3 e B_3 e A_4 e B_4 (Figura 3.1).

Para todos os sistemas analisados, como esperado, foram observadas distorções estruturais na parede do nanotubo na direção radial induzidas pelos grupos COOH. Observou-se que os valores médios para o ângulo θ_{HOC} aumentam $6,90^\circ$ enquanto que para o ângulo θ_{OCO} os valores médios diminuem $3,68^\circ$ quando a carboxila é adsorvida no SWNT. A distância entre o átomo C_{SWNT} (carbono do nanotubo) e o átomo C_{COOH} (carbono da carboxila) encontrada é de $1,56 \text{ \AA}$ em média, que é bastante próxima da distância $C - C$ no diamante ($1,54 \text{ \AA}$), assim como o ângulo θ_{CCC} (entre dois átomos de carbono do SWNT e um átomo da COOH) encontrado igual a $106,02^\circ$, próximo do valor do ângulo tetraédrico no diamante ($109,5^\circ$). Estes resultados sugerem que os grupos COOH estão ligados ao SWNT através de ligações covalentes com hibridização do tipo sp^3 e estão de acordo com Zhao (ZHAO et al., 2004), Veloso (VELOSO et al., 2006), Saidi (SAIDI, 2013) e Milowska (MILOWSKA; MAJEWSKI, 2013) que também observaram teórica e experimentalmente que o grupo COOH se liga covalentemente à parede do SWNT.

A Tabela 3.1 mostra os valores para energia de ligação, transferência de carga e a polarização de spin resultante para cada configuração. É interessante observar que quando os grupos COOH estão ligados na parede do nanotubo, apenas algumas configurações exibem polarização de spin sendo estas exatamente aquelas que apresentam um número ímpar de grupos carboxílicos. Assim, pode-se entender este comportamento considerando que a polarização de spin surge quando a simetria das subredes A e B é quebrada, ou seja, quando um número ímpar de grupos COOH liga-se ao nanotubo, há um grupo não pareado ligado a uma dada subrede que é responsável de quebra de simetria.

Com relação à ligação de dois grupos COOH ligados ao mesmo anel, os valores para E_L indicam que a configuração mais estável é aquela em que os grupos estão localizados lado a lado na direção axial do SWNT ($SWNT - 2COOH - V$)

Tabela 3.1: Energias de ligação pro grupo COOH (E_L), transferência de carga eletrônica (o sinal + indica que a carga é transferida do SWNT para o grupo COOH) e a polarização de spin para cada configuração estudada.

Configuração	E_L (eV)	Transf. de carga (e)	Pol. de Spin (μ_B)
<i>SWNT – 1COOH</i>	1,87	0,13	0,89
<i>SWNT – 2COOH – I</i>	2,42	0,11	-
<i>SWNT – 2COOH – II</i>	1,80	0,12	-
<i>SWNT – 2COOH – III</i>	2,29	0,12	-
<i>SWNT – 2COOH – IV</i>	1,90	0,12	-
<i>SWNT – 2COOH – V</i>	2,58	0,13	-
<i>SWNT – 2COOH – $V_{mesmaorient.}$</i>	2,51	0,13	-
<i>SWNT – 3COOH – I</i>	2,19	0,12	0,97
<i>SWNT – 3COOH – II</i>	1,93	0,11	0,98
<i>SWNT – 3COOH – III</i>	2,40	0,12	0,82
<i>SWNT – 3COOH – IV</i>	2,26	0,12	0,94
<i>SWNT – 3COOH – V</i>	2,25	0,11	0,99
<i>SWNT – 4COOH – I</i>	2,33	0,12	-
<i>SWNT – 4COOH – II</i>	2,06	0,12	-
<i>SWNT – 4COOH – III</i>	2,38	0,12	-
<i>SWNT – 4COOH – IV</i>	2,10	0,11	-
<i>SWNT – 4COOH – V</i>	2,40	0,12	-
<i>SWNT – 5COOH – I</i>	1,12	0,04	0,95
<i>SWNT – 5COOH – II</i>	1,12	0,04	0,96
<i>SWNT – 6COOH</i>	instável	-	-
<i>SWNT – 2COOH – AA – I</i>	1,86	0,13	-
<i>SWNT – 2COOH – AA – II</i>	1,81	0,12	1,93
<i>SWNT – 2COOH – AA – III</i>	1,84	0,12	1,63
<i>SWNT – 2COOH – AA – IV</i>	1,91	0,12	-
<i>SWNT – 2COOH – AB – I</i>	2,42	0,11	-
<i>SWNT – 2COOH – AB – II</i>	1,92	0,12	-
<i>SWNT – 2COOH – AB – III</i>	1,96	0,11	-
<i>SWNT – 2COOH – AB – IV</i>	1,94	0,11	-
<i>SWNT – 4COOH – AB – A_1B_1</i>	2,34	0,10	-
<i>SWNT – 4COOH – AB – A_2B_2</i>	2,53	0,13	-
<i>SWNT – 4COOH – AB – A_3B_3</i>	2,61	0,12	-
<i>SWNT – 4COOH – AB – A_4B_4</i>	2,62	0,12	-

cuja energia de ligação é igual a 2,58 eV correspondendo a um aumento de 0,71 eV por grupo carboxílico. Esses resultados também foram observados por Saidi (SAIDI, 2013), contudo este autor não considerou a orientação oposta dos radicais OH nos grupos COOH.

Em adição, do ponto de vista da energia de ligação de apenas uma carboxila ligada ao SWNT, os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com aquele

encontrado por Zhao (ZHAO et al., 2004) (que utilizou o potencial de troca e correlação GGA para o nanotubo *armchair* (5,5)). Neste caso, a diferença de energia encontrada é igual a 5,9% devido à tendência que o potencial de troca e correlação LDA tem de superestimar estes valores (TOURNUS et al., 2010) em adição à diferença no diâmetro entre os NTCs (5,5) e (8,0) de 0,52 Å, uma vez que o processo de funcionalização pode ser mais favorável para NTCs com menores diâmetros (DOU-DOU et al., 2012, 2011).

O comportamento energético de um número crescente de grupos carboxílicos ligados a um anel do SWNT (Tabela 3.1) indica que as configurações mais estáveis para três e quatro grupos são as configurações $SWNT - 3COOH - III$ e $SWNT - 4COOH - V$, para cinco carboxilas ligadas ao nanotubo, em termos de energia de ligação, nenhuma diferença é observada. O sistema com seis carboxilas apresenta elevada repulsão entre os grupos químicos, resultando em uma configuração instável.

Considerando a energia de ligação para duas carboxilas ligadas em torno da circunferência do SWNT, as configurações mais estáveis são $SWNT - 2COOH - AA - IV$ e $SWNT - 2COOH - AB - I$ com os grupos ligados à mesma e diferentes subredes, respectivamente. Quando estes grupos químicos estão ligados à mesma subrede, eles tendem a se localizar o mais afastados possível e o oposto ocorre quando estes estão ligados a subredes diferentes, o que está de acordo com os resultados encontrados para duas COOH ligadas ao mesmo anel de carbono. Finalmente, para quatro grupos carboxílicos, a configuração mais estável é aquela onde os pares de COOH estão ligados o mais distante possível ($SWNT - 4COOH - AB - A_4B_4$), que novamente está de acordo com o fato de que esses grupos funcionais tendem a permanecer afastados uns dos outros. É interessante observar que esta é a configuração mais estável de todas. O comportamento para o posicionamento mais favorável para dois grupos carboxílicos já é conhecido (SAIDI, 2013), contudo, o fato de que configurações com quatro grupos COOH é mais favorável do que aquelas com dois grupos ainda não foi relatado na literatura, sendo que estes resultados apresentam detalhes do processo de carboxilação.

Um sistema com três carboxilas distribuídas equidistantemente em torno da circunferência do nanotubo foi previamente analisada mas, em comparação com aquelas onde os três grupos estão ligados ao mesmo anel, esta se mostrou ser menor favorável energeticamente, com uma diferença de energia igual a $0,56 eV$ com relação a todas as configurações $SWNT - 3COOH$.

A Tabela 3.1 também apresenta os valores para a transferência de carga eletrônica entre o SWNT e os grupos COOH. Para todas as configurações estudadas, o SWNT age como doador de carga com valores, na média, iguais a $0,12 e$.

3.3 Propriedades eletrônicas

Primeiramente, analisando o comportamento de dois grupos COOH ligados a um anel de carbono (Figura 3.3), pode-se observar que as configurações exibem diferentes dispersões nos níveis eletrônicos na região do nível de Fermi ($0,0 eV$). As configurações $SWNT - 2COOH - II$ e $SWNT - 2COOH - IV$ apresentam níveis localizados próximo à região de Fermi, este mesmo comportamento se deve ao fato de que duas carboxilas estão ligadas à mesma subrede, correspondendo ao mesmo caráter de simetria e corroborando também com valores similares para a energia de ligação.

Considerando-se os arranjos $SWNT - 2COOH - I$, $SWNT - 2COOH - III$ e $SWNT - 2COOH - V$, observa-se que bandas dispersivas caracterizam-se por sistemas híbridos os quais correspondem às configurações mais estáveis. Nestes sistemas, os grupos COOH estão ligados a diferentes subredes no anel de carbono. É importante notar o efeito da subrede associado com a posição dos grupos carboxílicos no anel de carbono do nanotubo. Este comportamento implica em diferentes características eletrônicas e estruturais tonando as configurações com interação em diferentes subredes as mais estáveis.

Analisando o comportamento da estrutura eletrônica de um grupo crescente

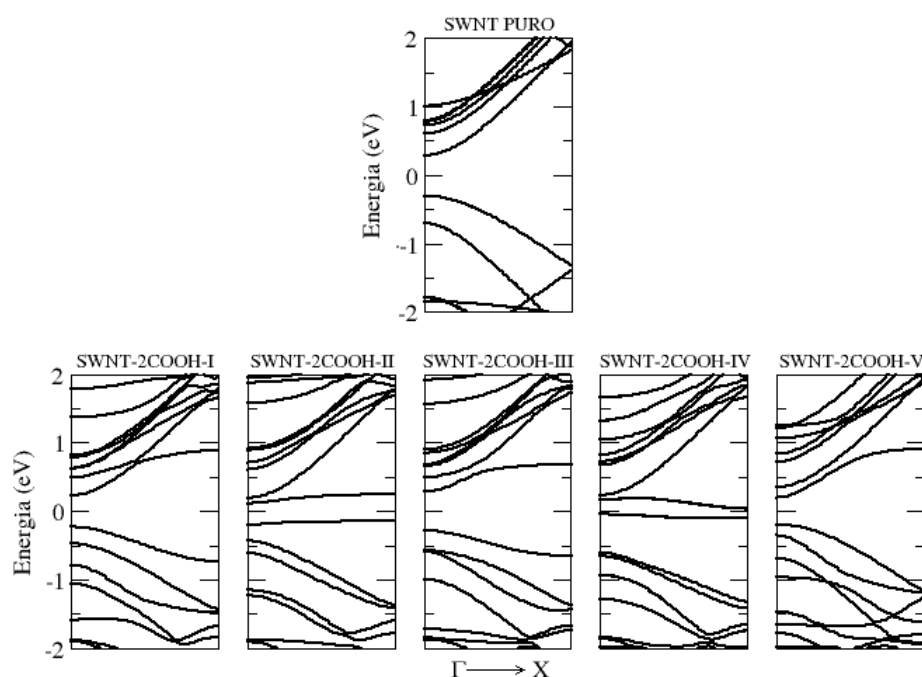


Figura 3.3: Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT puro (acima) e funcionalizado com dois grupos COOH no mesmo anel (abaixo). A energia de Fermi corresponde a $0,0 \text{ eV}$.

de grupos carboxílicos na vizinhança de um anel de carbono do nanotubo, pode-se observar que para um número ímpar de grupos funcionais ligados ao mesmo anel ($SWNT - COOH$, $SWNT - 3COOH$ e $SWNT - 5COOH$) um nível semi-preenchido com pouca dispersão assim como polarização de spin são observados (Figura 3.4)³. Para uma número par de grupos COOH (dois ou quatro) ligados ao mesmo anel o comportamento eletrônico com caráter semicondutor de um nanotubo puro é preservado. O sistema com seis carboxilas ligadas ao mesmo anel não estável quimicamente e uma das carboxilas migra para o anel de carbono vizinho.

Nesta análise, é claro o comportamento dual destes sistemas, ou seja, um nanotubo semicondutor puro ligado a uma carboxila passa a apresentar um nível semi-preenchido no gap, o qual é induzido pelo defeito do tipo sp^3 . Quando ligado a duas carboxilas, o caráter semicondutor do nanotubo é restabelecido, mas com três grupos COOH, volta a apresentar um nível semi-preenchido. Este comportamento é

³Já é sabido que a aproximação LDA tende a subestimar o gap da banda (SPATARU et al., 2004; LANZILLO; KHARCHE; NAYAK, 2014; MATSUDA; TAHIR-KHELI; III, 2010), contudo alguns cálculos de nanotubos funcionalizados com o grupo COOH e que utilizam a aproximação GGA também apresentam esse nível de defeito na estrutura de bandas, assim o fato de se utilizar da aproximação LDA não afeta o caráter dos sistemas analisados.

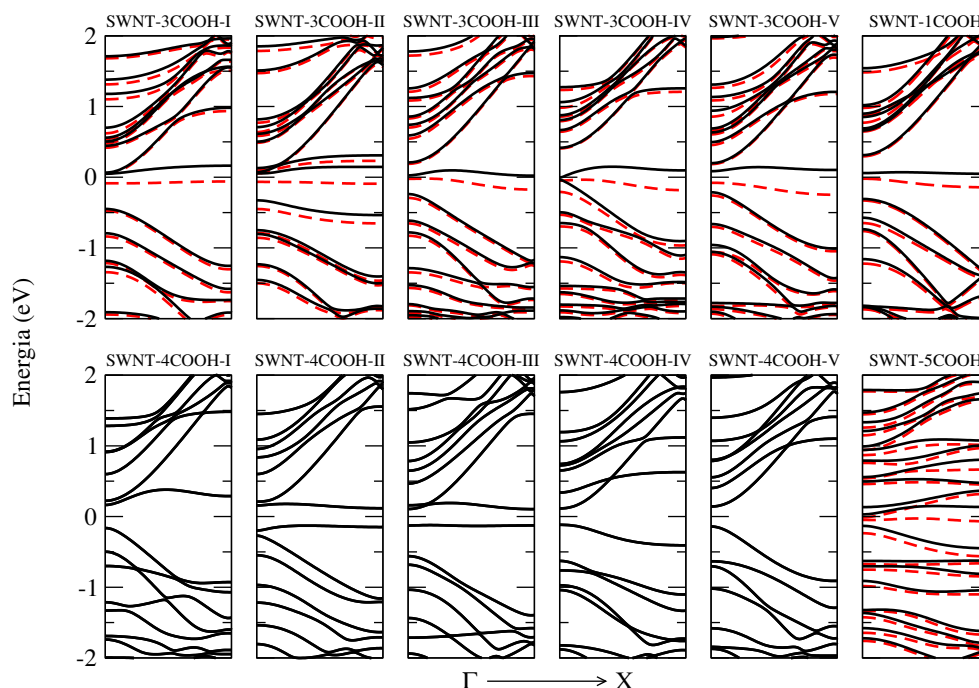


Figura 3.4: Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT funcionalizado com um, três, quatro e cinco grupos COOH no mesmo anel. As bandas com níveis em vermelho e preto representam os spins *up* e *down*. A energia de Fermi corresponde a $0,0 \text{ eV}$.

recorrente para os casos onde o nanotubo liga-se a quatro e cinco grupos carboxílicos no mesmo anel de carbono. Assim é possível, dependendo da concentração de grupos COOH ligados proximalmente à parede do nanotubo, que se consiga modular os níveis eletrônicos próximos à energia de Fermi bem como sua polarização de spin. Este fato também é relevante com relação a resultados experimentais, sendo esta predição uma nova descoberta ainda não relatada na literatura para configurações com mais de um grupo carboxílico ligados ao mesmo anel de carbono.

Comparando-se a ligação de cada par de carboxilas à mesma ou a diferentes subredes, observa-se novamente o efeito da subrede. A Figura 3.5 mostra uma tendência de níveis mais localizados na estrutura de bandas para sistemas onde os grupos COOH estão ligados à mesma subrede, apresentando-se estes níveis menos hibridizados como os níveis do SWNT. Entretanto, este comportamento não é mais mantido nas configurações *SWNT-2COOH-AA-IV* e *SWNT-2COOH-AB-IV*, neste contexto, a subrede parece não induzir um efeito importante quando o cada par de carboxilas liga-se longe um do outro.

Por fim, o efeito da interação coulombiana entre os pares de carboxilas pode

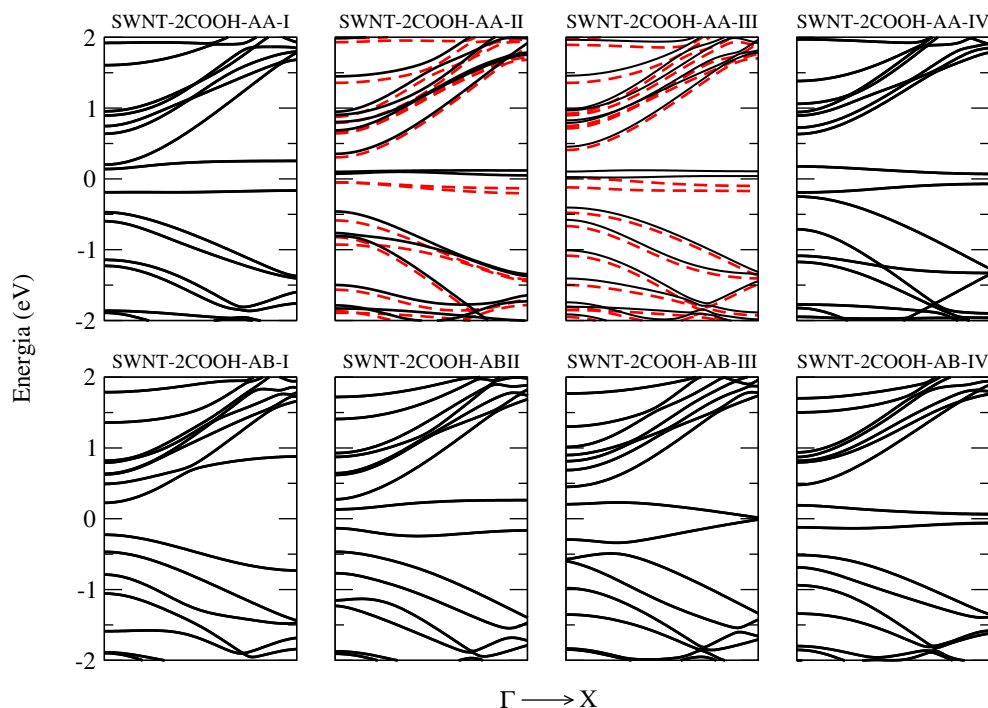


Figura 3.5: Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT com dois grupos COOH ligados à mesma e em diferentes subredes em torno da circunferência do SWNT. As bandas com níveis em vermelho e preto representam os spins *up* e *down*. A energia de Fermi corresponde a $0,0 \text{ eV}$.

ser evidenciado observando-se a Figura 3.6, onde à medida em que o segundo par liga-se a posições cada vez mais distantes da posição do primeiro par, até a configuração $SWNT - 4COOH - AB - A_3B_3$, há um visível gap de energia, enquanto que para a configuração $SWNT - 4COOH - AB - A_4B_4$ na qual os pares na ligados na maior distância possível, o gap não apresenta-se mais com tanta clareza (mas não pode-se afirmar que este sistema passa a exibir caráter metálico em função da tendência da aproximação LDA em subestimar o gap da banda), mas há uma tendência desta configuração passar a apresentar caráter metálico.

Portanto, neste capítulo a influência da interação do grupo COOH com o SWNT $(8,0)$ em diferentes concentrações e posições foi avaliada. Observou-se que em todos os sistemas a energia de ligação entre as carboxilas e o nanotubo caracteriza sua interação através de ligações covalentes e, estas energias juntamente com os valores para as distâncias e ângulo de ligação entre o grupo COOH e o nanotubo, indicam sistemas com hibridização do tipo sp^3 . Em todas as configurações, os elevados valores para a energia de ligação mostram que os grupos carboxílicos fortemente

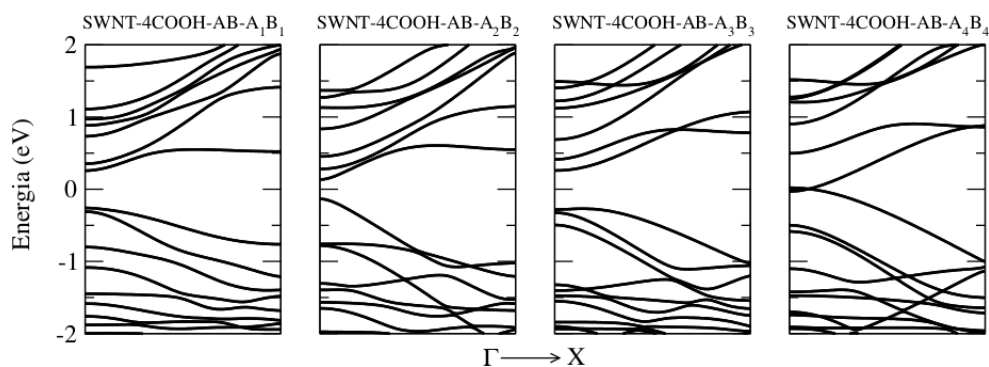


Figura 3.6: Estrutura eletrônica de bandas para o SWNT ligado a quatro grupos COOH (por pares) em torno da circunferência do SWNT. A energia de Fermi corresponde a $0,0 \text{ eV}$.

ligados ao nanotubo de carbono atuam como pontes, ligando estes sistemas carboxilados a outras moléculas que podem lhes atribuir inúmeras aplicações (o que é fortemente sugerido na literatura (ZHAO et al., 2004; ZHANG et al., 2009; BAUGHMAN; ZAKHIDOV; HEER, 2002)). Em termos de propriedades eletrônicas, as estruturas de bandas mostraram que um NTC semiconductor, quando ligado a um número par de grupos COOH concentrados na mesma região, continua a apresentar o mesmo caráter eletrônico. Contudo, quando este NTC liga-se a um número ímpar de grupos COOH na mesma região, este sistema passa a apresentar uma tendência à metalicidade em função da presença de um nível semipreenchido induzido por um defeito do tipo sp^3 na região de Fermi. Logo, pode-se modular o caráter eletrônico do sistema através da concentração de grupos COOH na parede dos NTCs. A observação deste comportamento traz um entendimento adicional das propriedades físicas de SWNT carboxilados e abre novas perspectivas para o desenvolvimento e aplicação destes nanotubos de carbono em diferentes dispositivos.

No próximo capítulo será estudado o comportamento estrutural, eletrônico e vibracional de nanotubos de carbono de uma, duas e três camadas sujeitos à deformação radial. Para isso, foram avaliados os nanotubos *armchair* cujo caráter eletrônico é metálico. Esta escolha se deve ao fato de que MWNT metálicos são energeticamente mais favoráveis (em sua grande maioria, são produzidos experimentalmente MWNT metálicos) em função da separação ideal entre suas paredes ($3,4 \text{ \AA}$) (BATRA; SEARS, 2007) e da orientação de cada SWNT constituinte com re-

lação ao plano que contém os eixos de todos os nanotubos contituíntes do nanotubo multicamadas (KWON; TOMANEK, 1998).

4 NANOTUBOS DE CARBONO RADIALMENTE DEFORMADOS

Devido à sua geometria tubular, os NTCs apresentam elevada flexibilidade e alto módulo de Young (na faixa de TPa, um SWNT pode possuir um módulo de Young cinco vezes maior que o aço e mais de dez vezes superior ao das fibras de carbono). Logo, muitos estudos têm sido realizados no sentido de identificar as mudanças das propriedades estruturais, elásticas e eletrônicas de nanotubos sujeitos à pressão. Além do mais, em diferentes estágios do crescimento, da purificação ou no processo de produção de dispositivos baseados em nanotubos de carbono, deformações mecânicas podem ocorrer na sua estrutura. Assim, para o desenvolvimento de tais dispositivos, surge a necessidade do entendimento das propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos não somente perfeitos, mas também deformados.

Todas as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono dependem primeiramente de seus diâmetros. Segundo San-Miguel (SAN-MIGUEL, 2006), trabalhos teóricos concordam ao prever que mudanças na seção transversal dos NTCs se dão a partir da forma circular para oval, hexagonal ou para *peanut* (do inglês, seção transversal no formato tipo amendoim). De maneira geral, a dependência da pressão crítica para estas transições é do tipo $P_c \sim \frac{1}{d^3}$ para nanotubos individuais, sendo d o diâmetro do nanotubo. Por exemplo, para nanotubos com diâmetro de 0,7 a 1,5 nm, a modificação em sua seção transversal se dá em aproximadamente entre 1 GPa para nanotubos maiores e 12 GPa para os menores. Estas observações refletem a dureza de nanotubos de menores diâmetros.

Como já citado, diferentes maneiras de aplicação de pressão, ou deformação têm sido investigadas. Estudos de tensão axial mostram que as propriedades estruturais de NTCs apresentam uma forte tendência em preservar o seu raio mesmo sob elevada tensão e compressão (PULLEN et al., 2005). Já, em estudos de deformações radiais, o comportamento de nanotubos *armchair* radialmente colapsados pode ser observado experimentalmente, através da microscopia de tunelamento. Estes ex-

perimentos mostram que mudanças na estrutura eletrônica estão diretamente relacionadas com as perturbações estruturais (GIUSCA; TISON; SILVA, 2007). Trabalhos teóricos mostram dois tipos de transições eletrônicas para o caso de nanotubos radialmente deformados, transições semicondutor-metal (SHTOGUN; WOODS, 2009) e transições metal-semicondutor nas quais ocorre o surgimento de um *gap* em função da interação entre as paredes do nanotubo achatado (MEHREZ; SVIZHENKO; ANANTRAM, 2005; LU et al., 2003; KIM; CHANG, 1999).

Minary-Jolandan e Yu (MINARY-JOLANDAN; YU, 2008) mostraram que MWNTs individuais podem ser radialmente deformados através da nanoindentação com AFM, a imagem do MWNT está mostrada na Figura 4.1, a qual indica o diâmetro do nanotubo de 9 nm bem como a ilustração do processo de aplicação da força no nanotubo. Eles observaram que para até 60% de deformação radial, com uma força de indentação de cerca de 83 nN , a completa reversibilidade desta deformação pode ser alcançada a partir do momento em que mais nenhuma força é exercida na parede do nanotubo¹.

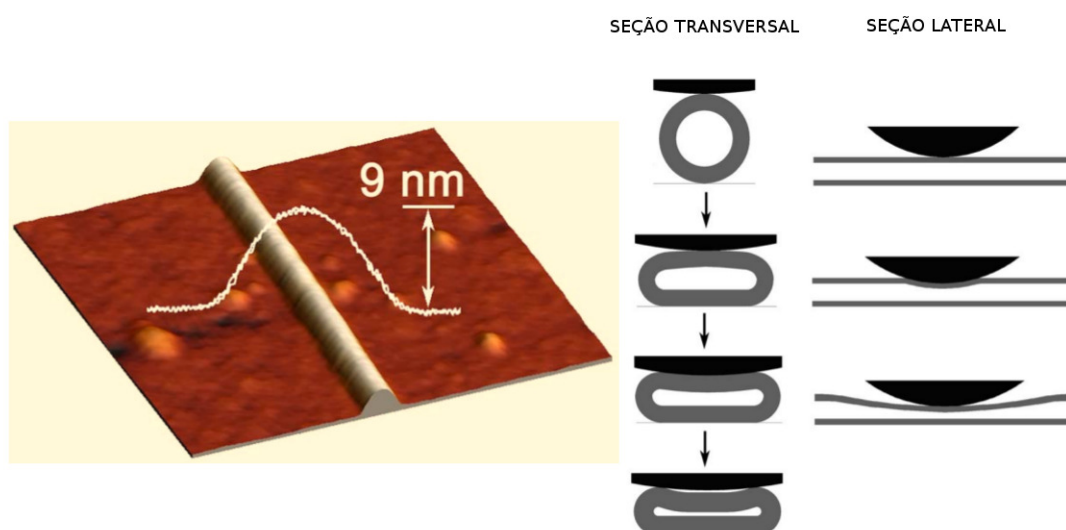


Figura 4.1: À esquerda, imagem de AFM do MWNT e a altura correspondente adquirida com o AFM em modo contato. À direita, ilustração da deformação com um indentador esférico. Adaptado de (MINARY-JOLANDAN; YU, 2008).

Neste sentido, Zheng e colaboradores (ZHENG et al., 2012) demonstraram

¹Nestes experimentos, o número exato de camadas do MWNT (muitas vezes incertos em trabalhos anteriores) também pôde ser determinado, apresentando este seis camadas.

uma maneira prática para a engenharia de deformações radiais de SWNTs através da cobertura com uma nanomembrana de óxido de grafeno sobre um nanotubo disposto em um substrato. Esta membrana comprime o nanotubo através da sua interação com o substrato. Este experimento com imagem de AFM mostra a redução na seção transversal dos SWNTs de até 29,7% (com diâmetros variando de 1,09 a 1,96 nm) como mostra a Figura 4.2. De maneira interessante e inovadora, estes pesquisadores mostram uma técnica promissora para o controle da deformação radial em nanotubos de carbono.

De qualquer maneira, os resultados já encontrados na literatura são muitas vezes divergentes e ainda estão longe de um entendimento unificado com relação à deformação radial de nanotubos de carbono. Por exemplo, a dureza radial de NTCs estimada até o momento varia em até três ordens de grandeza (SHIMA, 2012). Vale ressaltar que a maneira como é simulada a deformação radial é determinante na avaliação das características eletrônicas, mecânicas e estruturais dos nanotubos. As simulações considerando compressões hidrostáticas, entre duas paredes ou entre duas pontas finas, por exemplo, levarão a graus de deformação diferentes e, portanto, estruturas com propriedades distintas. Tem-se assim, a possibilidade de modulação no caráter eletrônico dos NTCs.

A avaliação da influência da redução radial nos nanotubos de carbono foi feita por meio do programa *SIESTA*. Em todos os cálculos foi utilizada a aproximação LDA para a descrição do potencial de *exchange*-correlação. A interação entre os elétrons de caroço e os de valência foi descrita através de pseudopotenciais de Troullier-Martins (TROULLIER; MARTINS, 1991). Ao passo que os orbitais moleculares foram descritos através de uma base localizada DZP, o alcance destas funções de base foi limitado através da adoção de um raio de corte, sendo este definido através de um *energy shift* igual a $0,03 \text{ eV}$. A fim de encontrar a estrutura periódica mais estável, que represente os sistemas de interesse, as geometrias atômicas foram otimizadas através do cálculo das forças sobre cada átomo, de forma que as estruturas foram relaxadas até o momento em que o maior valor de força remanescente no sistema

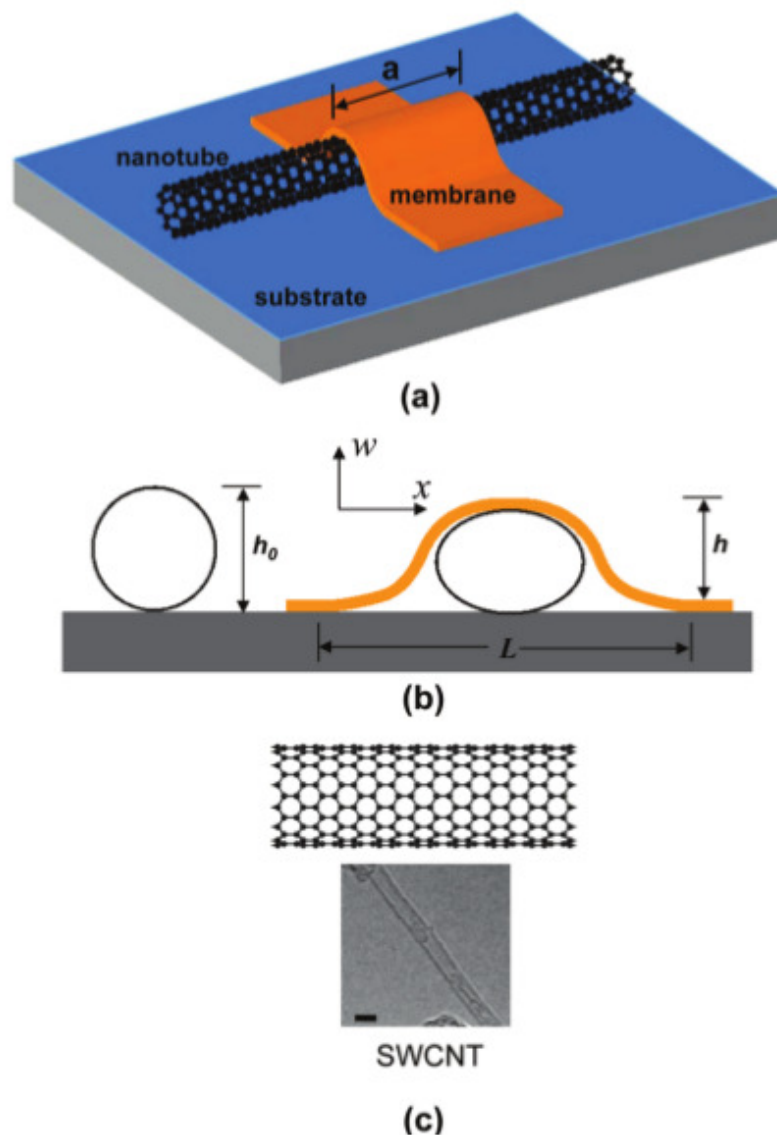


Figura 4.2: (a) Nanotubo em um substrato parcialmente coberto por uma fina membrana. (b) Ilustração das seções transversais do nanotubo sem deformação e coberto pela membrana. (c) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um SWNT *zigzag* (14,0). A barra de escala representa 2 nm. Adaptado de (ZHENG et al., 2012).

fosse menor que $0,02 \text{ eV}/\text{\AA}$. A escolha deste valor é determinante para que o sistema tenha o mínimo de força residual possível. Quanto mais próxima a estrutura de interesse estiver de seu equilíbrio, melhores serão as frequências calculadas.

Os cálculos foram realizados considerando-se apenas NTCs *armchair*, entre eles os SWNT (5, 5), (10, 10) e (15, 15), com diâmetros iguais a 6, 78, 13, 56 e 20, 34 \AA , respectivamente, os DWNT [(5, 5)@(10, 10)] e [(10, 10)@(15, 15)] e TWNT (do inglês,

triple wall nanotube) [(5, 5)@(10, 10)@(15, 15)]. Em todas as configurações estudadas, foram utilizadas duas células unitárias, sendo as dimensões da célula de simulação iguais a $40 \times 40 \times 4,988 \text{ \AA}^3$ nas direções x , y e z . Para cada estrutura foram utilizados 16 pontos- k (gerados através do esquema de Monkhorst-Pack) (MONKHORST; PACK, 1976) no espaço recíproco para as integrações ao longo da primeira zona de Brillouin, nos quais foram calculados valores de energia.

4.1 Configurações Estudadas

Todos os NTCs estudados foram sujeitos à redução de seu diâmetro através do programa TubeASP (VEIGA; TOMANEK, 2007), o qual gera as configurações deformadas de acordo com o interesse. A Figura 4.3 mostra a maneira pela qual foram consideradas as reduções. Pode-se observar a seção transversal do nanotubo e a redução realizada no eixo y , que leva ao nanotubo com seção transversal em formato de elipse, com os eixos a e b . Neste caso, a pressão radial exercida no nanotubo é simulada a partir de uma “ponteira” (como são apenas dois átomos fixos, esta ponteira teria em torno de duas vezes o tamanho de uma ligação $C - C$), diferentemente do que seria a aplicação de pressão radial a partir de uma parede ou barra, que “achata” o tubo como um todo.

Primeiramente, são geradas as configurações com as reduções no diâmetro de interesse e, então, são fixadas duas linhas de átomos para cada célula do nanotubo. Estas linhas se encontram, justamente, em posições opostas uma em relação a outra, na direção radial (aquela onde o diâmetro foi reduzido). Neste caso, os átomos fixos são aqueles posicionados lado a lado, com ligação tendo sentido perpendicular ao do eixo do tubo. Com este *constraint* (vínculo), são realizados os cálculos a fim de avaliar as mudanças estruturais, propriedades mecânicas e na estrutura eletrônica destes sistemas.

A fim de facilitar a compreensão das configurações e de suas respectivas no-

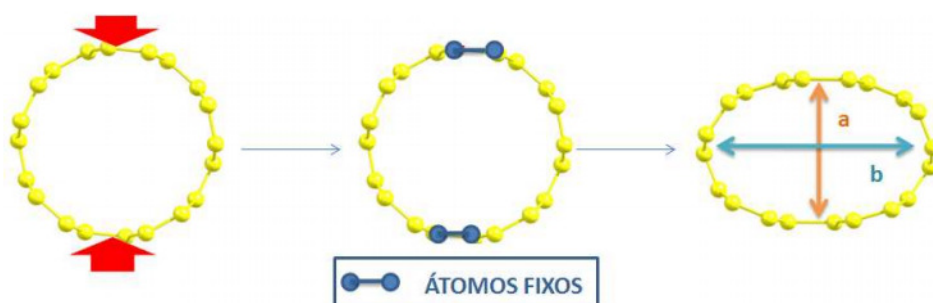


Figura 4.3: Representação da redução no diâmetro de um nanotubo (5,5), indicando as duas linhas de átomos de carbono fixas e, após a deformação, os eixos b e a indicam, respectivamente, o aumento da sua seção transversal em x e a diminuição em y .

menclaturas, adotou-se o seguinte esquema: o nome das configurações será tratado como $(n, m)_p\epsilon$, onde (n, m) indica o nanotubo, p , indica o caso de tubos deformados e ϵ a porcentagem de redução no diâmetro do nanotubo, por exemplo: $(5, 5)_p5$ indica o nanotubo (5, 5) com redução de 5% em seu diâmetro.

Os sistemas em estudo neste capítulo serão analisados, através de cálculos *ab initio* de suas propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e, por fim vibracionais.

4.2 Propriedades Estruturais

Os cálculos realizados mostram que à medida que ϵ aumenta, os NTCs passam a exibir um formato de elipse, e quando ϵ é grande, exibem regiões quase planares. Os comprimentos de ligação nas regiões mais planas aumentam em até 0,38 Å (26%) quando comparados ao seu tamanho no nanotubo sem deformação. No entanto, nas regiões mais curvas, praticamente não há alteração nos comprimentos de ligação C – C. A Figura 4.4 ilustra como foram realizadas as medidas. À esquerda tem-se a vista superior do nanotubo $(5, 5)_p20$ e, à direita, a vista lateral do mesmo. Os átomos enumerados indicam entre quais átomos os tamanhos das ligações foram avaliados, ou seja, entre os carbonos 1 e 2 (ligações perpendiculares ao eixo do tubo) e 2 e 3, tanto para as regiões planas, como para as regiões mais curvas. Observa-se

que somente as distâncias entre os carbonos 1 e 2 nas regiões planas sofrem com o aumento de ϵ , em todos os nanotubos, diferentemente destas nas regiões curvas, nas quais houve um aumento de somente $0,01 \text{ \AA}$, o que é praticamente desprezível, assim como encontrado por (GULSEREN et al., 2002). Ainda, os comprimentos de ligação para os carbonos 2 e 3, independem da região plana ou curva e, também, permanecem praticamente inalterados.

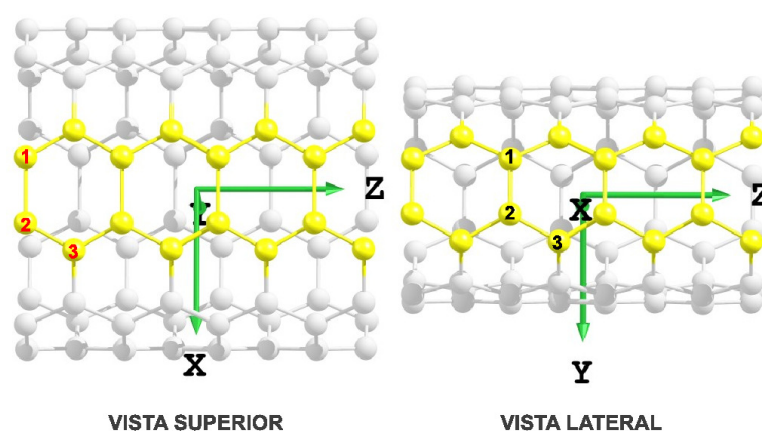


Figura 4.4: Vista superior do nanotubo (5,5)p20, à esquerda e, à direita, vista lateral. Os átomos 1, 2 e 3 indicam quais comprimentos de ligação foram analisados.

Os comprimentos de ligação analisados mostram que para o caso de SWNTs, vale a análise feita anteriormente, no entanto, quando estes estão dentro de um ou mais nanotubos (caso do DWNT e TWNT), não é observado estiramento destas ligações químicas. Em todos os sítio analisados, os comprimentos de ligação são iguais a $1,43 \text{ \AA}$ para os carbonos 1 e 2 e $1,44 \text{ \AA}$ para os carbonos 2 e 3. Estes valores foram medidos para os caso do nanotubo (5,5) quando dentro do nanotubo (10,10) e dentro do DWNT [(10,10)@(15,15)], assim como para o caso do nanotubo (10,10) dentro do nanotubo (15,15). Em adição, as reduções nos diâmetros dos nanotubos, quando dentro de outros nanotubos (no caso dos DWNT e TWNT), são muito próximas àquelas quando este estão na forma de SWNT, praticamente não mudam. Por exemplo, o nanotubo (5,5) dentro do(10,10) (formando o SWNT [(5,5)@(10,10)]) sofre o efeito da deformação do tubo externo e apresenta o mesmo padrão de deformação observado para o caso do *SWNT* (5,5). Logo, de maneira geral, com excessão às regiões planas, os comprimentos das ligações não se alteram substancialmente após

a minimização da energia.

4.3 Propriedades Elásticas

Analisando a estrutura geométrica dos nanotubos deformados, a deformação radial pode ser escrita em termos da magnitude da compressão aplicada aos eixos a e b , sendo estas ϵ_{yy} e ϵ_{xx} , respectivamente, como segue:

$$\epsilon_{yy} = \frac{\text{diâmetro}_{NTC} - a}{\text{diâmetro}_{NTC}} \quad (4.1)$$

$$\epsilon_{xx} = \frac{\text{diâmetro}_{NTC} - b}{\text{diâmetro}_{NTC}} \quad (4.2)$$

Para a análise da elasticidade dos nanotubos, cálculos de energia de deformação elástica (quantidade de energia armazenada no nanotubo em função da deformação) foram realizados considerando a teoria clássica da elasticidade. Tomando a lei de Hooke generalizada, as relações entre a compressão ϵ e a magnitude da compressão considerada são

$$\nu_{xx} = 0 = C_{11}\epsilon_{xx} + C_{12}\epsilon_{yy} \quad (4.3)$$

$$\nu_{yy} = \frac{F_y}{A} = C_{12}\epsilon_{xx} + C_{11}\epsilon_{yy} \quad (4.4)$$

onde F_y é a força restauradora aplicada na superfície de área A e C_{11} e C_{12} são constantes elásticas de rigidez (GULSEREN et al., 2002). Então, assumindo-se a validade da lei de Hooke, a energia de deformação será uma função quadrática da magnitude de deformação e a energia total poderá ser escrita como

$$E_T = E_0 + \frac{1}{2}K(\epsilon_{yy})^2, \quad (4.5)$$

onde K é a constante elástica característica de cada nanotubo, E_T a energia total e E_0 a energia do tubo não deformado. Desta maneira, foram calculadas as energias totais para os sistemas com diferentes ϵ_{yy} , chamadas de energia de deformação E_{def} , como mostra a equação:

$$E_{def} = E_{NTCdef} - E_{NTC} \quad (4.6)$$

onde E_{NTCdef} é a energia total de cada nanotubo deformado e E_{NTC} a energia total dos nanotubos sem deformação. A Figura 4.5 mostra as E_{def} por átomo de carbono *versus* a ϵ_{yy} para os nanotubos (5, 5), (10, 10), (15, 15), [(5, 5)@(10, 10)], [(10, 10)@(15, 15)] e [(5, 5)@(10, 10)@(15, 15)]. Observa-se que seu comportamento é do tipo ϵ_{yy}^2 e, através da regressão quadrática desta curva, é obtida a constante elástica característica deste nanotubo. Este procedimento foi feito para todos os nanotubos analisados e as constantes de cada um está presente na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Constantes elásticas calculadas para cada NTC.

Nanotubo	Constante Elástica K ($meV/\text{Å}$)
(5, 5)	0,37
(10, 10)	0,17
(15, 15)	0,15
[(5, 5)@(10, 10)]	0,18
[(10, 10)@(15, 15)]	0,15
[(5, 5)@(10, 10)@(15, 15)]	0,15

Observa-se que quanto menor o diâmetro do nanotubo, maior a constante elástica, o que corrobora com os fatos de que quanto maior a constante elástica de um material, mais rígido este é e, quanto menor o diâmetro do nanotubo de carbono, mais rígidas serão suas paredes. Além do mais, para os casos dos nanotubos com mais de uma camada, as constantes elásticas têm valores intermediários entre aquelas para os nanotubos de camada única. Por exemplo, o DWNT [(5, 5)@(10, 10)] apresenta $K = 0,18$ ($meV/\text{Å}$), que está entre 0,37 e 0,17 ($meV/\text{Å}$), com muito mais proximidade da constante do nanotubo (10, 10), uma vez que este é o nanotubo externo e responsável por maior parte de suas propriedades, por ter maior número de átomos de C por célula unitária. Estes resultados estão de acordo com a litera-

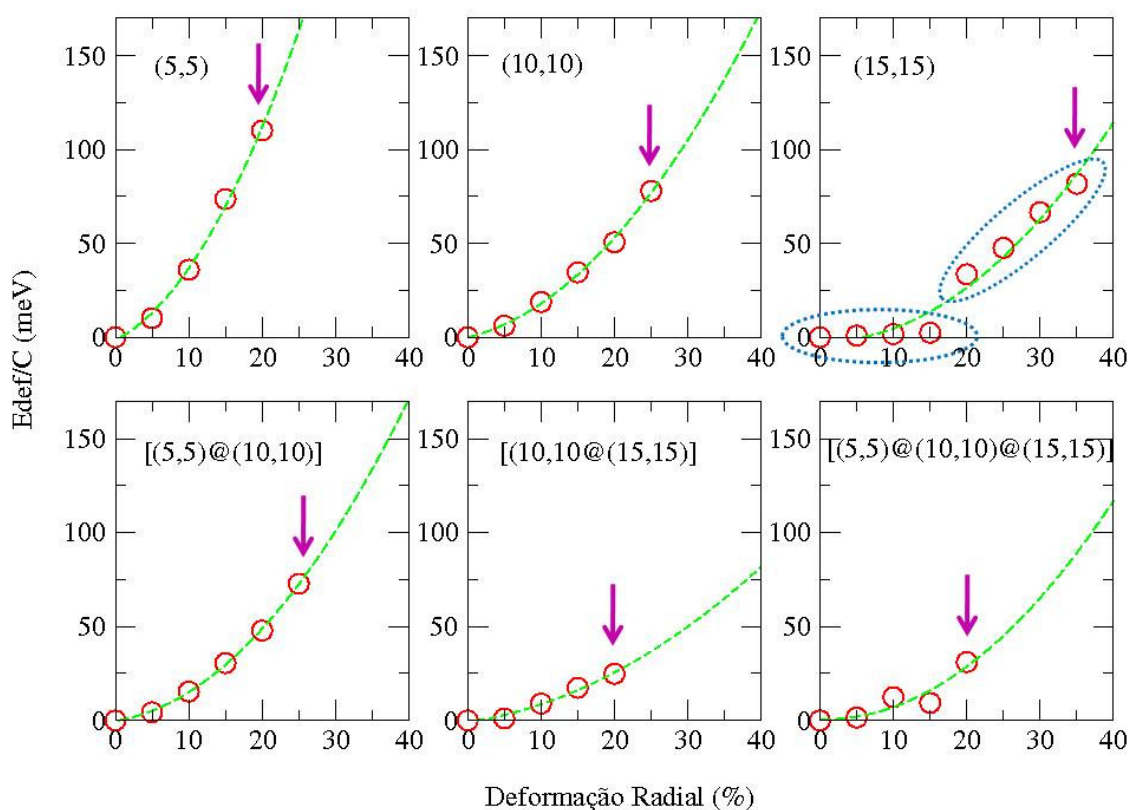


Figura 4.5: Deformação radial *versus* energia de deformação por átomo de carbono para os nanotubos (5, 5), (10, 10), (15, 15), [(5, 5)@(10, 10)], [(10, 10)@(15, 15)] e [(5, 5)@(10, 10)@(15, 15)]. A linha em verde representa o ajuste quadrático dos pontos calculados (círculos em vermelho) e as setas indicam o limite obtido para a deformação.

tura (FEDRIGO et al., 2005), onde análises experimentais e teóricas mostram que a deformação radial aumenta com o raio para SWNTs e diminui com o número de camadas.

Observando a Figura 4.5 para o caso do NTC [(10, 10)@(15, 15)], poderia-se esperar que o limite de deformação fosse maior que o limite para o nanotubo [(5, 5)@(10, 10)], já que o primeiro apresenta um maior diâmetro. Contudo, deve-se levar em conta a área da sessão transversal elíptica de cada DWNT e a relação entre as áreas de cada SWNT constituinte individualmente. Para o nanotubo [(10, 10)@(15, 15)]_{p20}, a razão entre a área da elipse do SWNT (15, 15)_{p20} pela área da elipse do SWNT (10, 10)_{p20} é igual a 2,33, ao passo que para a mesma análise para o DWNT [(5, 5)@(10, 10)]_{p25}, a razão é igual a 3,91. Ou seja, mesmo apresentando um diâmetro maior, a relação entre os diâmetros de cada SWNT constituinte do

DWNT assim como a elevada flexibilidade de suas paredes faz com que a estrutura hexagonal do [(10, 10)@(15, 15)] seja perdida para menores valores de deformação.

Em termos de energias totais dos nanotubos deformados, todos os nanotubos estudados tem um aumento em sua energia total à medida que a deformação aumenta. No entanto, em três casos, este comportamento não é exatamente o mesmo. Nos nanotubos (15, 15), [(10, 10)@(15, 15)] e [(5, 5)@(10, 10)@(15, 15)], suas energias em relação a deformações crescentes não mudam de maneira tão assintótica quanto os NTCs de menores diâmetros (vale ressaltar que estes tubos, são os de maior diâmetro e, por consequência, os mais flexíveis). Na Figura 4.5, as regiões em destaque (em azul) indicam comportamentos distintos para a energia de deformação do nanotubo (15, 15). Para pequenas deformações estruturais, seus átomos se reorganizam/relaxam de tal maneira que sua energia praticamente não muda em relação àquela de sua estrutura não deformada, enquanto que para maiores deformações, a variação na energia aumenta de maneira mais acentuada.

Avaliou-se ainda a influência da deformação crescente na energia de interação entre as camadas dos nanotubos. Para isso, utilizou-se o método BSSE que corrige o erro de sobreposição de bases através do método de contagem utilizando átomos fictícios, como mostra a Equação 4.7

$$E_{int} = -[E_{DWNT} - (E_{SWNT1_{ghost}+SWNT2}) - E_{SWNT1+SWNT2_{ghost}}] \quad (4.7)$$

onde E_{int} é a energia de interação entre as paredes de um determinado DWNT com energia total E_{DWNT} e E_{SWNTx} [$E_{SWNTx_{ghost}}$] indica a energia de cada x SWNT [fictício] constituinte do DWNT. Esse procedimento corresponde à adição das funções de onda base centradas na posição do SWNT x , mas sem qualquer potencial atômico. Os valores encontrados para as energias calculadas estão na Tabela 4.2. Pode-se observar para os dois DWNT que à medida que a deformação radial aumenta, a energia de interação entre as paredes diminui². Para os DWNTs, a crescente deformação

²Os valores para o TWNT não foram considerados na tese pois as configurações [(5, 5)@(15, 15)] não foram consideradas nos cálculos e sem estes valores, não faz sentido calcular a energia de interação para os sistemas com três camadas.

leva à maior interação entre suas paredes nas regiões mais planas e, por consequência, uma maior repulsão entre os átomos destas regiões, logo, a energia de interação para estes nanotubos passa a apresentar valores cada vez menores, sendo que no caso do [(5, 5)@(10, 10)] esta diminuição é mais evidente.

Tabela 4.2: Energia de interação entre as camadas dos DWNTs.

Nanotubo	E_{int} (eV)
[(5, 5)@(10, 10)]	1,40
[(5, 5)@(10, 10)]p5	1,37
[(5, 5)@(10, 10)]p10	1,18
[(5, 5)@(10, 10)]p15	1,00
[(5, 5)@(10, 10)]p20	0,77
[(5, 5)@(10, 10)]p25	0,61
[(10, 10)@(15, 15)]	2,28
[(10, 10)@(15, 15)]p5	2,22
[(10, 10)@(15, 15)]p10	2,22
[(10, 10)@(15, 15)]p15	2,16
[(10, 10)@(15, 15)]p20	2,15

As compressões consideradas até o momento se encontram no regime elástico, uma vez que quando retirado o vínculo em relação à redução no diâmetro, os nanotubos voltam a ter sua forma original e circular.

4.4 Propriedades Eletrônicas

Analisando a estrutura de bandas de energia do nanotubo (5, 5), na Figura 4.6 observa-se que a maior redução no seu diâmetro é igual a 20%. Para redução de 25%, a estrutura do nanotubo passa a apresentar heptágonos, pentágonos, ligações pendentes, além de átomos bastante distorcidos. O que nos leva a crer que, a partir do método de deformação utilizado neste trabalho, não é possível reduzir ainda mais este nanotubo sem que este perca suas características estruturais e propriedades eletrônicas. Outros métodos de deformação são capazes de reduzir em até 65% o diâmetro de um nanotubo (8, 0), por exemplo (que tem diâmetro próximo ao do nanotubo (5, 5)), ocorrendo, contudo, uma transição semiconductor-metal (SHTO-

GUN; WOODS, 2009), transição esta observada em diversos outros trabalhos, mas não observada para deformações consideradas neste trabalho, no qual, em todos os sistemas o caráter metálico dos nanotubos é mantido. Na presente avaliação foi priorizada a redução no diâmetro dos NTCs estudados até o valor em que sua estrutura hexagonal fosse mantida e, por esta razão, no regime adotado, não são observadas transições metal-semicondutor para nenhum NTC.

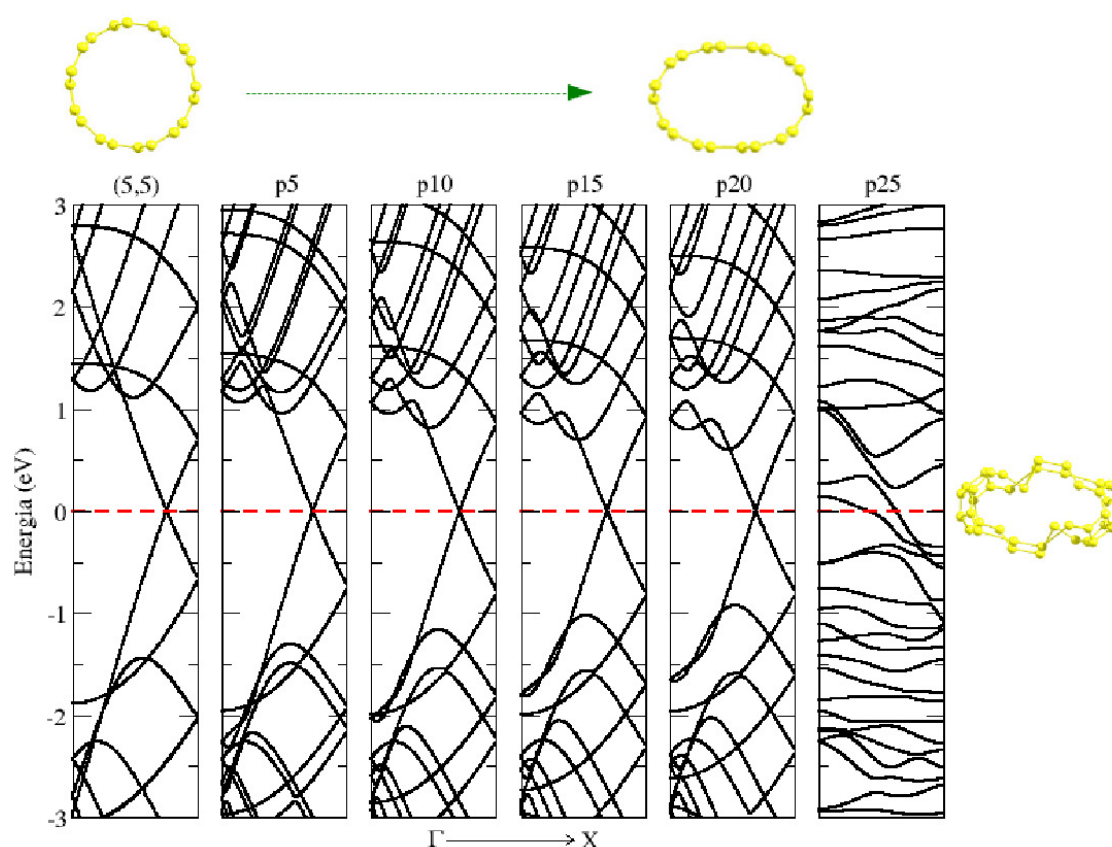


Figura 4.6: Estrutura de bandas pra o NTC (5,5), à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na seqüência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.

O mesmo comportamento eletrônico é observado nas estruturas de bandas dos SWNT (10,10) e (15,15) (Figuras 4.7 e 4.8). No caso do nanotubo (10,10), foi possível a redução de até 25% de seu diâmetro (como esperado, maior redução em comparação ao NTC (5,5)), mas com 30%, sua estrutura ficou distorcida, com alguns átomos muito próximos uns dos outros, e outros muito afastados, descaracterizando sua estrutura e suas propriedades eletrônicas. Ou seja, neste grau de deformação ocorre uma quebra de simetria, como se observa em sua estrutura de bandas, as

quais não caracterizam mais a estrutura hexagonal dos nanotubos.

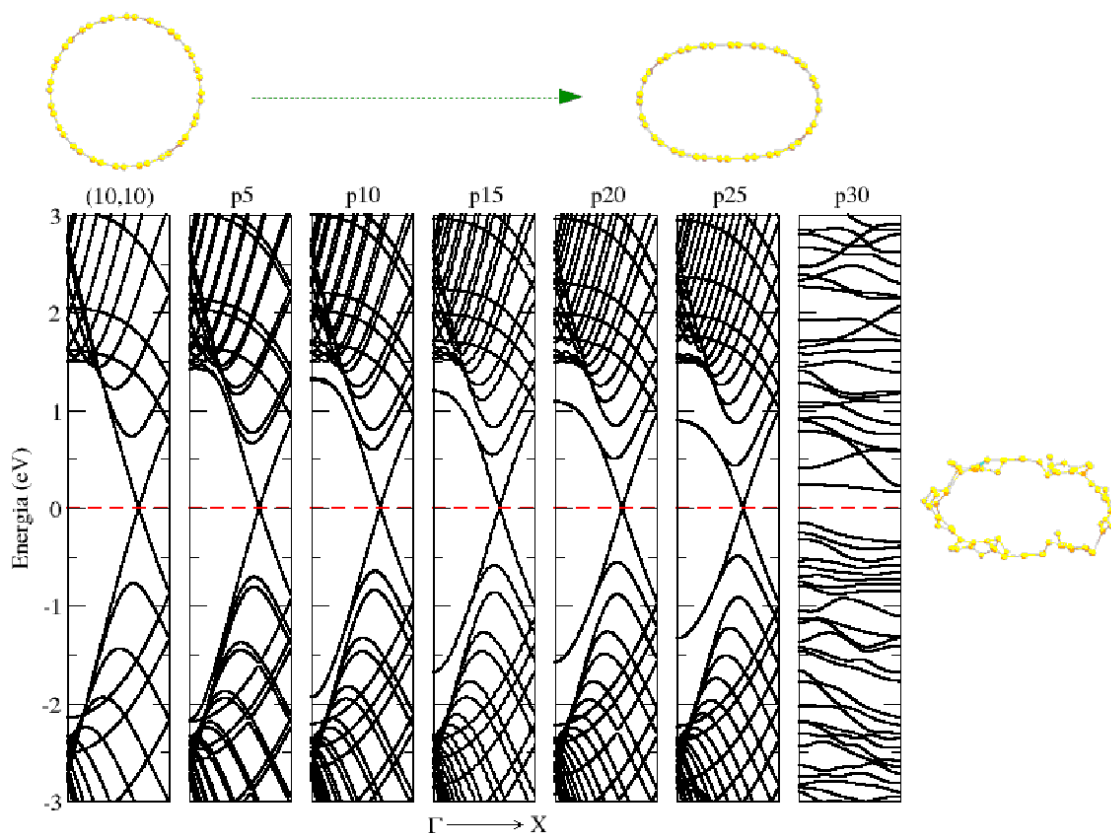


Figura 4.7: Estrutura de bandas pra o NTC (10, 10), à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.

Já, o nanotubo (15, 15), apresenta bandas até 35% de deformação, como mostrado na Figura 4.8. O maior grau de dormação alcançado se deve à maior flexibilidade de NTCs de maiores diâmetros.

Nas estruturas de bandas de todos os SWNTs, percebe-se que à medida que ϵ_{yy} aumenta, os pontos onde as bandas se cruzam se deslocam em direção ao ponto X . Na Figura 4.9, à esquerda, estão plotadas as posições dos pontos destes cruzamentos em função da magnitude da compressão. Além dos três SWNT, verificou-se que para os DWNTs e TWNT, essa dependência também é linear, ou seja, pode-se dessa maneira prever o ponto de cruzamento para maiores compressões. Este deslocamento do ponto de cruzamento deve-se ao estiramento das ligações químicas entre os átomos de carbono nas regiões mais planas dos nanotubos quando sujeitos à compressão radial. O estiramento da ligação química faz com que a posição da linha de corte responsáveis pelo cruzamento das bandas de energia de nanotubos

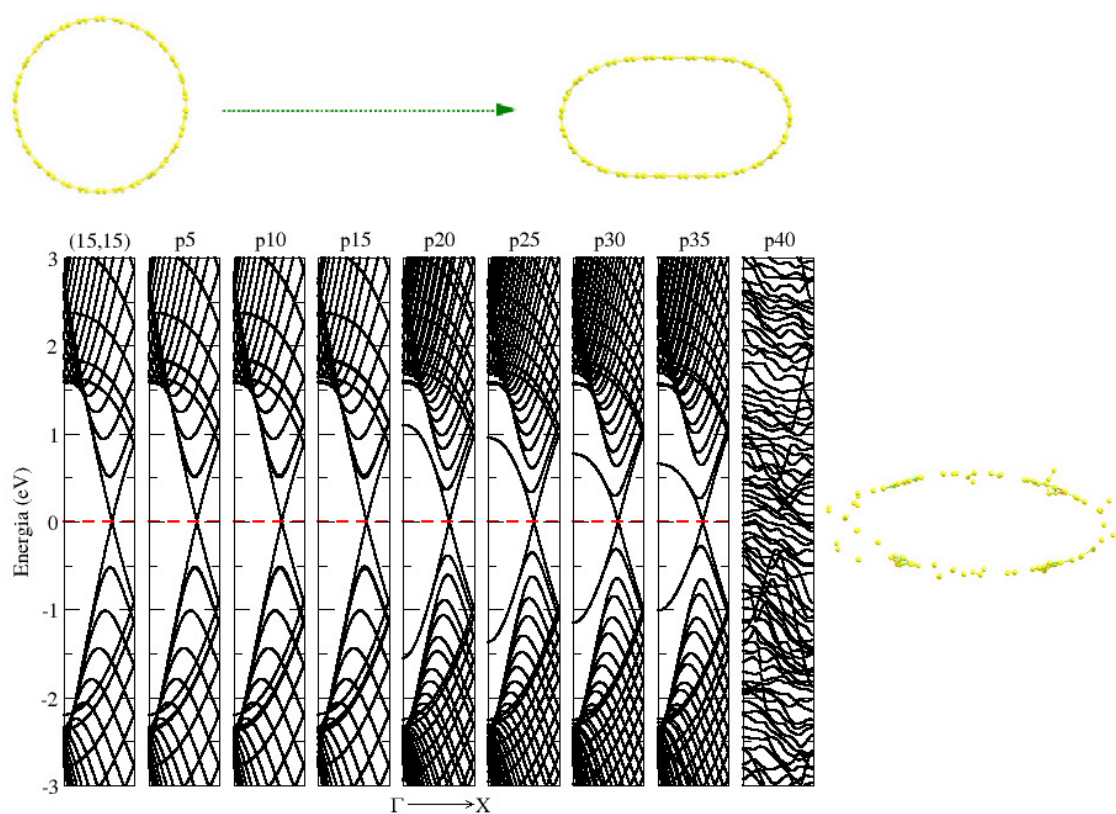


Figura 4.8: Estrutura de bandas pra o NTC (15, 15), à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.

armchair seja modificada em função da deformação. A Figura 4.9 à direita, ilustra a zona de Brillouin do grafeno mostrando os pontos de alta simetria as distâncias entre eles.

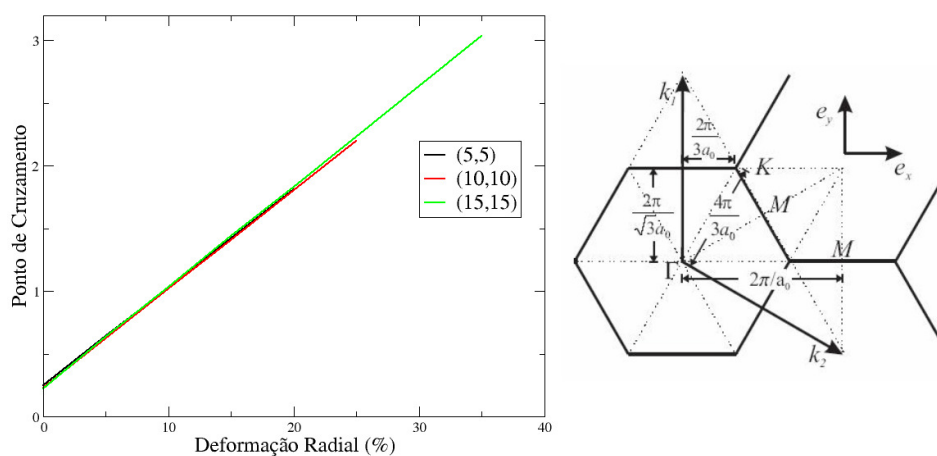


Figura 4.9: À esquerda, posições dos pontos de cruzamento das bandas para SWNT (5, 5), (10, 10) e (15, 15) versus deformação radial. À direita, representação da rede do grafeno no espaço recíproco.

Já, para DWNTs, pode se observar que ocorrem dois cruzamentos entre as

bandas na energia de Fermi, um para cada SWNT que os compõem. Vale observar que não ocorre, simplesmente, a sobreposição entre as bandas de cada SWNT considerado, em função da crescente interação entre as paredes dos nanotubos com o aumento da ϵ_{yy} . Percebe-se que quanto maior a magnitude da compressão mais emparelhados em relação ao nível de Fermi se localizam os pontos de cruzamento entre as bandas e mais deslocado em direção ao ponto X se encontram os pontos de cruzamentos referentes ao nanotubo mais externo, uma vez que é na estrutura deste que ocorre o estiramento das ligações carbono-carbono mais evidente. Este comportamento pode ser observado tanto para o DWNT [(5,5)@(10,10)] e de forma menos evidente para o [(10,10)@(15,15)], como mostram as Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente.

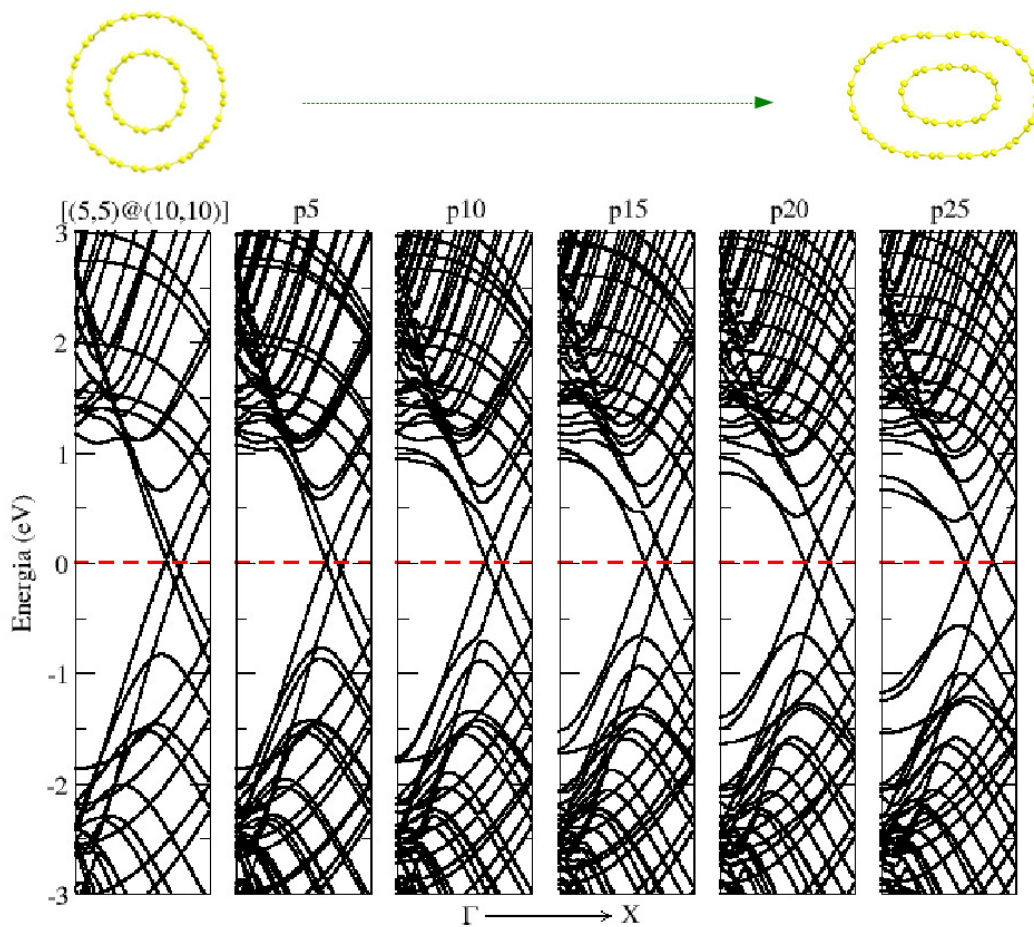


Figura 4.10: Estrutura de bandas pra o DWNT [(5,5)@(10,10)], à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.

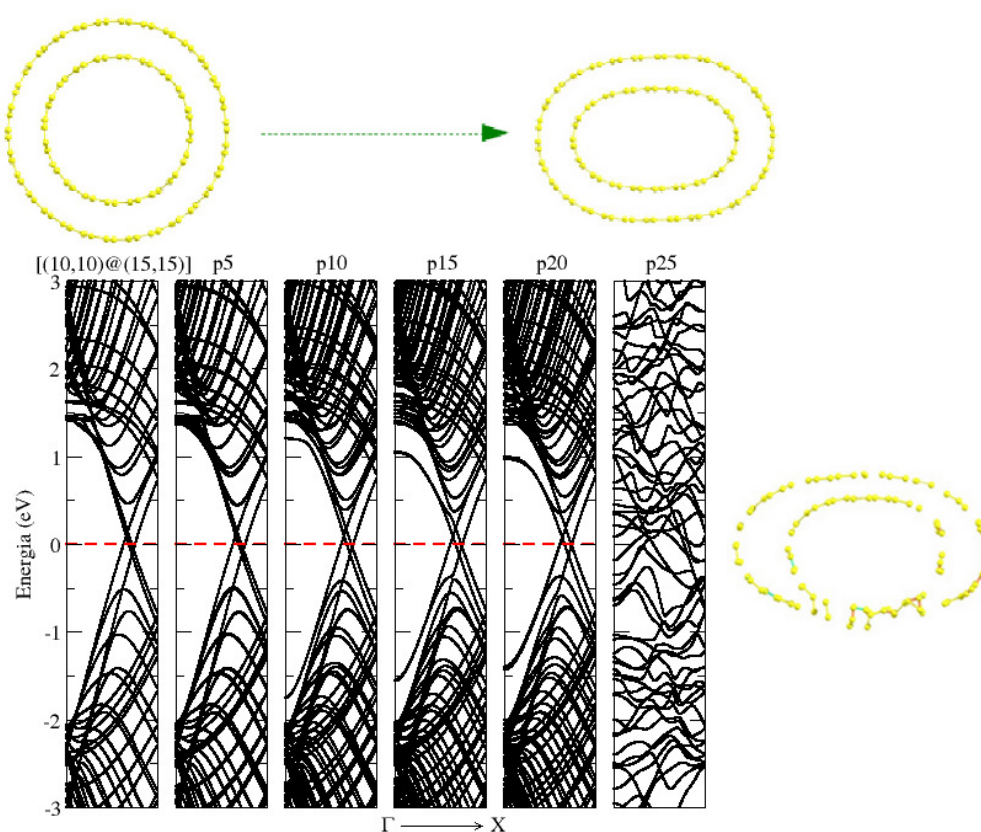


Figura 4.11: Estrutura de bandas pra o DWNT [(10,10)@(15,15)], à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.

Por fim, analisando as estruturas de bandas do TWNT (Figura 4.12) assim como para os DWNT, as três paredes que compõem o nanotubo levam a três pontos de cruzamento entre as bandas, apresentando o mesmo comportamento de tendência de emparelhamento nos pontos de cruzamento entre as bandas quando ϵ_{yy} aumenta.

Todas as estruturas de bandas estudadas neste trabalho apresentam uma característica em comum, que é a diminuição da diferença de energia entre o máximo da banda de valência (do inglês, *valence-band maximum*, VBM) e o mínimo da banda de condução (do inglês, *conduction-band minimum*, CBM) no ponto Γ com o aumento de ϵ_{yy} . Estes valores estão representados na Figura 4.13. Esta redução deve-se ao fato de que à medida em que a compressão aumenta, a interação entre as regiões mais planas da parede dos nanotubos aumenta e a interação entre os orbitais π e σ sofre alterações com relação à estrutura do nanotubo sem deformação.

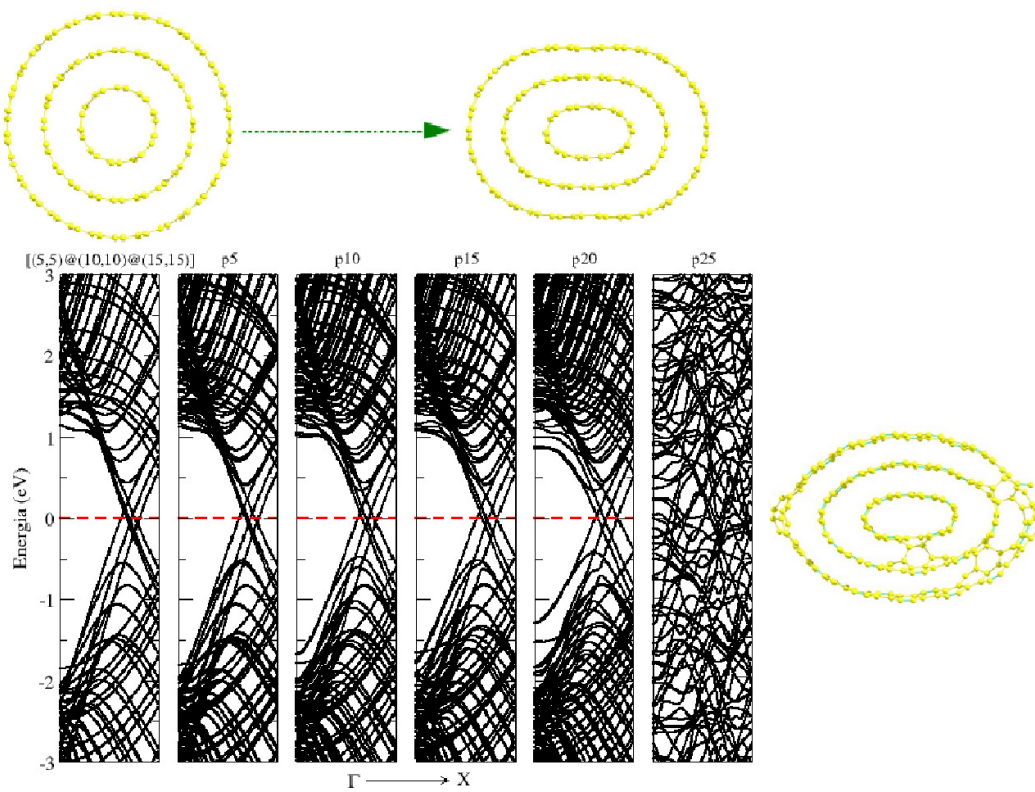


Figura 4.12: Estrutura de bandas pra o TWNT [(5,5)@(10,10)@(15,15)], à esquerda para o caso do nanotubo sem deformação e, na sequência, as crescentes deformações radiais. Em vermelho, a energia de Fermi.

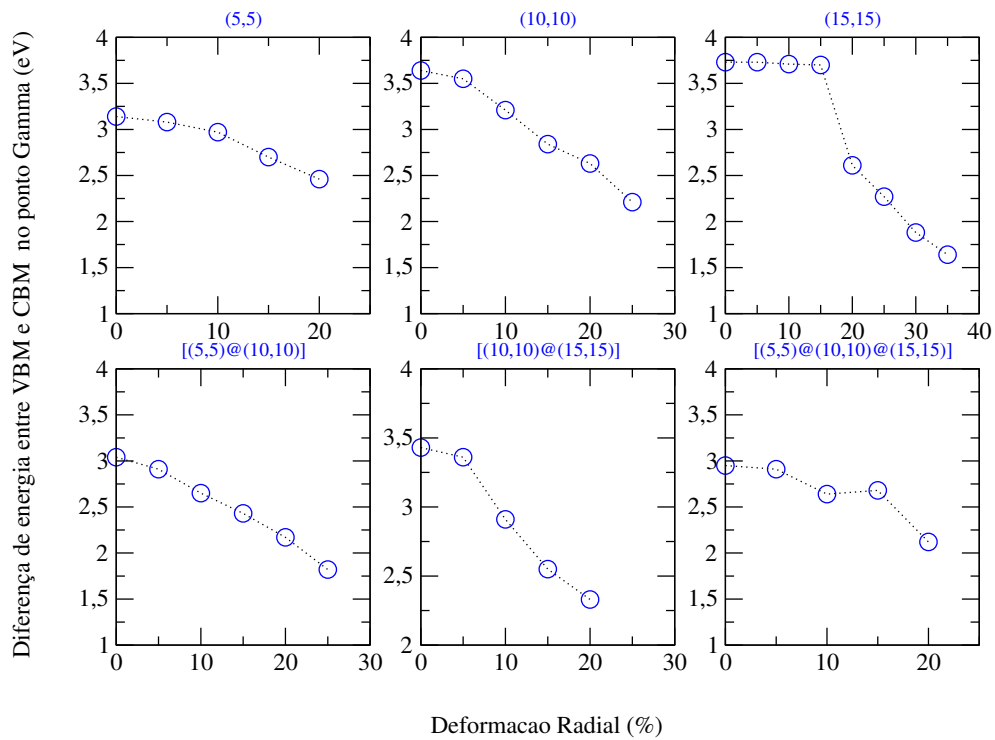


Figura 4.13: Diferença de energia entre o VBM e CBM para os NTCs no ponto Γ versus ϵ_{yy} .

A DOS dos nanotubos de carbono não deformados e com a maior deformação considerada foi avaliada. A Figura 4.14 mostra a DOS (em preto) para os NTCs sem deformação e para os deformados (em vermelho), observa-se que em todos os casos a DOS aumenta nas proximidades do nível de Fermi em função da deformação radial. Observa-se que a interação entre as paredes em função da geometria não mais cilíndrica, e sim elíptica faz com que as bandas CBM e VBM tenham a tendência em se aproximar.

Como já citado, trabalhos na literatura relatam a transição do caráter metálico para semicondutor de nanotubos de carbono sujeitos à deformações, contudo esta transição somente poderá ocorrer sob condições que determinem dois fatores: a quebra da simetria do NTC e a interação entre as paredes (as regiões mais planas) do nanotubo deformado. Sendo assim, para os limites de deformações encontrados para cada SWNT, nenhuma transição metal-semicondutor é observada, estando de acordo com as distâncias ainda relativamente grandes entre as regiões mais planas dos nanotubos com maior grau de deformação.

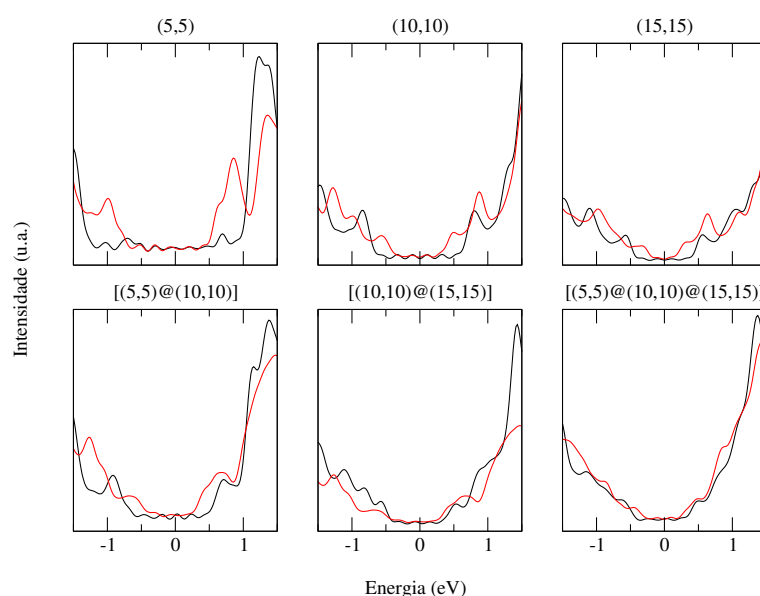


Figura 4.14: DOS para os NTCs, em preto a densidade de estados para os NTCs sem deformação e, em vermelho, a densidade de estados para os NTCs com o maior grau de deformação considerado.

A densidade de carga, localizada em torno do nível de Fermi, foi plotada para os nanotubos $(5, 5)$, $(5, 5)p20$, $[(5, 5)@(10, 10)]$ e $[(5, 5)@(10, 10)]p20$. Observa-se na Figura 4.15 que a densidade de carga se mantém uniforme em toda a parede dos tubos

para os nanotubos não deformados. No entanto, no caso dos nanotubos deformados, a carga apresenta uma concentração um pouco maior nas regiões mais curvas e, ainda, no caso do DWNT, além desta distribuição, ela se localiza basicamente no nanotubo interno.

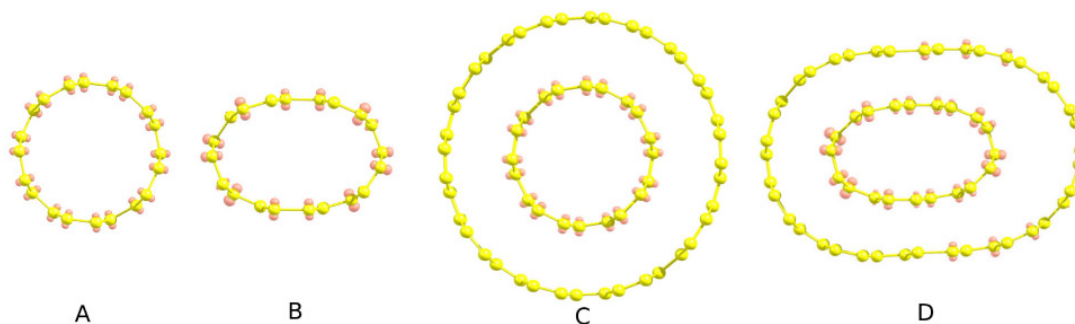


Figura 4.15: Plot de carga para os nanotubos (5, 5) em A, (5, 5)_{p20} em B, [(5, 5)@(10, 10)] em C e [(5, 5)@(10, 10)]_{p20} em D em torno do nível de Fermi. Densidades de carga com isosuperfícies iguais a 0,001 eV/Å³.

4.5 Propriedades Vibracionais

Nanotubos de carbono sujeitos a pressões têm suas frequências e intensidades das bandas dos modos de vibração modificadas no espectro Raman. Um exemplo disso é o aumento da intensidade das bandas no espectro em função da crescente pressão exercida por uma ponta de AFM (em função das modificações na DOS do nanotubos) (YANO; INOUE; KAWATA, 2006). Além do mais, a pressão induzida nas paredes dos nanotubos por diferentes meios transmissores, como óleo de parafina e NaCl, é capaz de induzi-los ao colapso, afetando diretamente as propriedades vibracionais destes. Neste contexto, Aguiar e colaboradores observaram experimentalmente pela primeira vez o colapso de DWNTs e verificaram que o colapso de cada SWNT constituíne do DWNT ocorre para valores de pressão diferentes, ou seja, o nanotubo interno colapsa somente com valores maiores de pressão com relação ao nanotubo externo (AGUIAR et al., 2011).

Sendo assim, obtidas as configurações mais estáveis para cada nanotubo es-

tudado, foram realizados cálculos de frequências dos modos normais de vibração dos SWNTs (5,5) e (10,10) sem deformações e radialmente deformados. A Figura 4.16 indica os *shifts* nas bandas G^+ e RBM em função das deformações aplicadas nas paredes do nanotubos. Observa-se que tanto a banda G^+ quanto a banda RBM apresentam um *downshift* nas suas frequências à medida que o grau de deformação dos nanotubos aumenta. Ou seja, à medida que as ligações entre os átomos vão sofrendo estiramentos em função da crescente deformação, as frequências de vibração entre os átomos diminui.

O comportamento das frequências da banda G depende, no entanto, da forma como é realizada a pressão nos nanotubos. A diminuição nas frequências para a banda G observada nesse trabalho está de acordo com o observado por Cronim e colaboradores (CRONIN et al., 2004, 2005), os quais aplicaram pressão na parede de um SWNT através da ponteira de um AFM. Já, experimentos que consideram diferentes meios transmissores de pressão mostram que a frequência da banda G aumenta em função do aumento da pressão exercida nas paredes dos nanotubos e, somente após seu colapso, ocorre a redução nestas frequências (AGUIAR et al., 2011; YAO et al., 2008). Logo, a mudança no deslocamento das frequências para essa banda é originada a partir das mudanças estruturais nos NTCs.

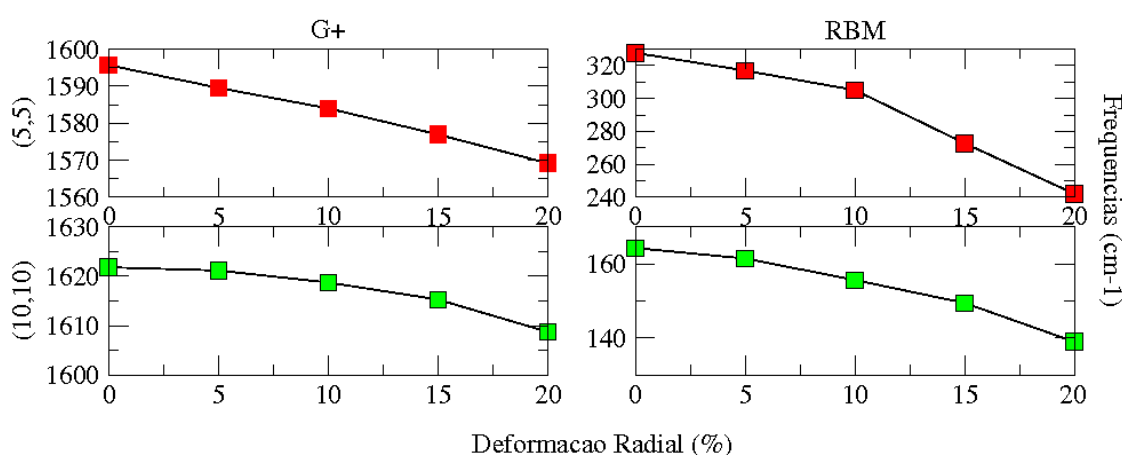


Figura 4.16: Frequências calculadas para as bandas G^+ e RBM para os nanotubos (5,5), (10,10) sem deformação e radialmente deformados.

As frequências calculadas para a banda G^+ para os nanotubos (5,5) e (10,10) são iguais a 1596 cm^{-1} e 1622 cm^{-1} , respectivamente. Estes valores estão de acordo

com as frequências encontradas na literatura, tanto em trabalhos experimentais (JORIO et al., 2002), como teóricos estando entre 1550 e 1700 cm^{-1} (DRESSELHAUS et al., 2002; SANCHEZ-PORTAL et al., 1999). Sabe-se que esta banda independe do diâmetro dos tubos, sendo justamente o que se observa nas frequências encontradas, onde a diferença entre elas para os nanotubos (5,5) e (10,10) é de apenas 20 cm^{-1} .

No caso da banda *RBM*, as frequências calculadas variam com o inverso do diâmetro (como já tratado na seção 1.4.1). Assim, o nanotubo (5,5) de diâmetro $6,78\text{ \AA}$, apresenta uma frequência igual a 328 cm^{-1} e o nanotubo (10,10), de diâmetro $13,56\text{ \AA}$, apresenta a frequência de 164 cm^{-1} , valores estes de acordo com o encontrado na literatura (DRESSELHAUS et al., 2005).

Uma vez analisadas as propriedades de nanotubos de carbono radialmente deformados e obtidas as configurações com o maior grau de redução em seu diâmetro, foi avaliado o comportamento destes NTCs deformados funcionalizados com o grupo COOH. O estudo das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas destes sistemas é abordado no próximo Capítulo.

5 NANOTUBOS DE CARBONO RADIALMENTE DEFORMADOS FUNCIONALIZADOS COM O GRUPO COOH

A funcionalização associada à deformação radial de NTCs abre novas perspectivas na aplicação destes nanomateriais. Sua aplicação é avaliada em sistemas biológicos como carreadores de drogas (NOUARA et al., 2013) e no tratamento e diagnóstico de doenças (KOSTARELOS; BIANCO; PRATO, 2009), uma vez que algumas deformações cooperativas podem ocorrer em função dos grupos funcionais como observado por Nair (NAIR; QINA; BUEHLERA, 2012). Em adição, NTCs são sistemas importantes em dispositivos de nanoeletrônica assim como em nanomateriais sujeitos a altos impactos e a elevada pressão. De maneira mais específica, o uso de nanotubos de carbono funcionalizados em nanocompósitos tem apresentado uma melhora nas propriedades mecânicas destes materiais (CORNWELL; WELCH, 2011) (ZHU et al., 2010).

Neste sentido, surge a necessidade de avaliar o efeitos da deformação radial em NTCs funcionalizados com o grupo COOH em comparação com o nanotubo puro sem nenhum tipo de deformação. Neste ponto de vista, assim como Veloso (VELOSO et al., 2006), Saidi (SAIDI, 2013) e Nair (NAIR; QINA; BUEHLERA, 2012), foram avaliados NTCs na ausência de qualquer tipo de solvente, vacância ou outro tipo de defeito¹, embora já se saiba que defeitos na estrutura hexagonal dos NTCs são responsáveis por aumentar a sua reatividade (LIU; HURT; KANE, 2010). Logo, neste capítulo, a influência da deformação radial em SWNT (5,5) funcionalizado com o grupo COOH será avaliada².

¹Esta opção se deve ao fato de que o interesse exato aqui não é avaliar o mecanismo do processo de funcionalização de nanotubos de carbono já que este mecanismo ainda não está bem estabelecido na literatura sob o ponto de vista de estudos teóricos.

²LARA, I. V.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation. **Chemical Physics**, v. 428, p. 117, 2014.

5.1 Configurações Estudadas

Com o objetivo de encontrar as estruturas periódicas mais estáveis, as geometrias foram otimizadas/relaxadas até o momento em que a maior força remanescente no sistema fosse menor do que $0,02 \text{ eV}/\text{Å}$. Para a integração da zona de Brillouin ao longo do eixo do nanotubo, 16 pontos k foram gerados através do esquema de Monkhorst-Pack e utilizados nos cálculos. As dimensões da supercélula utilizada nos cálculos são iguais a $40 \times 40 \times 14,96 \text{ Å}^3$ (seis células unitárias) para os eixos x , y e z .

A fim de se caracterizar a interação entre os sistemas, quantificou-se a energia de ligação (E_L) entre o grupo COOH e o SWNT através da seguinte equação:

$$E_L = -(E_{total} - E_{SWNT} - E_{COOH}) \quad (5.1)$$

onde E_{total} [E_{SWNT}] é a energia total do sistema [nanotubo puro/nanotubo deformado], E_{COOH} é a energia de um grupo COOH isolado.

Primeiramente a fim de simular a pressão aplicada na direção radial do SWNT, o diâmetro do nanotubo foi reduzido através do mesmo procedimento adotado no Capítulo 4. A Figura 5.1 mostra esquematicamente a maneira como é considerada a redução radial no nanotubo (5, 5) de sua forma circular até a forma elíptica e a Tabela 5.1 mostra a relação resultante entre os eixos a/b . A nomenclatura das configurações avaliadas também segue o esquema adotado no Capítulo 4.

5.2 Propriedades Estruturais, Energéticas e Eletrônicas

Inicialmente, observou-se que reduções a partir de 20% do diâmetro do SWNT puro pode colapsar sua estrutura química, sendo responsável pela formação de ligações pendentes, pentágonos e heptágonos de carbono em sua estrutura, como pode ser visto na Figura 5.1. Logo, considerou-se 20% como o valor limite para a redução

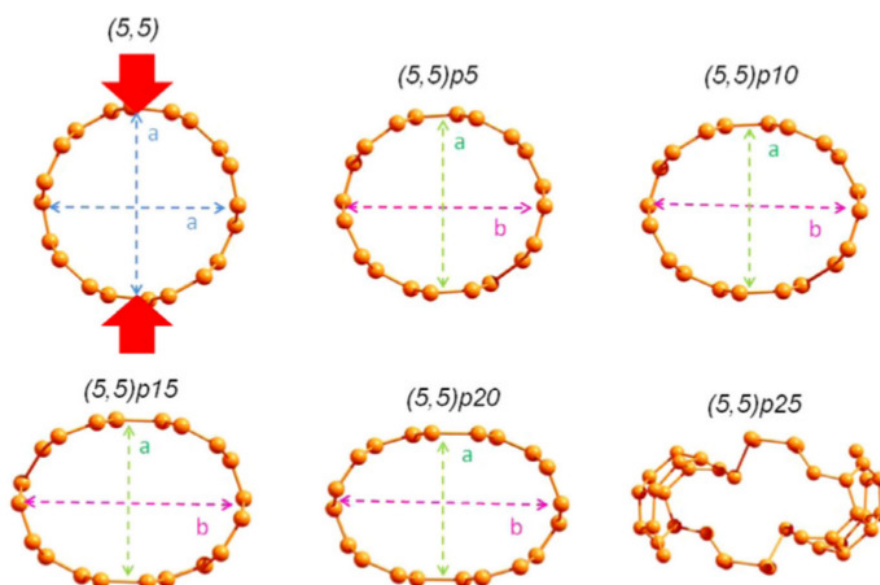


Figura 5.1: Esquema adotado para avaliar o aumento na deformação radial em até 25% de redução no diâmetro do SWNT. Os eixos a e b de cada configuração são indicados.

do NTC (5,5) que mantém sua estrutura química, o que está de acordo com o fato de que quanto menor o diâmetro do nanotubo de carbono, maior a rigidez de sua parede (SHTOGUN; WOODS, 2009) (MEHREZ et al., 2005) (LU et al., 2003) (KIM; CHANG, 1999).

Os grupos COOH foram ligados tanto exteriormente como interiormente à parede do SWNT de duas maneiras diferentes: na região mais curva e na região mais plana. Em ambos os processos de funcionalização foi considerada a deformação radial progressiva.

Distorções são induzidas na parede do nanotubo na direção radial onde o grupo COOH liga-se a este, desta maneira, as propriedades estruturais da região de interação entre o grupo carboxílico e o SWNT foram avaliadas. As distâncias encontradas entre o átomo de carbono da carboxila e do SWNT (d_{CC}) estão mostradas na Tabela 5.1. Quando o grupo COOH liga-se externamente à região mais curva do nanotubo, para todas as configurações estudadas, a distância d_{CC} se mantém em torno de 1,56 Å, que é exatamente o valor para a distância entre os átomos de carbono no caso do diamante. O ângulo entre o átomo de carbono da carboxila e os átomos de carbono do SWNT mais próximos (θ_{CCC}) foi avaliado e o valor médio para este é de

111,75°, que também é próximo do valor para o ângulo entre os átomos de carbono no diamante (109,50°). Por outro lado, quando o grupo carboxílico liga-se ao nanotubo na região mais plana, as distâncias d_{CC} tornam-se maiores com o aumento da deformação radial, apresentando estes menores valores para a E_L . Nestas regiões o grupo COOH tende a afastar-se da parede do *SWNT*.

Tabela 5.1: Distâncias de ligação d_{CC} , ângulos entre os átomos de carbono θ_{CCC} , energias de ligação E_L , transferência de carga eletrônica (o sinal + indica que a carga é transferida do SWNT para o grupo COOH), polarização de spin e as razões a/b para cada configuração estudada.

Configuração	d_{CC} (Å)	θ_{CCC} (°)	E_L (eV)	Transf. carga (e)	Pol. Spin (μ_B)	a/b
(5,5)OUT – COOH	1,55	109,50	2,03	+0,15	-	1
(5,5)p5OUT – CURVE	1,54	110,05	2,10	+0,15	-	0,88
(5,5)p10OUT – CURVE	1,54	110,32	2,18	+0,15	-	0,80
(5,5)p15OUT – CURVE	1,54	114,46	2,27	+0,14	-	0,73
(5,5)p20OUT – CURVE	1,55	114,41	2,41	+0,15	-	0,66
(5,5)p5OUT – FLAT	1,55	113,42	1,69	+0,14	-	0,88
(5,5)p10OUT – FLAT	1,56	112,56	1,52	+0,13	-	0,80
(5,5)p15OUT – FLAT	1,62	99,67	1,42	+0,11	0,80	0,73
(5,5)p20OUT – FLAT	1,62	98,25	1,45	+0,11	0,84	0,66
(5,5)IN – COOH	1,63	110,83	1,14	+0,16	-	1
(5,5)p5IN – CURVE	1,64	109,62	0,98	+0,18	-	0,88
(5,5)p10IN – CURVE	1,65	105,16	0,84	+0,20	0,16	0,80
(5,5)p15IN – CURVE	1,66	102,49	0,63	+0,22	0,08	0,73
(5,5)p20IN – CURVE	1,67	102,51	0,29	+0,24	-	0,66
(5,5)p5IN – FLAT	1,64	106,45	1,02	+0,15	-	0,88
(5,5)p10IN – FLAT	1,64	103,04	1,03	+0,15	-	0,80
(5,5)p15IN – FLAT	1,79	96,64	1,27	+0,11	-	0,73
(5,5)p20IN – FLAT	1,73	98,93	1,65	+0,19	-	0,66

Estes resultados mostram que o grupo COOH interage com o SWNT através de ligações covalentes, formando uma hibridização do tipo sp^3 , ou seja, ocorre uma reibridização de um átomo de carbono do nanotubo com o grupo carboxílico, o que está de acordo com simulações *ab initio* prévias (ZHAO et al., 2004) (VELOSO et al., 2006) (SAIDI, 2013) (MILOWSKA; MAJEWSKI, 2013) e trabalho experimental (LIU; HURT; KANE, 2010). Além do mais, é importante observar que os SWNT sujeitos à maiores deformações estão mais suscetíveis à formação deste tipo de funcionalização devido à elevada hibridização do sp^3 induzida pela crescente curvatura.

Quando o grupo COOH liga-se internamente à parede do *SWNT*, observa-se que a distância d_{CC} média é 0,11 Å maior do que aquela para a carboxila ligada externamente ao nanotubo e, quando o grupo funcional está ligado à região mais plana, este valor é ainda maior com relação à região mais curva. Em adição, o valor médio para o ângulo θ_{CCC} é 7,79° menor do que este valor para o grupo ligado externamente, em especial para as configurações em que o grupo liga-se às regiões mais

planas, percebendo-se assim o efeito desta menor curvatura e, conseqüentemente, menor tendência à hibridização tipo sp^3 desta região.

A Tabela 5.1 e a Figura 5.2 resumem os valores para a energia de ligação referentes a todos os sistemas estudados. Para o caso da carboxila ligada externamente ao nanotubo, os resultados indicam que as configurações com a carboxila ligada às regiões mais curvas são mais estáveis do que aquelas onde o grupo funcional liga-se às regiões mais planas do SWNT. Contudo, o comportamento para as configurações com o grupo ligado ao interior do nanotubo é justamente o contrário, ou seja, maiores valores para a E_L são encontrados para as regiões mais planas. Esta diferença de perfil se deve tanto ao efeito de confinamento que o radical COOH sofre no interior deste nanotubo de pequeno diâmetro e também à curvatura côncava da região interna, que não favorece a hibridização sp^3 da mesma maneira que a região externa do nanotubo, a qual apresenta a curvatura convexa com relação à posição do grupo COOH.

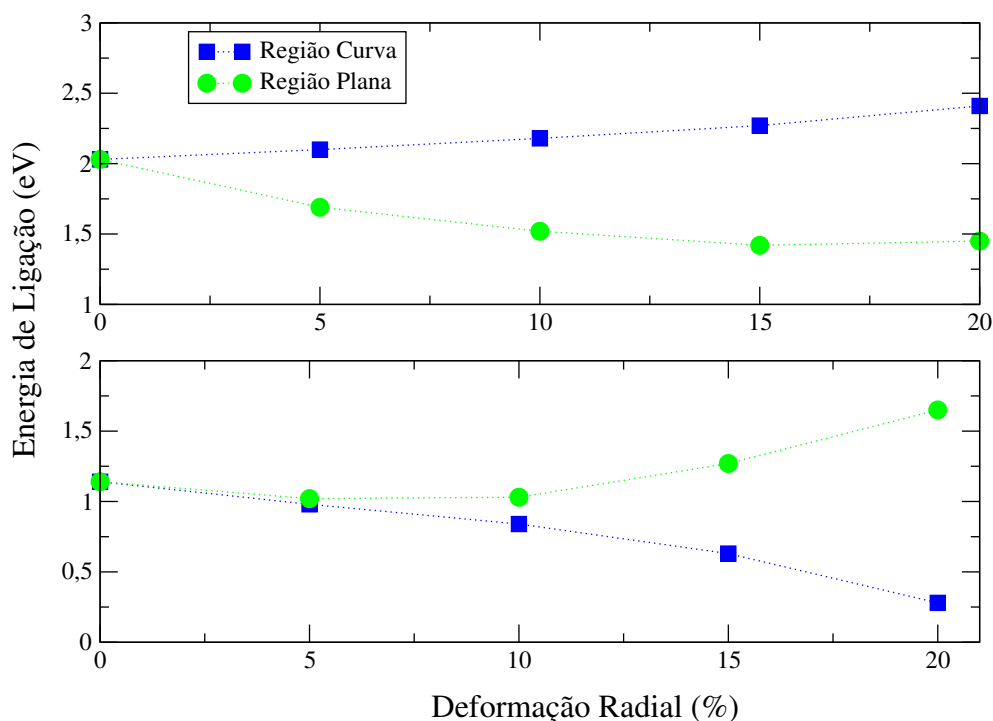


Figura 5.2: Valores para a energia de ligação *versus* deformação radial para o grupo COOH ligado tanto na região mais curva como na mais plana do SWNT, acima para a funcionalização externa e abaixo para a funcionalização interna.

A estrutura eletrônica do SWNT funcionalizado com e sem deformação está

mostrada na Figura 5.3. Quando um grupo carboxílico liga-se a um nanotubo puro (5,5), sua simetria especular é quebrada e um nível semipreenchido é induzido na região de Fermi (Figura 5.3(A)), que é característico da hibridização sp^3 resultante, assim como encontrado por Veloso e colaboradores (VELOSO et al., 2006) e Zhao e colaboradores (ZHAO et al., 2004). O comportamento eletrônico do nanotubo (5,5) funcionalizado se mantém para as subseqüentes reduções em seu diâmetro com o grupo funcional ligado tanto na região mais curva quanto na mais plana. Uma diminuição na diferença de energia entre os níveis eletrônicos imediatamente acima e abaixo do nível semipreenchido no ponto Γ pode ser observada à medida em que o diâmetro do SWNT é reduzido, este comportamento se deve à interação entre os orbitais π das regiões mais planas da parede que passam a interagir com a sua aproximação. Observa-se também uma polarização de spin induzida nas configurações $(5,5)_{p15OUT} - FLAT$ e $(5,5)_{p20OUT} - FLAT$ que é consequência do grau de deformação e da posição do grupo carboxílico (Tabela 5.1).

Para a funcionalização interna do *SWNT*, o mesmo comportamento eletrônico da funcionalização externa é observado (Figura 5.4), contudo o nível característico da carboxila apresenta-se mais localizado quando esta está dentro do nanotubo refletindo o efeito do confinamento sofrido pelo grupo COOH. As configurações $(5,5)_{p10IN} - CURVE$ e $(5,5)_{p15IN} - CURVE$ apresentam pequenos valores para a polarização de spin.

A Tabela 5.1 ainda apresenta a transferência de carga eletrônica entre o SWNT e o grupo COOH. Para todas as configurações, o nanotubo age como um doador de carga (o que está de acordo com resultados experimentais (DONG et al., 2013)), em especial para a região mais curva ($0,15 e$ na média para funcionalização externa e $0,18 e$ para funcionalização interna) corroborando com os valores para a energia de ligação destas configurações. Contudo, nas configurações em que o grupo COOH liga-se às regiões mais planas, os valores para a transferência de carga são menores devido ao menor grau de hibridização nestas regiões.

A densidade local de estados pode ser observado nas Figuras 5.3 e 5.4 lo-

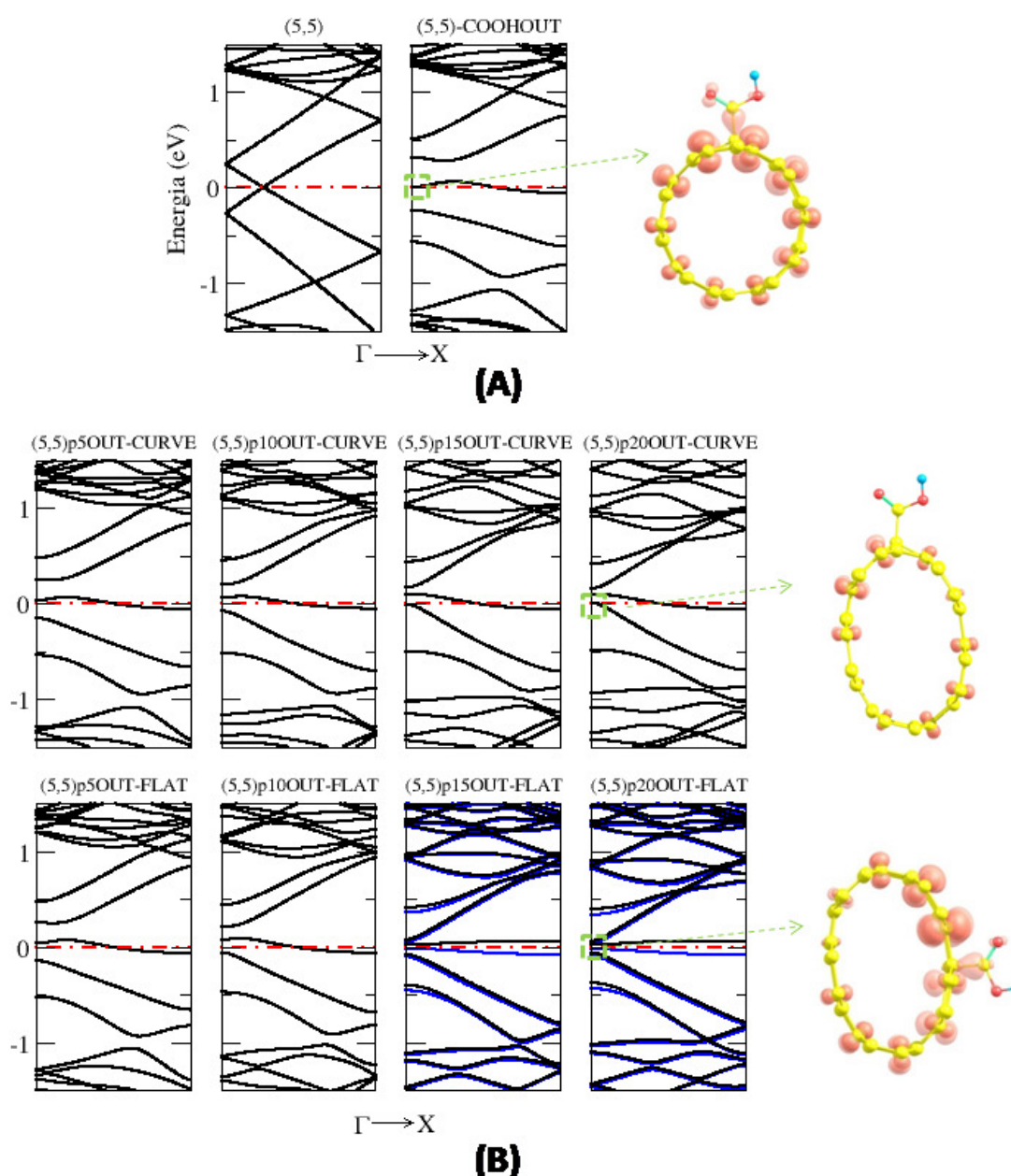


Figura 5.3: Bandas da estrutura eletrônica para: (A) SWNT (5,5) puro e funcionalizado; (B) SWNT (5,5) funcionalizado externamente com crescente deformação radial estando o grupo COOH ligado na região mais curva (acima) e na região mais plana (abaixo). Para (A) e (B), os níveis destacados indicam a região referente ao cálculo da densidade local de estados (à direita).

calizados nos níveis semipreenchidos referentes às configurações $(5,5)OUT[IN] - COOH$, $(5,5)p20OUT[IN] - CURVE$ e $(5,5)p20OUT[IN] - FLAT$. Os níveis destacados, tanto para os nanotubos funcionalizados deformados e não deformados, localizam-se parcialmente na região SWNT-COOH e no grupo COOH. Em adição, para as configurações deformadas, as cargas eletrônicas estão mais localizadas na

região mais curva, o que está de acordo com a quebra de simetria causada tanto pela deformação quanto pela presença do grupo carboxílico, ou seja, tem-se aqui um efeito sinérgico.

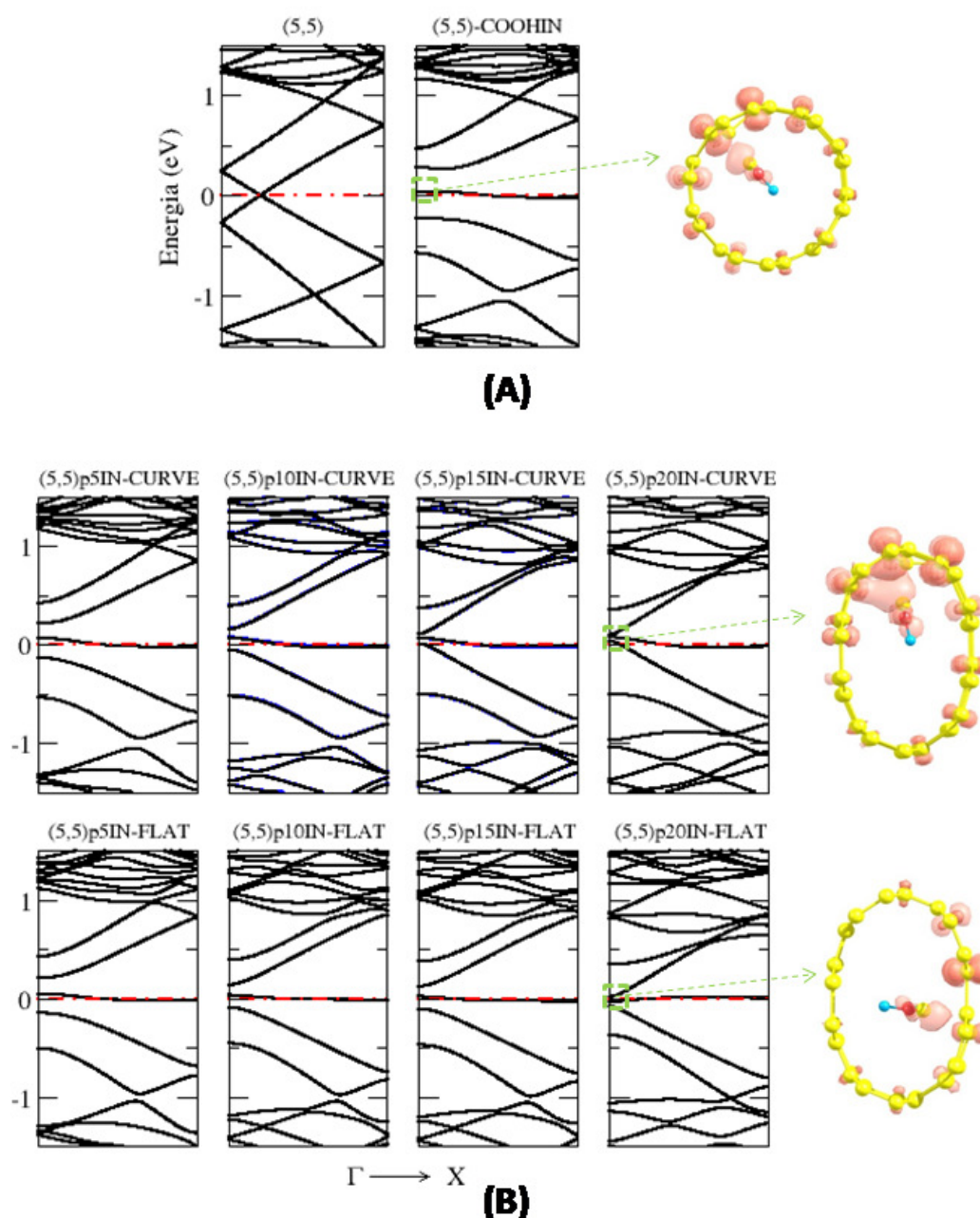


Figura 5.4: Bandas da estrutura eletrônica para: (A) SWNT (5,5) puro e funcionalizado; (B) SWNT (5,5) funcionalizado internamente com crescente deformação radial estando o grupo COOH ligado na região mais curva (acima) e na região mais plana (abaixo). Para (A) e (B), os níveis destacados indicam a região referente ao cálculo da densidade local de estados (à direita).

Em resumo, neste capítulo foram realizados cálculos para a verificação da influência da ligação do grupo COOH na parede do SWNT (5,5) radialmente defor-

mado em diferentes posições. Em todas as configurações considerando-se a funcionalização externa, as distâncias de ligação e ângulos entre os átomos do nanotubo e do grupo carboxílico assim como os valores para a energia de ligação mostram que o grupo COOH se liga covalentemente ao nanotubo. Ao passo que para a funcionalização interna, o grupo COOH fica confinado no interior do nanotubo. Tanto internamente como externamente, as propriedades eletrônicas mostram que o ponto de cruzamento entre as bandas no nível de Fermi do SWNT puro não deformado é substituído por um nível semipreenchido caracterizado pelo defeito do tipo sp^3 devido aos efeitos da deformação induzida em sua estrutura e do grupo COOH. Este comportamento pode abrir novas perspectivas para o uso de nanotubos de carbono funcionalizados, particularmente em nanocompósitos e nanomateriais sujeitos a altos impactos, nos quais o efeito sinérgico da funcionalização e de deformação dos NTCs está presente.

Avaliadas as propriedades de NTCs funcionalizados via deformação e adsorção de um grupo funcional fortemente ligado à sua estrutura, no próximo Capítulo serão estudadas as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de NTCs funcionalizados tanto através da deformação como da adsorção física de átomos de lítio em sua estrutura.

6 ADSORÇÃO DE ÁTOMOS DE LÍTIO EM DWNT RADIALMENTE DEFORMADOS

6.1 Os Nanotubos de Carbono e as Baterias de Íon-Lítio

Cada vez mais atenção é destinada ao armazenamento de energia e, principalmente, no desenvolvimento de baterias mais eficientes. Neste sentido, as baterias de íon de lítio (BILs) representam ser o melhor sistema de conversão de energia atualmente. As BILs consistem tipicamente de um eletrodo negativo (ânodo), um eletrodo positivo (cátodo) e um eletrólito. Os principais cátodos em estudo atualmente são compostos de óxidos de metais de transição litiados, enquanto que o ânodo mais usado é o grafite e o eletrólito é uma mistura de solventes orgânicos e sais de lítio. O funcionamento de uma BIL se dá basicamente através do armazenamento da energia elétrica nos dois eletrodos através da intercalação dos íons de lítio. No processo de carga, utilizando-se de uma fonte de energia elétrica externa, os íons de lítio liberam-se do cátodo, movem-se através do eletrólito e são inseridos no ânodo. Já no processo de descarga (que é espontâneo e se dá quando as baterias estão em uso), os íons de lítio deslocam-se pelo eletrólito em direção ao cátodo, produzindo uma corrente elétrica (LINDEN; REDDY, 1995).

O grafite é utilizado como material do ânodo devido à sua alta condutividade elétrica no plano (consequência dos seus orbitais π delocalizados) e estrutura adequada para a intercalação e difusão de íons de lítio (KASKHEDIKAR; MAIER, 2009). Contudo, sua capacidade de adsorção de íons é limitada em função de sua geometria. Neste contexto, os nanotubos de carbono surgiram como uma alternativa ao grafite no processo de aumento da capacidade de adsorção de íons de lítio em sua estrutura, resultando, conseqüentemente, no aumento da capacidade das baterias.

Levando-se em conta de que a condutividade dos NTCs é bastante elevada

com relação à do grafite (DAI et al., 2012) e, por essa razão, muitas investigações têm-se concentrado em ânodos compostos por NTCs para BILs e tem obtido bons resultados. Basicamente, se observa que fatores estruturais e morfológicos dos nanotubos são bastante importantes com relação à capacidade das baterias que venham a ser desenvolvidas. Não por acaso, a possível utilização de NTCs no desenvolvimento de baterias com íons de lítio possa se tornar, talvez, uma das maiores aplicações dos nanotubos de carbono.

6.2 Íons de Lítio adsorvidos em DWNTs

A avaliação com relação à intercalação de íons de lítio em NTCs, adsorção e difusão tem sido feita tanto teórica como experimentalmente. Esses estudos, de maneira geral, avaliam a intercalação e a difusão de Li em diferentes posições na rede do NTC (LIU; YUKAWA; MORINAGA, 2004; ZHAO et al., 2005). Kawasaki e colaboradores (KAWASAKI et al., 2008) observaram que a capacidade de armazenamento reversível de íons de lítio em SWNTs metálicos é cerca de 5 vezes maior do que esta em nanotubos com caráter semicondutor.

O estudo da adsorção de átomos de lítio em NTCs foi realizado através de cálculos considerando-se o DWNT *armchair* [(5, 5)@(10, 10)] sujeito à deformações radiais. Nas simulações, foram utilizadas quatro células unitárias, sendo as dimensões da célula de simulação iguais a $40 \times 40 \times 9,976 \text{ \AA}^3$ nas direções x , y e z , respectivamente. Para cada estrutura foram gerados 16 pontos k e utilizado um critério de convergência para as forças do sistema igual $0,02 \text{ eV/\AA}$.

6.2.1 Propriedades Estruturais e Energéticas

Primeiramente, foi avaliada a interação de átomos de lítio entre as camadas do DWNT $[(5,5)@(10,10)]p25$, sendo estas configurações com um, dois e três átomos inseridos tanto nas regiões mais planas, como nas regiões mais curvas. O esquema adotado está ilustrado na Figura 6.1. A configuração com a maior deformação radial alcançada foi considerada uma vez que o primeiro objetivo é o de avaliar a influência que a deformação na estrutura do nanotubo pode exercer no processo de adsorção de lítio em sua estrutura.

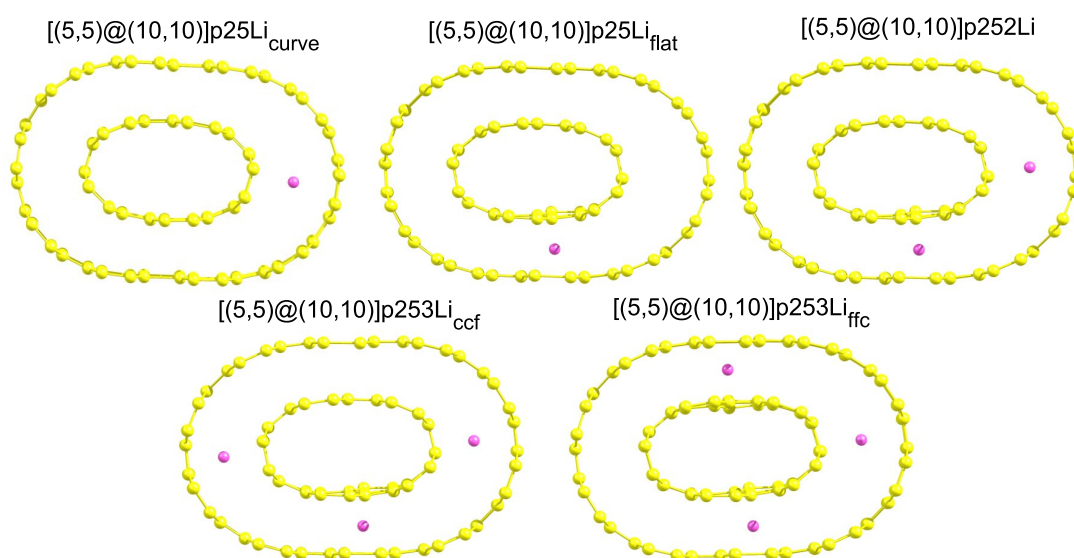


Figura 6.1: Configurações estudadas onde o átomos de lítio encontram-se entre as paredes do nanotubo $[(5,5)@(10,10)]$ sujeito à redução de 25% em seu diâmetro com uma átomo na região mais curva ($[(5,5)@(10,10)]p25Li_{curve}$), na mais plana ($[(5,5)@(10,10)]p25Li_{flat}$), em ambas as regiões ($[(5,5)@(10,10)]p252Li$), com três átomos sendo dois na região mais curva ($[(5,5)@(10,10)]p253Li_{ccf}$) e também na mais plana ($[(5,5)@(10,10)]p253Li_{ffc}$). Configurações com nomenclaturas abreviadas; todas se referem ao mesmo tipo de NTC.

Basicamente, o que se observa com relação à geometria dos sistemas é que quando o átomo está adsorvido na região mais curva do DWNT, o nanotubo (5,5) (interno) tende a se posicionar de maneira que o lítio esteja a 2,14 Å de distância tanto da parede do nanotubo (5,5) quanto do (10,10) assim, ao invés de ter a posição do seu eixo exatamente concêntrica com o eixo do ao nanotubo (10,10), na presença do lítio, este encontra-se a 0,90 Å mais próximo da parede do nanotubo externo no lado oposto ao da localização do íon, como mostra a Figura 6.2(A).

Por outro lado, nas configurações onde o lítio encontra-se nas regiões mais planas, observa-se que o nanotubo interno sofre uma pequena deformação em sua estrutura, isto é, os átomos de carbono tendem a afastar-se do átomo localmente como mostra a Figura 6.2(B) sendo que a distância entre as paredes do DWNT aumenta de 2,79 Å sem o lítio para 3,05 Å na presença deste.

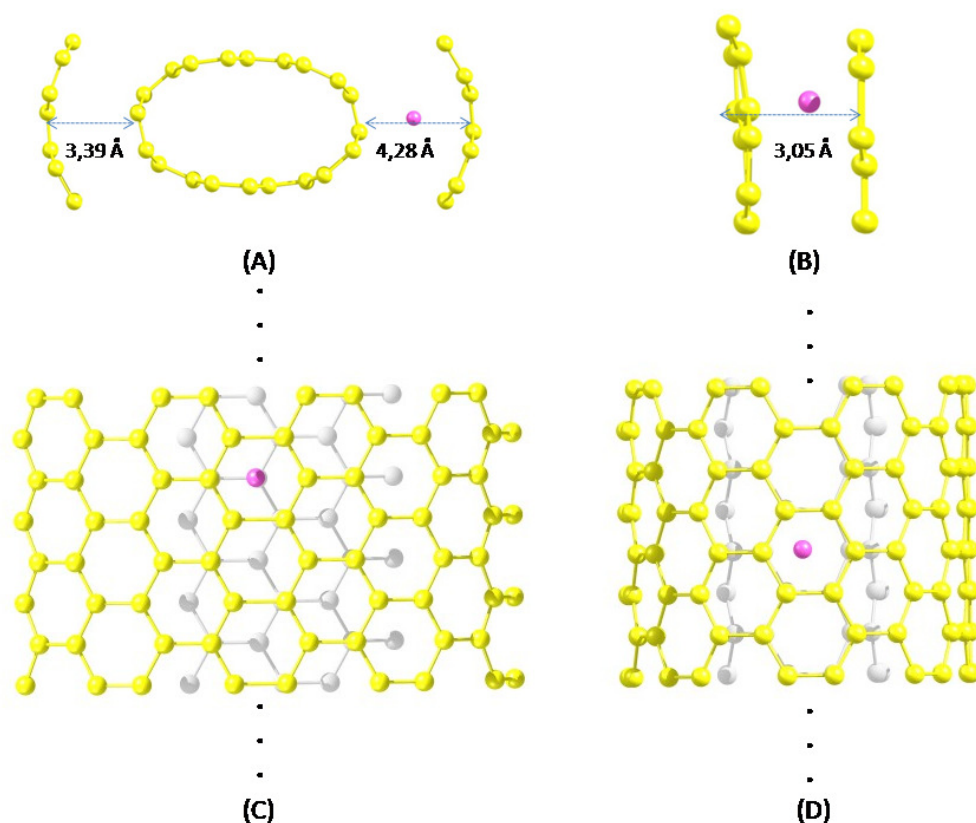


Figura 6.2: Detalhe da posição do nanotubo interno (5, 5) com relação ao externo (10, 10), em (A), da deformação local no nanotubo interno na presença do lítio na região mais plana do DWNT, em (B). Em (C), vista superior da posição do átomo de lítio na região mais plana e, em (D) vista lateral da posição do átomo de lítio na região mais curva, em cinza os átomos de carbono do nanotubo interno e em amarelo do nanotubo externo.

Em todas as configurações estudadas, a posição do átomo de lítio com relação à parede do DWNT está de acordo com o que já foi avaliado na literatura (UDOM-VECH; KERDCHAROEN; OSOTCHAN, 2005; HUI-JUN, 2012). Este encontra-se adsorvido entre os centros dos hexágonos (tanto das estruturas do nanotubo externo como do interno) quando adsorvido na região mais curva (Figura 6.2(C)) e entre o centro do hexágono da estrutura do nanotubo externo e sobre o átomo de carbono da estrutura do interno (Figura 6.2(D)).

Posteriormente, a fim de avaliar a influência da deformação crescente do DWNT com relação à sua interação com um átomo de lítio, foram realizados cálculos onde este é adsorvido tanto fora como entre as paredes dos nanotubos. Cálculos ab initio de Li adsorvidos tanto em SWNTs *zigzag* como *armchair* mostraram que em ambos os casos os átomos de Li podem ser adsorvidos tanto no interior como no exterior destes (ZHAO et al., 2000). As diferentes configurações estão indicadas na Figura 6.3.

Observa-se que nas configurações $[(5, 5)@(10, 10)]_p(0 - 25)Li_{out}$, a estrutura do DWNT não se altera em função da interação com o lítio, bem como o aumento na curvatura do nanotubo (com a crescente deformação) também não altera de maneira significativa a distância entre o lítio e a parede do DWNT (seu valor médio é de 1,89 Å, o que está de acordo com a ref. (SENAMI et al., 2011)). Para as configurações onde o átomo está entre as paredes, o comportamento de deslocamento do nanotubo interno é observado e a distância do átomo de lítio entre as paredes aumenta de 1,90 para 2,14 Å para a configuração sem deformação $[(5, 5)@(10, 10)]Li_{in}$ até a configuração com a maior deformação considerada $[(5, 5)@(10, 10)]_{p25}Li_{in}$, sem haver deformações na sua estrutura.

A fim de caracterizar o quanto estes sistemas estão interagindo, quantificou-se a energia de adsorção (E_{ads}) entre o átomo de lítio e os DWNTs radialmente deformados. Esta energia consiste, basicamente, na diferença de energia total do sistema em estudo (E_{total}) com a soma das energias do DWNT puro deformado [não deformado] (E_{DWNT}) e n vezes a energia de um átomo de lítio isolado (E_{Li}), onde n é o número de átomos de lítio considerado, como mostra a seguinte equação:

$$E_{ads} = -[E_{total} - E_{DWNT} - n(E_{Li})]/n \quad (6.1)$$

A Tabela 6.1 mostra os valores calculados para a energia de adsorção dos átomos de lítio para cada configuração bem como a transferência de carga para estes sistemas. O sinal negativo indica que a transferência de carga se deu do átomo de lítio para o NTC. Nenhuma configuração apresenta valor significativo de polarização

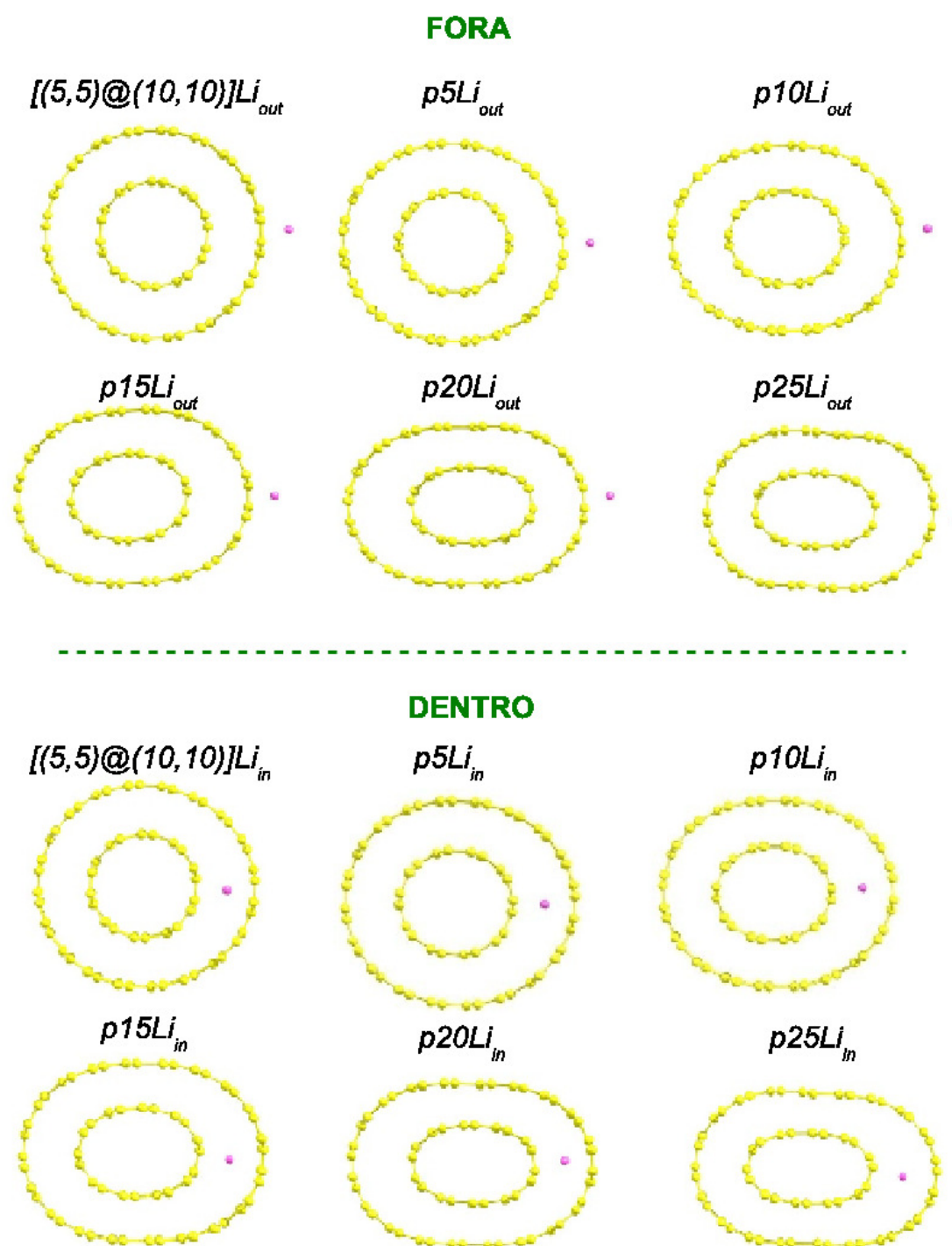


Figura 6.3: Configurações estudadas onde o átomos de lítio encontram-se fora e entre as paredes do nanotubo $[(5,5)@(10,10)]$ sujeito à redução de 0 a 25% em seu diâmetro com uma átomo na região mais curva $[(5,5)@(10,10)]p(0-25)Li_{out}$ e $[(5,5)@(10,10)]p(0-25)Li_{in}$, respectivamente (configurações com nomenclaturas abreviadas; todas se referem ao mesmo tipo de NTC).

de spin. Em todas as configurações, o lítio doa carga para os NTCs, em especial para as configurações onde este encontra-se adsorvido no exterior no nanotubo, onde os

valores para a transferência de carga são maiores.

Tabela 6.1: Energia de adsorção e transferência de carga para os sistemas avaliados.

Configuração	E_{ads}/Li (eV)	Transferência de carga/Li (e)
$[(5, 5)@(10, 10)]Li_{out}$	1,20	-0,87
$[(5, 5)@(10, 10)]Li_{in}$	1,86	-0,34
$[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{curve}$	2,08	-0,50
$[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{flat}$	1,00	-0,47
$[(5, 5)@(10, 10)]p252Li$	1,50	-0,50
$[(5, 5)@(10, 10)]p253Li_{ccf}$	1,56	-0,48
$[(5, 5)@(10, 10)]p253Li_{ffc}$	1,30	-0,52
$[(5, 5)@(10, 10)]p5Li_{out}$	1,22	-0,86
$[(5, 5)@(10, 10)]p10Li_{out}$	1,21	-0,86
$[(5, 5)@(10, 10)]p15Li_{out}$	1,21	-0,84
$[(5, 5)@(10, 10)]p20Li_{out}$	1,20	-0,93
$[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{out}$	1,19	-0,93
$[(5, 5)@(10, 10)]p5Li_{in}$	1,93	-0,36
$[(5, 5)@(10, 10)]p10Li_{in}$	2,02	-0,40
$[(5, 5)@(10, 10)]p15Li_{in}$	2,09	-0,38
$[(5, 5)@(10, 10)]p20Li_{in}$	1,81	-0,41
$[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{in}$	2,08	-0,50

O DWNT não deformado com um átomo de lítio adsorvido entre suas camadas é mais estável do que com o átomo adsorvido em seu exterior por uma diferença de energia igual a $0,66 eV$. Esse comportamento está de acordo com o fato de que nanotubos com mais de uma camada permitem a intercalação/deintercalação de átomos de lítio tanto no seu exterior como no seu interior, ou seja, pode-se fazer uma analogia com a sua maior área superficial capaz de adsorver estes, e por essa razão podem vir a apresentar uma maior capacidade do que o SWNT e o grafite. Por essa razão muitos trabalhos têm sido feito para verificar o desempenho de materiais para o ânodo tendo como base nanotubos de carbono com mais de uma camada (MWNT) para aplicações em BILs (YAN-WEI et al., 2009).

Analisando as configurações onde a concentração de lítio entre as camadas do DWNT deformado foi variada, percebe-se que aquelas onde o lítio está adsorvido nas regiões mais curvas são mais estáveis do que nas regiões mais planas. Em especial, a configuração com apenas um átomo de lítio na região mais curva ($[(5, 5)@(10, 10)]p25Li_{curve}$) apresenta-se como a mais estável deste conjunto de con-

figurações. Nas regiões mais planas, o átomo fica mais “confinado” entre as paredes, de maneira similar ao confinamento entre duas folhas de grafeno (KHANTHA et al., 2004; KUCINSKIS; BAJARS; KLEPERIS, 2013) por isso a deformação induzida na parede do nanotubo interno (Figura 6.2(B)).

Pode-se observar que para o conjunto de configurações onde o nanotubo é sujeito à deformação crescente, aquelas onde o átomo de lítio encontra-se entre suas paredes são energeticamente mais favoráveis do que aquelas com o átomo adsorvido em seu exterior, o que está de acordo com os cálculos *ab initio* de Senani e colaboradores (SENAMI et al., 2011) que investigaram o adsorção de lítio na superfície de um SWNT (12, 0) e observaram que um único átomo no interior do nanotubo apresenta valores para a energia de adsorção maiores em relação àqueles quando no seu exterior.

Neste sentido, o fato do átomo de lítio não estar apenas dentro de um nanotubo de camada única, e sim entre as camadas de um DWNT faz com que estes possam ser mais eficientes na adsorção do lítio. Estudos (SHIMODA et al., 2002; SONG et al., 2011) mostram que os espaços intersticiais de feixes de nanotubos de carbono apresentam uma elevada capacidade no processo de intercalação de átomos de lítio (em função das forças de van der Waals), assim, pode-se fazer uma analogia do comportamento da região intersticial de feixes de NTCs com o espaçamento entre as camadas dos MWNTs. Essas evidências corroboram com a diferença de energia de adsorção externa e entre camadas do lítio encontrada aqui.

Além do mais, NTCs defeituosos apresentam maior eficiência na adsorção e difusão de átomos de lítio (NISHIDATE; HASEGAWA, 2005) do que nanotubos perfeitos. A introdução de defeitos, fragmentação e/ou funcionalização das paredes dos nanotubos através de ataque químico, por exemplo, se mostram como boas alternativas para melhorar a capacidade de armazenamento de energia das BILs. Garau e colaboradores (GARAU et al., 2003) estudaram a influência dos defeitos na difusão de lítio e seus resultados indicam que estes podem entrar em nanotubos através de defeitos topológicos. Justamente neste sentido surge a necessidade de avaliar a in-

fluência da deformação na estrutura do nanotubo no processo de adsorção desses átomos, uma vez que a deformação radial (ou aplicação de pressão na direção radial do NTC) também é uma espécie de defeito na estrutura do nanotubo e como tal, também aumenta sua reatividade. Em especial, o perfil de adsorção de DWNTs deformado mostra esses como promissores candidatos para o desenvolvimento de BILs.

Comparando-se a energia de adsorção do lítio entre suas camadas quando deformado ($[(5,5)@(10,10)]p25Li_{curve}$), vemos que este é $0,19 eV$ mais favorável do que quando não deformado ($[(5,5)@(10,10)]Li_{in}$). Em adição, deve-se levar em consideração essa deformação justamente em função da interação com outros compostos e a pressão que os nanotubos podem sofrer quando compõem o material do ânodo.

Em termos de difusão ou possibilidade dos átomos de lítio se encontrarem no interior dos nanotubos, avalia-se basicamente a sua difusão nas direções axial e radial. Por essa razão criou-se um defeito (vacância) na região mais curva da configuração com maior deformação e avaliou-se o padrão da barreira de energia para que o lítio pudesse ser adsorvido entre suas camadas, como ilustra a Figura 6.4.

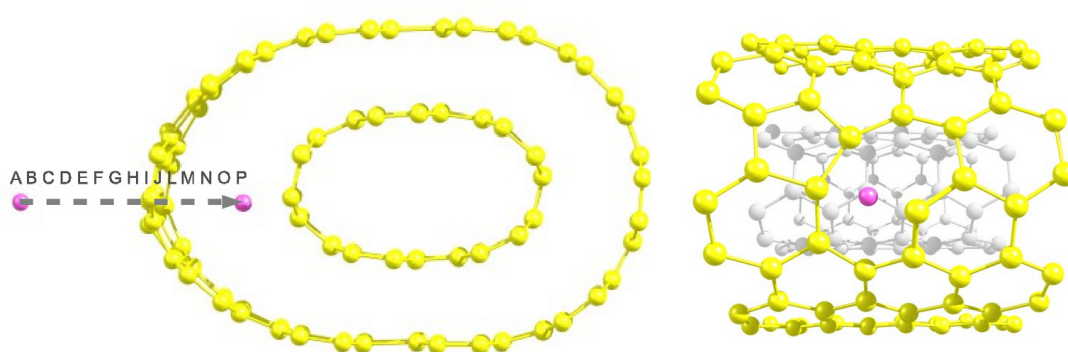


Figura 6.4: Posições avaliadas para a inserção lateral do átomo de Li na região mais curva do DWNT deformado com uma vacância. À esquerda, vista frontal e à direita, vista lateral da vacância.

A energia de adsorção de um átomo de lítio foi calculada em 15 posições diferentes para o nanotubo $[(5,5)@(10,10)]p25$ com uma vacância na região mais curva a partir do ponto A até P da Figura 6.4, fora e entre as paredes do nanotubo. Es-

tes valores estão representados na Figura 6.5 onde pode-se observar a barreira de energia referente à entrada do átomo de Li no nanotubo através da vacância. O valor encontrado para esta barreira é igual a $7,16 \text{ eV}$ e está de acordo com o encontrado por Nishidate e Hasegawa (NISHIDATE; HASEGAWA, 2005) que avaliaram a barreira de energia para o caso de mais de uma vacância (formando defeitos com anéis de sete a nove átomos de carbono). No presente estudo, a vacância está localizada na região mais curva do nanotubo e, por esta razão, a área resultante da ausência de um átomo de carbono é menor do que aquela em um nanotubo sem deformações, assim o valor encontrado para a barreira de energia para o $SWNT [(5,5)@(10,10)]p25Li_{curve}$ é próxima daquela para um $SWNT (5,5)$ com duas vacâncias, formando-se assim um heptágono assim como no trabalho de Meunier e colaboradores (MEUNIER et al., 2002).

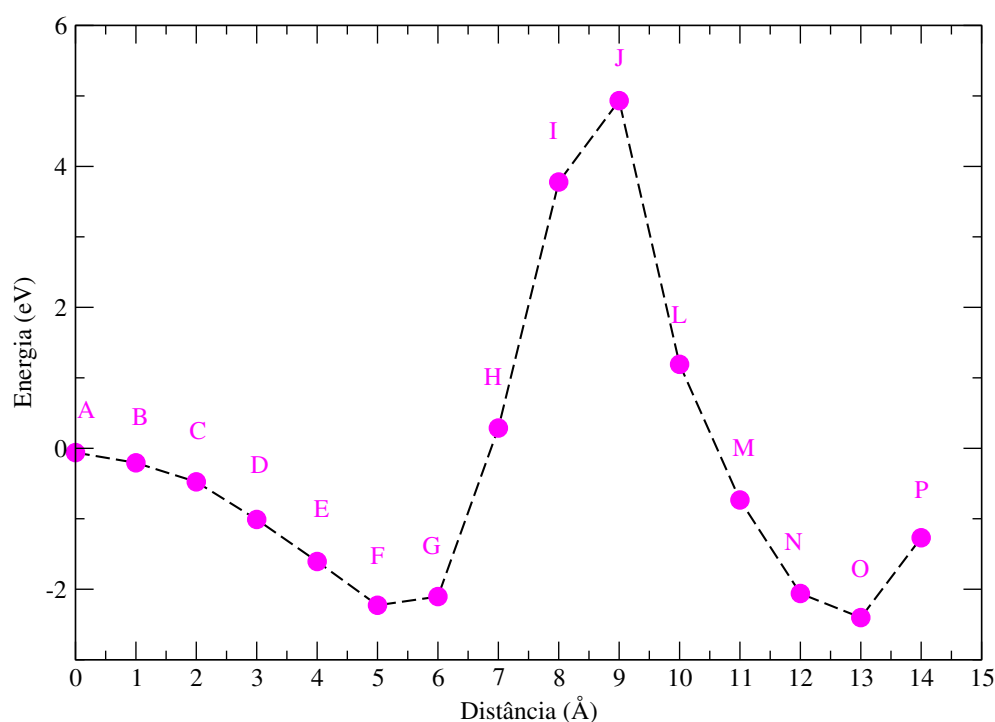


Figura 6.5: Barreira de energia para a inserção de um átomo de Li na região mais curva de um $DWNT$ deformado com uma vacância.

Nesta avaliação, foram encontradas as distâncias de equilíbrio para o átomo de lítio fora e entre as paredes do nanotubo. Fora, a distância calculada é igual a $2,20 \text{ Å}$, que é $0,31 \text{ Å}$ maior do que a distância encontrada para o caso do nanotubo sem a vacância na configuração $SWNT [(5,5)@(10,10)]p25Li_{out}$. Entre as camadas do

nanotubo, foi encontrada a distância de 2,64 Å, que é 0,50 Å maior que a distância na configuração *SWNT* [(5,5)@(10,10)]*p25Li_{in}*. Estas diferenças se devem à ausência de um átomo de carbono na parede do nanotubo e também às distorções devido ao acomodamento dos átomos de carbono na região da vacância.

6.2.2 Propriedades Eletrônicas

Observando as estruturas de bandas de todas as configurações analisadas nas Figuras 6.6 e 6.7, vemos que um padrão é presente. Os dois pontos de cruzamento das bandas características do DWNT se mantêm, contudo ocorre um aumento na energia de Fermi, que se dá em função da transferência de carga a partir do lítio para o NTC, quanto maior a concentração de lítio entre suas paredes, maior a transferência de carga (como mostra a Tabela 6.1). Estes valores tornam estes sistemas bons candidatos ao uso em baterias, uma vez que é a transferência de carga do lítio para a estrutura de carbono que determina a eficiência da bateria.

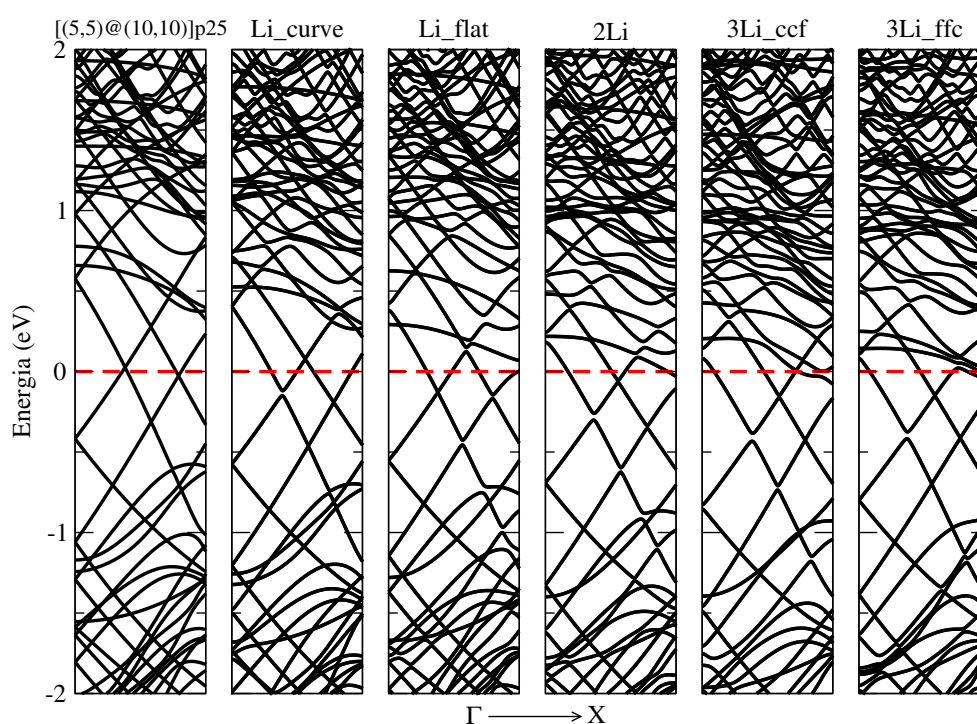


Figura 6.6: Estrutura de bandas do DWNT deformado puro, com um Li na região mais curva, na região mais plana, dois átomos de Li e três átomos de Li nas regiões *ccf* e *ffc*.

Na Figura 6.7, as bandas de energia apresentam no ponto Γ , uma redução na diferença de energia entre o VBM e o CBM à medida que a deformação aumenta. Novamente, esta diminuição se deve à interação entre as paredes do DWNT, a qual aumenta com a sua deformação.

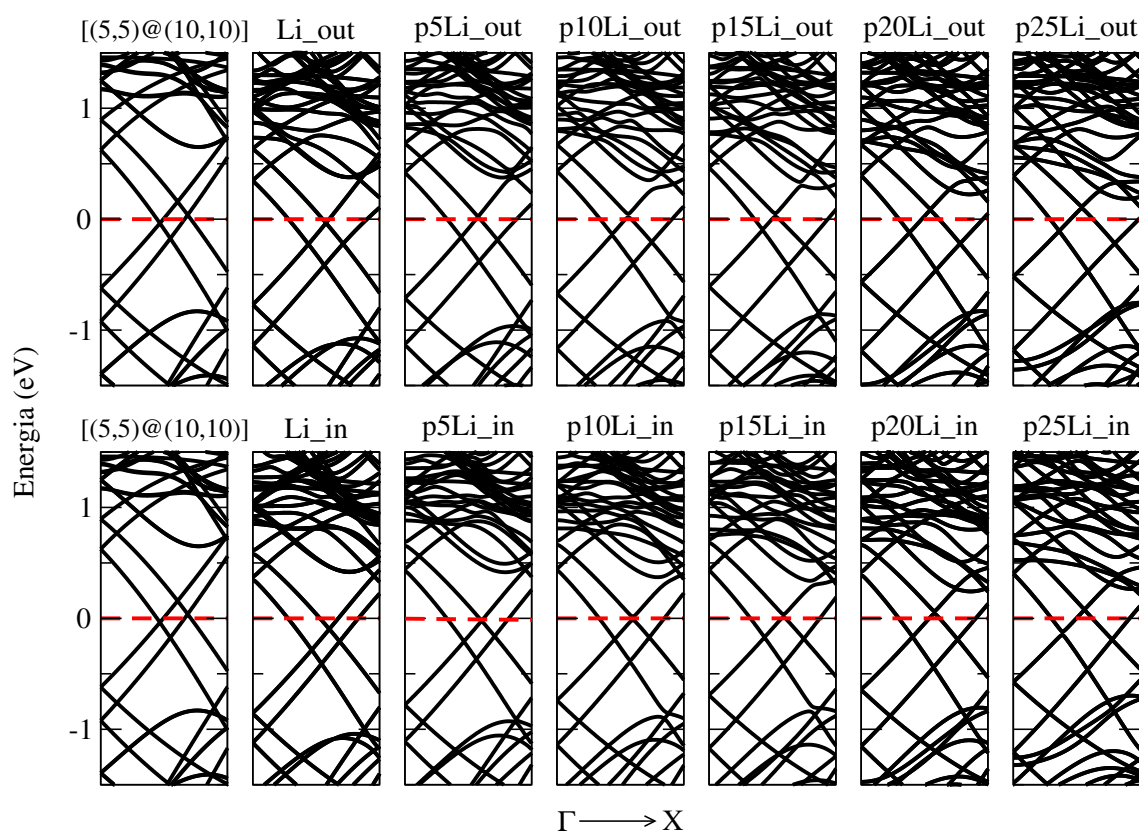


Figura 6.7: Acima: estrutura de bandas para os DWNTs [(5, 5)@(10, 10)] puro sem deformação, com um Li adsorvido externamente e com a crescente deformação e um Li adsorvido externamente. Abaixo: estrutura de bandas para os DWNTs [(5, 5)@(10, 10)] puro sem deformação, com um Li adsorvido entre as paredes e com a crescente deformação e um Li adsorvido entre as paredes.

Observa-se que na estrutura de bandas para os DWNTs [(5, 5)@(10, 10)] puro sem/com deformação, com um Li adsorvido externamente/internamente, o nível de Fermi desloca-se para cima, no sentido em que ocorre uma transferência de carga do Li para o nanotubo, contudo à medida em que a deformação aumenta, não é observado um maior deslocamento no nível de Fermi, como mostra a Figura 6.8, ou seja, a carga transferida não é necessariamente afetada pela crescente deformação.

Assim, os cálculos realizados para a avaliação da adsorção de átomos de lítio em NTCs deformados mostram novamente o efeito sinérgico destes dois meios de funcionalização. DWNTs radialmente deformados apresentam maior capacidade

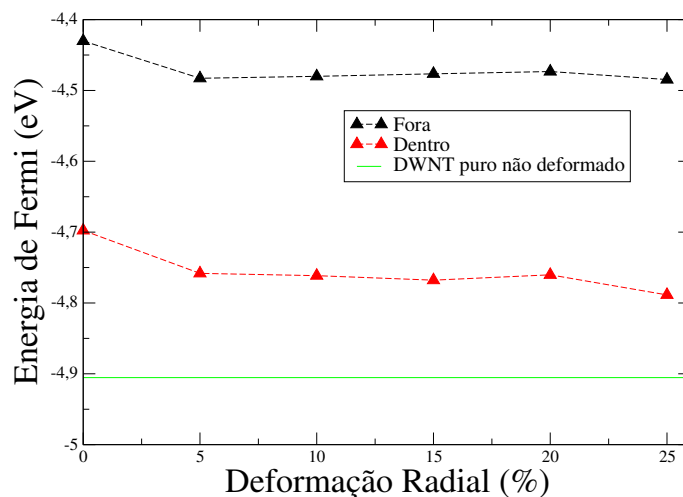


Figura 6.8: Valores para a energia de Fermi das configurações do *DWNT* [(5, 5)@(10, 10)] puro sem/com deformação, com um Li adsorvido externamente/internamente.

de adsorção de átomos de lítio (com relação a NTCs não deformados) e a deformação de sua estrutura é refletida diretamente nos valores para a energia de adsorção. Estas observações contribuem para a melhor compreensão do processo de interação entre nanotubos de carbono e átomos de lítio, favorecendo sua aplicação/desenvolvimento de dispositivos mais eficientes.

7 CONCLUSÕES

Diferentes processos de funcionalização de nanotubos de carbono são a estratégia mais promissora para superar algumas dificuldades com relação às suas aplicações e as simulações computacionais (juntamente com as observações experimentais) mostram-se uma ferramenta imprescindível para o entendimento das modificações nas propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais de nanotubos de carbono funcionalizados. Assim, o objetivo desta tese foi investigar o comportamento de nanotubos de carbono de uma ou múltiplas camadas funcionalizados tanto através da deformação estrutural como da adsorção química e física de átomos e moléculas, via cálculos de primeiros princípios.

Primeiramente, no contexto de funcionalizações químicas, observou-se que a interação do grupo COOH com um nanotubo com caráter semicondutor é caracterizada por ligações covalentes com hibridização do tipo sp^3 . E, em função desta forte interação, sistemas carboxilados podem ligar-se facilmente a outras moléculas, lhes atribuindo inúmeras aplicações. Em termos de concentração e posição dos grupos COOH, tem-se que efeitos de sub-rede mostram-se importantes com relação a mudanças nas propriedades eletrônicas destes sistemas e, em especial, a concentração da carboxilação é capaz de modular o caráter eletrônico destes, de semicondutor para metálico. A avaliação deste comportamento traz um entendimento adicional das propriedades físicas dos nanotubos carboxilados e abre novas perspectivas para o desenvolvimento e aplicação destes em diferentes dispositivos.

Em seguida, as mudanças no comportamento dos nanotubos através de deformações foram exploradas no sentido de modelar a pressão exercida por uma ponteira de AFM, por exemplo. O limite de deformação na direção radial de nanotubos com uma, duas e três camadas foi determinado, estando todas dentro do regime elástico. Nanotubos de uma única camada com maiores diâmetros apresentam menores valores para a constante elástica. Com relação àqueles com mais de uma camada,

valores intermediários foram encontrados para esta constante, sendo determinados principalmente pelo nanotubo mais externo. Não havendo colapso em sua estrutura, o caráter eletrônico dos nanotubos estudados não muda, contudo sua estrutura de bandas reflete a maior interação entre suas paredes em função da crescente deformação e as mudanças na interação entre os orbitais π e σ nas regiões mais curvas. Além do mais, juntamente com o estiramento das ligações químicas, as mudanças estruturais nos nanotubos deformados é refletida nas frequências vibracionais calculadas, as quais diminuem em função do aumento da pressão aplicada. Estas observações são importantes para o entendimento das propriedades de sistemas contendo nanotubos deformados e experimentos que possam avaliar a sua presença e funcionalidade no desenvolvimento/melhoramento de dispositivos e novas tecnologias.


Na sequência, os efeitos sinérgicos da funcionalização química e através da deformação estrutural de NTCs foram apresentados. Nanotubos deformados mostraram-se mais reativos em suas regiões mais curvas e, por consequência, a funcionalização através do grupo COOH nesta região é facilitada com relação às regiões mais planas. O processo de funcionalização externa é mais favorável que a funcionalização interna, sendo que internamente a ligação nas regiões mais planas é energeticamente mais favorável que nas regiões mais curvas, o que reflete o confinamento do grupo funcional dentro do nanotubo.

Por fim, realizou-se o estudo da funcionalização física de nanotubos radialmente deformados com átomos de lítio bem como da barreira de energia para a inserção destes, inserção esta que é favorecida pela presença de vacância. A adsorção destes átomos mostrou-se aumentada quando a estrutura do nanotubo é deformada. Neste sentido, o fato do átomo de lítio não estar apenas dentro ou fora de um nanotubo de camada única, mas também entre as camadas de um DWNT faz com que estes possam ser mais eficientes na adsorção do lítio, aumentando seu potencial de aplicação em baterias.

Apêndice

Publicações em Periódicos


Chemical Physics 428 (2014) 117–120



Contents lists available at [ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Chemical Physics

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



Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation

Ivi Valentini Lara^a, Ivana Zanella^b, Solange Binotto Fagan^{b,*}

^aPós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, 97105-900 Santa Maria, RS, Brazil
^bÁrea de Ciências Tecnológicas, Centro Universitário Franciscano, 97010-032 Santa Maria, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 13 September 2013
 In final form 6 November 2013
 Available online 20 November 2013

Keywords:
 Carbon nanotubes
 Carboxyl group
 Functionalization
 Pressure
 Radial deformation

ABSTRACT

The dependence of the structural and the electronic properties of functionalized (5, 5) single-walled carbon nanotubes (SWNT) were investigated through *ab initio* density functional simulations when the carboxyl group is bonded on the flatter or curved regions. Radial deformations result in diameter decrease of up to 20 per cent of the original size, which was the limit reduction that maintains the SWNT functionalized structure. Changes on the electronic structure were observed due to the symmetry break of the SWNT caused by both the carboxyl group and the C–C bond distortions resulted by the radial deformation. It is observed that the functionalization process is specially favored by the sp^3 hybridization induced on the more curved region of the deformed SWNT.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

PCCP



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#)



Cite this: DOI: 10.1039/c4cp02225d

Influence of concentration and position of carboxyl groups on the electronic properties of single-walled carbon nanotubes

Ivi Valentini Lara,^a Ivana Zanella,^b Antonio Gomes de Souza Filho^c and Solange Binotto Fagan^{a,b*}

The effects of attaching COOH groups at different sites and in various concentrations on electronic and structural properties of (8,0) single-walled carbon nanotubes (SWNT) were investigated using *ab initio* calculations. The binding energies and the charge transfers between the COOH functional groups and the tube were calculated for several configurations and a novel feature in the electronic structure of these groups was observed. The electronic character of these systems can be modulated by playing with the concentration and the position of the carboxyl groups bonded on the tube wall. The carboxyl groups bound to different carbon atom sub-lattices are more hybridized than those bound in the same one. These results suggested that SWNT–COOH systems are a playground for engineering electronic properties through a proper chemical functionalization which exploit both the attachment site and concentration of functional groups.

Received 21st May 2014
 Accepted 28th August 2014

DOI: 10.1039/c4cp02225d

www.rsc.org/pccp

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A. L.; BARROS, E. B.; CAPAZ, R. B.; SOUZA FILHO, A. G.; FREIRE, P. T. C.; FILHO, J. M.; MACHON, D.; CAILLIER, C.; KIM, Y. A.; MURAMATSU, H.; ENDO, M.; SAN-MIGUEL, A. Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: Chemical and mechanical screening effects. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 5378, 2011.

ARAUJO, P. T.; MACIEL, I. O.; PESCE, P. B. C.; PIMENTA, M. A.; DOORN, S. K.; QIAN, H.; HARTSCHUH, A.; STEINER, M.; GRIGORIAN, L.; HATA, K.; JORIO, A. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 77, p. 2414031, 2008.

ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; MARTIN, R. M.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. **SIESTA 1.3**. <http://www.uam.es/siesta>, 2003.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. First. United States of America: Cornell University, 1976.

BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R.; SCHLUTER, M. Pseudopotentials that work: From h to pu. **Physical Review B**, v. 26, p. 4199, 1982.

BARBOZA, A. P. M.; GOMES, A. P.; ARCHANJO, B. S.; JORIO, A.; FRLAUTO, A. S.; MAZZONI, M. S. C.; CHACHAM, H.; NEVES, B. R. A. Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall carbon nanotube probed by electric force microscopy. **Physical Review Letters**.

BATRA, R. C.; SEARS, A. Continuum models of multi-walled carbon nanotubes. **International Journal os Solids and Structures**, v. 58, p. R16001, 2007.

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; HEER, W. A. de. Carbon nanotubes – the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787, 2002.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098, 1988.

BERGMANN, C. P.; ANDRADE, M. J. de. **Nanostructured Materials for Engineering Applications**. [S.l.]: Springer, 2011.

BETHUNE, D. S.; KIANG, C. H.; DEVRIES, M. S.; GORMAN, G.; SAVOY, R.; VASQUEZ, J.; BEYERS, R. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605, 1993.

BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. On the quantum theory of molecules. **Annalen der Physik Leipzig**, v. 84, p. 457, 1927.

CAPAZ, R. B.; CHACHAM, H. Nanotubos e a nova era do carbono. **Ciência Hoje**, v. 33, n. 198, 2003.

CAREY, F. A. **Organic Chemistry**. Fourth edition. [S.l.]: McGraw-Hill Higher Education, 2000.

CASOLO, S.; LOVVIK, O. M.; MARTINAZZO, R.; TANTARDINI, G. F. Understanding adsorption of hydrogen atoms on graphene. **Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 054704, 2009.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566, 1980.

CERQUEIRA, T. F. T.; BOTTI, S.; SAN-MIGUEL, A.; MARQUES, M. A. L. Density-functional tight-binding study of the collapse of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. **Carbon**, v. 69, p. 355, 2014.

CHIU, P. W.; DUESBERG, G. S.; DETTLAFF-WEGLIKOWSKA, U.; ROTH, S. Interconnection of single-walled carbon nanotubes by chemical functionalization. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 3811, 2002.

CORNWELL, C. F.; WELCH, C. R. Very-high-strength (60-gpa) carbon nanotube fiber design based on molecular dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, p. 204708, 2011.

CRONIN, S. B.; SWAN, A. K.; UNLU, M. S.; GOLDBERG, B. B.; DRESSELHAUS, M. S.; TINKHAM, M. Measuring the uniaxial strain of individual single-wall carbon nanotubes: Resonance raman spectra of atomic-force-microscope modified single-wall nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 93, p. 167401, 2004.

_____. Resonant raman spectroscopy of individual metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes under uniaxial strain. **Physical Review B**, p. 035425, 2005.

DAI, L.; CHANG, D. W.; BAEK, J.-B.; LU, W. Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage. **Small**, v. 8, p. 1130, 2012.

DELGADO, J. L.; HERRANZ, M. A.; MARTÍN, N. The nano-forms of carbon. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 1417, 2008.

DINIZ, E. M.; NUNES, R. W.; CHACHAM, H.; MAZZONI, M. S. C. Bistability, softening, and quenching of magnetic moments in ni-filled carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 81, p. 153413, 2010.

DINIZ, G. S.; FANYAO, Q.; DANTAS, N. O. Estudo das propriedades eletrônicas de sistemas nanoestruturados através do método dos elementos finitos (mef). **Revista Eletrônica UFU**, v. 2, p. 1, 2005.

DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas-fermi atom. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, p. 376, 1930.

DONG, K. Y.; CHOI, J.; LEE, Y. D.; KANG, B. H.; YU, Y. Y.; CHOI, H. H.; JU, B. K. Detection of a co and nh₃ gas mixture using carboxylic acid-functionalized single-walled carbon nanotubes. **Nanoscale Research Letters**, v. 4, p. 8, 2013.

DOUDOU, B. B.; CHEN, J.; VIVET, A.; POILANE, C.; MHAMED, A. Size-dependent properties of amino-functionalized single walled carbon nanotubes. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 967, p. 231, 2011.

DOUDOU, B. B.; CHEN, J.; VIVET, A.; POILANE, C. Ab initio study of the size-dependent effect on the covalent functionalization of single walled carbon nanotubes with hydroxyl, amine and carboxyl groups. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 12, p. 8635, 2012.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Springer, 2000.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; SAITO, R. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 40, p. 2043, 2002.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47, 2005.

FAGAN, S. B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono: Uma Abordagem de Primeiros Princípios**. 2003. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

FAGAN, S. B.; SANTOS, E. J. G.; SOUZA FILHO, A. G.; FILHO, J. M.; FAZZIO, A. Ab initio study of 2,3,7,8-tetrachlorinated dibenzo-p-dioxin adsorption on single wall carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 437, n. 79, 2007.

FEDRIGO, I. P. S.; BRUNE, H.; KLINKE, C.; CHEN, M.; RIEDO, E. Radial elasticity of multiwalled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 94, p. 175502, 2005.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dellatome. **Accademia Nazionale dei Lincei**, v. 6, p. 602, 1927.

GARAU, C.; FRONTERA, A.; QUINONERO, D.; COSTA, A.; BALLESTER, P.; DEYA, P. M. Lithium diffusion in single-walled carbon nanotubes: a theoretical study. **Chemical Physics Letters**, v. 374, p. 548, 2003.

GARCIA-LASTRA, J. M.; THYGESEN, K. S.; STRANGE, M.; RUBIO, A. Conductance of sidewall-functionalized carbon nanotubes: Universal dependence on adsorption sites. **Physical Review Letters**, v. 101, p. 236806, 2008.

GIRÃO, E. C. **Adsorção de Trihalometanos em Nanotubos de Carbono**. February 2008. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Ceará, February 2008.

GIUSCA, C. E.; TISON, Y.; SILVA, S. R. P. Atomic and electronic structure in collapsed carbon nanotubes evidenced by scanning tunneling microscopy. **Physical Review B**, v. 76, p. 035429, 2007.

GULSEREN, O.; YILDIRIM, T.; CIRACI, S.; KILIC, C. Reversible band-gap engineering in carbon nanotubes by radial deformation. **Physical Review B**, v. 65, p. 1554101, 2002.

HANIFF, M. A. S. M.; LEE, H. W.; BIEN, D. C. S.; TEH, A. S.; AZID, I. A. Highly sensitive integrated pressure sensor with horizontally oriented carbon nanotube network. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, p. 49, 2014.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864, 1964.

HUI-JUN, L. Li intercalation in 4 Å carbon nanotubes and related structures. **Progress in Physics**, v. 32, p. 165, 2012.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603, 1993.

JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SWAN, A. K.; UNLU, M. S.; BGOLDBERG, B.; LIEBER, C. M.; SAITO, R. G-band resonant raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 65, p. 155412, 2002.

KASKHEDIKAR, N. A.; MAIER, J. Lithium storage in carbon nanostructures. **Advanced Materials**, v. 21, p. 2664, 2009.

KATAURA, H.; KUMAZAWA, Y.; MANIWA, Y.; UMEZU, I.; SUZUKI, S.; OHTSUKA, Y.; ACHIBA, Y. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 103, p. 2555, 1999.

KAWASAKI, S.; HARA, T.; IWAI, Y.; SUZUKI, Y. Metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes as the anode material of li ion secondary battery. **Materials Letters**, v. 62, p. 2917, 2008.

KAXIRAS, E. **Atomic and Electronic Structure of Solids**. First. New York: Cambridge University Press, 2003.

KERKER, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 13, p. L189, 1980.

KHANTHA, M.; CORDERO, N. A.; MOLINA, L. M.; ALONSO, J. A.; GIRIFALCO, L. A. Interaction of lithium with graphene: An ab initio study. **Physical Review B**, v. 70, p. 125422, 2004.

KIM, C.-J. P. Y.-H.; CHANG, K. J. Band-gap modification by radial deformation in carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 60, n. 15, p. 10656, 1999.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. M. Efficacious form for model pseudopotentials. **Physical Review Letters**, v. 48, p. 1425, 1982.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlations effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133, 1965.

KOSTARELOS, K.; BIANCO, A.; PRATO, M. Promises, facts and challenges for carbon nanotubes in imaging and therapeutics. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 627, 2009.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

KUCINSKIS, G.; BAJARS, G.; KLEPERIS, J. Graphene in lithium ion battery cathode materials: A review. **Journal of Power Sources**, v. 240, p. 66, 2013.

KUZMANY, H.; KUKOVECZ, A.; SIMON, F.; HOLZWEBER, M.; KRANBERGER, C.; PICHLER, T. Functionalization of carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 141, p. 113, 2004.

KWON, Y.-K.; TOMANEK, D. Electronic and structural properties of multiwall carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 58, p. R16001, 1998.

LANZILLO, N. A.; KHARCHE, N.; NAYAK, S. K. Substrate-induced band gap renormalization in semiconducting carbon nanotubes. **Scientific Reports**, v. 4, p. 3609, 2014.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785, 1988.

LINDEN, D.; REDDY, T. B. **Handbook of Batteries**. Third edition. [S.l.]: McGraw-Hill, 1995.

LIU, X.; HURT, R. H.; KANE, A. B. Biodurability of single-walled carbon nanotubes depends on surface functionalization. **Carbon**, v. 48, p. 1961, 2010.

LIU, Y.; YUKAWA, H.; MORINAGA, M. First-principles study on lithium absorption in carbon nanotubes. **Computational Materials Science**, v. 30, p. 50, 2004.

LIU, Z.; ZHANGA, J.; GAO, B. Raman spectroscopy of strained single-walled carbon nanotubes. **Chemical Communications**, p. 6902, 2009.

LONG, D. A. **The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules**. First. England: John Wiley & Sons, LTD, 2002.

LU, J.-Q.; WU, J.; DUAN, W.; ZHU, F. L. B.-F.; GU1, B.-L. Metal-to-semiconductor transition in squashed armchair carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 15, p. 156601, 2003.

MATSUDA, Y.; TAHIR-KHELI, J.; III, W. A. G. Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes. **Journal of Physiscal Chemistry Letters**, v. 1, p. 2946, 2010.

MCAFEE, J. L.; POIRIER, B. Quantum dynamics of hydrogen interacting with single-walled carbon nanotubes. **Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 064701, 2009.

_____. Quantum dynamics of hydrogen interacting with single-walled carbon nanotubes: multiple h-atom adsorbates. **Journal of Chemical Physics**, v. 134, p. 074308, 2011.

MEHREZ, H.; SVIZHENKO, A.; ANANTRAM, M. P. Analysis of band-gap formation in squashed armchair carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 71, p. 155421, 2005.

MEHREZ, H.; SVIZHENKO, A.; ANANTRAM, M. P.; ELSTNER, M.; FRAUENHEIM, T. Analysis of band-gap formation in squashed armchair carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 71, p. 155421, 2005.

MENEZES, V. M. de. **Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas B3 e C: um estudo de primeiros princípios**. 2008. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

MEUNIER, V.; KEPHART, J.; ROLAND, C.; BERNHOLC, J. Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 075506, 2002.

MILOWSKA, K. Z.; MAJEWSKI, J. A. Functionalization of carbon nanotubes with -ch(n), -nh(n) fragments, -cooh and -oh groups. **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, p. 194704, 2013.

MINARY-JOLANDAN, M.; YU, M. Reversible radial deformation up to the complete flattening of carbon nanotubes in nanoindentation. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 073516, 2008.

MINTMIRE, J. W.; WHITE, C. T. Universal density of states for carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 12, p. 2506, 1998.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. On special points for brillouin zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188, 1976.

NAIR, A. K.; QINA, Z.; BUEHLERA, M. J. Cooperative deformation of carboxyl groups in functionalized carbon nanotubes. **International Journal of Solids and Structures**, v. 49, p. 2418, 2012.

NISHIDATE, K.; HASEGAWA, M. Energetics of lithium ion adsorption on defective carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 71, p. 245418, 2005.

NOUARA, A.; WU, Q.; LI, Y.; TANG, M.; WANG, H.; ZHAOD, Y.; WANG, D. Carboxylic acid functionalization prevents the translocation of multi-walled carbon nanotubes at predicted environmentally relevant concentrations into targeted organs of nematode *caenorhabditis elegans*. **Nanoscale**, v. 5, p. 6088, 2013.

OUYANG, M.; HUANG, J.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. Energy gaps in metallic single-walled carbon nanotubes. **Science**, v. 292, p. 702, 2001.

PASTRANA-MARTINEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e grafeno: Os primos mais jovens na familia do carbono. **Quimica**.

PERDEW, J.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 13244, 1992.

PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048, 1981.

PISCANE, S.; LAZZERI, M.; ROBERTSON, J.; FERRARI, A. C.; MAURI, F. Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, peierls distortions, and dynamic effects. **Physical Review B**, v. 75, p. 035427, 2007.

POOLE, C. P.; OWENS, F. J. **Introduction to Nanotechnology**. First. [S.l.]: Wiley Inter-Science, 2003.

PULLEN, A.; ZHAO, G. L.; BAGAYOKO, D.; YANG, L. Structural, elastic, and electronic properties of deformed carbon nanotubes under uniaxial strain. **Physical Review B**, v. 71, p. 205410, 2005.

RADUSHKEVICH, L.; LUKYANOVICH, V. O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. **Journal of Physical Chemistry of Russia**, v. 26, p. 88, 1952.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501, 1928.

SAIDI, W. A. Functionalization of single-wall zigzag carbon nanotubes by carboxyl groups: Clustering effect. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 9864, 2013.

SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. [S.l.]: Imperial College Press, 1998.

SAN-MIGUEL, A. Nanomaterials under high-pressure. **Chemical Society Reviews**, v. 35, p. 876, 2006.

SANCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M.; RUBIO, A.; ORDEJON, P. Ab-initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 59, p. 12678, 1999.

SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. **Physical Review B**, v. 40, p. 3979, 1989.

SANTOS, E. J. G.; SANCHEZ-PORTAL, D.; AYUELA, A. Magnetism of covalently functionalized carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 99, p. 062503, 2011.

SENAMI, M.; IKEDA, Y.; FUKUSHIMA, A.; TACHIBANA, A. Theoretical study of adsorption of lithium atom on carbon nanotube. **AIP Advances**, v. 1, p. 042106, 2011.

SHIMA, H. Buckling of carbon nanotubes: A state of the art review. **Materials**, v. 5, p. 47, 2012.

SHIMODA, H.; GAO, B.; TANG, X. P.; KLEINHAMMES, A.; FLEMING, L.; WU, Y.; ZHOU, O. Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes: Storage capacity and electronic properties. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 015502, 2002.

SHTOGUN, Y. V.; WOODS, L. M. Electronic and magnetic properties of deformed and defective single wall carbon nanotubes. **Carbon**, v. 47, p. 3252, 2009.

SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCIA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJON, P.; SANCHEZ-PORTAL, D. The siesta method for ab initio order-n materials simulation. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 2745, 2002.

SONG, B.; YANG, J.; ZHAO, J.; FANG, H. Intercalation and diffusion of lithium ions in a carbon nanotube bundle by ab initio molecular dynamics simulations. **Energy and Environmental Science**, v. 4, p. 1379, 2011.

SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695, 2007.

SOUZA FILHO, A. G. d. Nanotubos de carbono fundamentos e aplicações. In: 57 REUNIÃO ANUAL DA SBPC. [S.I.], 2005. [Http://www.fisica.ufc.br/agsf](http://www.fisica.ufc.br/agsf).

SPATARU, C. D.; ISMAIL-BEIGI, S.; BENEDICT, L. X.; LOUIE, S. G. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 92, p. 077402, 2004.

SUN, Y.-P.; FU, K.; LIN, Y.; HUANG, W. Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096, 2002.

TAKEI, K.; YU, Z.; ZHENG, M.; OTA, H.; TAKAHASHI, T.; JAVEY, A. Highly sensitive electronic whiskers based on patterned carbon nanotube and silver nanoparticle composite films. **PNAS**, v. 111, n. 5, p. 1703, 2014.

TERRONES, M.; BOTELLO-MENDEZ, A. R.; CAMPOS-DELGADO, J.; LOPEZ-URIAS, F.; VEGA-CANTU, Y. I.; RODRIGUEZ-MACIAS, F. J.; ELIAS, A. L.; MUNOZ-SANDOVAL, E.; CANO-MARQUEZ, A. G.; CHARLIER, J.-C.; TERRONES, H. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, p. 351, 2010.

THIRUNAVUKKURASU, K.; HENNRICH, F.; KAMARAS, K.; KUNTSCHER, C. A. Infrared spectroscopic studies on unoriented single-walled carbon nanotube films under hydrostatic pressure. **Physical Review B**, v. 81, p. 045424, 2010.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542, 1927.

TOURNUS, F.; LATIL, S.; HEGGIE, M. I.; CHARLIER, J. C. π -stacking interaction between carbon nanotubes and organic molecules. **Carbon**, v. 48, p. 1961, 2010.

TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Physical Review B**, v. 43, p. 1993, 1991.

UDOMVECH, A.; KERDCHAROEN, T.; OSOTCHAN, T. First principles study of li and li⁺ adsorbed on carbon nanotube: Variation of tubule diameter and length. **Chemical Physics Letters**, v. 406, p. 161, 2005.

VEIGA, R. G. A.; TOMANEK, D. **Electronic Band Structure of Carbon Nanotubes**. 2007. Internet. [Http://k.1asphost.com/tubeasp/tubeASP.asp](http://k.1asphost.com/tubeasp/tubeASP.asp).

VELOSO, M. V.; SOUZA FILHO, A. G.; FILHO, J. M.; FAGAN, S. B.; MOTA, R. Ab initio study of covalently functionalized carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 430, p. 71, 2006.

YAN-WEI, W.; HUI-JUN, L.; LU, P.; XIAO-JIAN, T.; JING, S. First-principles study of li doping in a double-wall carbon nanotube. **China Physical Letters**, v. 26, p. 087102, 2009.

YANG, X.; WU, G.; DONG, J. Structural and vibrational properties of deformed carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 4, p. 280, 2009.

YANO, T. aki; INOUE, Y.; KAWATA, S. Nanoscale uniaxial pressure effect of a carbon nanotube bundle on tip-enhanced near-field raman spectra. **Nanoletters**, v. 6, n. 6, p. 1269, 2006.

YAO, M.; WANG, Z.; LIU, B.; ZOU, Y.; YU, S.; LIN, W.; HOU, Y.; PAN, S.; JIN, M.; ZOU, B.; CUI, T.; ZOU, G.; SUNDQVIST, B. Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure. **Physical Review B**, v. 78, p. 205411, 2008.

ZANELLA, I.; GUERRINI, S.; FAGAN, S. B.; FILHO, J. M.; SOUZA FILHO, A. G. Chemical doping-induced gap opening and spin polarization in graphene. **Physical Review B**, v. 77, p. 073404, 2008.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Quimica Nova**, v. 36, p. 1533, 2013.

ZHANG, W.; SPPRAFKE, J. K.; MA, M.; TSUI, E. Y.; SYDLIK, S. A.; RUTLEDGE, G. C.; SWAGER, T. M. Modular functionalization of carbon nanotubes and fullerenes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 24, p. 8446, 2009.

ZHANG, Y. Y.; WANG, C. M.; XIANG, Y. Bending behavior of double-walled carbon nanotubes with sp³ interwall bonds. **Journal of Applied Physics**, v. 109, p. 083516, 2011.

ZHANG, Z.-B. **Carbon Nanotube Electronics**. April 2009. Royal Institute of Technology, KTH.

ZHAO, J.; BULDUM, A.; HAN, J.; LU, J. P. First principles study of li intercalated carbon nanotube ropes. **Physical Review Letters**, v. 85, p. 1706, 2000.

ZHAO, J.; HYOUNGKIPARK; HAN, J.; LU, J. P. Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 14, p. 4227, 2004.

ZHAO, M.; XIA, Y.; LIU, X.; TAN, Z.; HUANG, B.; LI, F.; JI, Y.; SONG, C. Curvature-induced condensation of lithium confined inside single-walled carbon nanotubes: First-principles calculations. **Physics Letters A**, v. 340, p. 434, 2005.

ZHENG, M.; ZOU, L.; WANG, H.; PARK, C.; KE, C. Engineering radial deformations in single-walled carbon and boron nitride nanotubes using ultrathin nanomembranes. **ACS NANO**, v. 2, p. 1814, 2012.

ZHU, Z.; SONG, W.; BURUGAPALLI, K.; MOUSSY, F.; LI, Y. L.; ZHONG, X. H. Nano-yarn carbon nanotube fiber based enzymatic glucose biosensor. **Nanotechnology**, v. 21, p. 165501, 2010.

ZUNGER, A.; COHEN, M. L. First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms. **Physical Review B**, v. 18, p. 5449, 1978.