

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

THIAGO AUGUSTO DE SOUZA

**MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS  
NANOTUBOS  $B_xC_yN_z$  ATRAVÉS DA DOPAGEM COM  
ÁTOMOS DE CARBONO: PROPOSTA DO USO COMO  
SENSOR DE HF**

Itajubá

2017

**THIAGO AUGUSTO DE SOUZA**

**MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS  
NANOTUBOS  $B_xC_yN_z$  ATRAVÉS DA DOPAGEM COM  
ÁTOMOS DE CARBONO: PROPOSTA DO USO COMO  
SENSOR DE HF**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, da Universidade Federal de Itajubá, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências de Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Não-metals

Orientador: Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo

Co-orientador: Ana Cláudia Monteiro Carvalho

Itajubá

2017

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, meu pai Jair Ernesto, minha mãe Ana Maria, meu irmão Luiz Gustavo e a minha companheira Luciana, por todo o apoio nos momentos de dificuldade e por entenderem a minha ausência nos anos dedicados ao doutorado. Em especial aos meus pais que forneceram todas as condições para que eu pudesse dedicar aos meus estudos.

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mirian de Lourdes Noronha Motta Melo, por me receber como aluno, apoiar e aconselhar.

À minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Ana Cláudia Monteiro Carvalho, pela paciência, apoio e dedicação.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Milady Renata Apolinário da Silva da UNIFEI, pelo apoio e conselhos nos momentos difíceis do curso.

Ao Prof. Dr. Fernando Sato da UFJF, por gentilmente ceder espaço em seus computadores, o que foi de fundamental importância para a continuidade dessa tese.

Aos professores do curso de Física da UNIFEI pelos ensinamentos e pelas excelentes aulas, as quais forneceram uma base sólida para os aprendizados que vieram a seguir no mestrado e no doutorado.

Aos professores do programa de pós-graduação em Materiais para Engenharia da UNIFEI.

Aos funcionários do PRPPG da UNIFEI.

À banca avaliadora pela atenção dedicada à essa tese.

À CAPES pelo apoio financeiro.

...but it ain't about how hard you hit, it's about how hard you can get hit and keep moving forward, how much you can take and keep moving forward (Rocky Balboa, 2006).

## RESUMO

O carbono na tabela periódica é vizinho dos elementos boro e nitrogênio. Sabe-se que esses três átomos podem se combinar de diversas maneiras levando a uma vasta gama de materiais. A versatilidade do carbono na formação de diversos materiais – como os fulerenos, grafeno e nanotubos de carbono (CNT) – também está presente no caso do boro e do nitrogênio. A partir disso foram propostos teoricamente os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs), o qual foi sintetizado experimentalmente em 1995. Sabe-se que apesar das semelhanças, os CNTs podem apresentar comportamento metálico ou semicondutor dependendo de sua quiralidade, enquanto que os BNNTs têm comportamento isolante. Nanotubos híbridos  $B_xC_yN_z$  podem ser obtidos experimentalmente e suas características são intermediárias à dos CNTs e BNNTs, o que abre a possibilidade do seu uso na construção de nanodispositivos para aplicações específicas.

O fluoreto de hidrogênio (HF) é um gás tóxico liberado em processos industriais de altas temperaturas e na combustão de produtos contendo flúor. É conhecido que os BNNTs podem ser usados como superfície de adsorção de gases de HF. A adsorção do HF na superfície dos BNNTs altera seu comportamento eletrônico. No entanto, o seu uso como sensor esbarra no fato que o BNNT possui comportamento isolante. Isso pode ser contornado modificando as características eletrônicas dos BNNT adicionando átomos de carbono e formando estruturas híbridas. No entanto, pouco se sabe sobre como o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  se altera devido a sua estrutura atômica, quiralidade e diâmetro.

Nesse trabalho nanotubos híbridos com estequiometrias  $BC_{10}N$ ,  $BC_4N$ ,  $BC_2N$ ,  $BCN$  e  $B_5C_2N_5$ , que são semelhantes aos obtidos experimentalmente, foram estudados através da Teoria do Funcional da densidade. A estabilidade estrutural desses nanotubos foi estudada e através de uma análise de orbitais naturais de ligação (NBO) foi possível mostrar que a curvatura dos nanotubos induzem a rehibridizações  $\sigma$ - $\pi$  que alongam as ligações no sentido perpendicular ao eixo do nanotubo aumentando a energia de deformação e diminuindo a energia de coesão.

Os efeitos da curvatura nas propriedades eletrônicas também foram estudados e foi possível identificar o deslocamento de uma banda - a qual foi chamada de banda  $\alpha$  - nos nanotubos zigzag. Nos nanotubos onde a concentração de átomos de carbono é alta, o deslocamento da banda  $\alpha$  modifica o comportamento eletrônico dessas estruturas. A interação da banda  $\alpha$  com a banda de condução altera o valor do gap. Foi possível mostrar que nos nanotubos  $B_xC_yN_z$  onde a concentração de átomos de carbono é baixa, o gap é definido pela quantidade de estados provenientes dos átomos de B e N

Para finalizar, foi proposto o uso dessas estruturas como sensor de gás HF, onde foi mostrado que a adsorção dessa molécula pode alterar o gap do material distorcendo as ligações próximas da região onde a adsorção ocorre. Foi possível mostrar que a modificação no gap ocorre devido a distorções causadas na estrutura onde estão localizados os estados  $\pi_{BC}$  da banda de valência e  $\pi_{CN}^*$  da banda de condução que devido aos seus caráteres ligantes e antiligantes modificam o valor do gap.

**Palavras-chave:** Nanotubos, DFT, NBO,  $B_xC_yN_z$ , gap, HF

## ABSTRACT

Carbon, boron, and nitrogen atoms are close neighbors in periodic table. It is well known that these three atoms can be linked by many ways generating a wide-range of materials. The versatility of carbon element, resulting in the formation of different materials – as fullerenes, graphene, and carbon nanotubes (CNT) – can also be found in the case of boron and nitrogen elements. This fact resulted on the theoretical propose of boron nitride nanotubes (BNNT) followed by their experimental synthesis in 1995. Carbon nanotubes can have metallic or semiconducting behavior depending on their diameter and chirality. On the other hand, BNNT are always insulating. The interest on the synthesis of Boron Carbonitride Nanotubes ( $B_xC_yN_z$ ) is related to the intermediate electronic characteristics of these ternary structures – between the metallic CNTs and the insulating characteristics of BNNTs. These wide electronic properties opened new possibilities in the nanodevice design for specific applications.

Hydrofluoric acid (HF) is a toxic gas released in high temperatures industrial processes or generated upon combustion of many-containing fluorine products. Theoretical results showed that HF can be adsorbed by boron nitride nanotubes. The adsorption of HF on the surface of BNNTs could be detected by the electronic behavior changes of these nanomaterials. However, the sensor efficiency can be damaged by insulating characteristics of BNNTs. The substitution of boron/nitrogen atoms by carbon atoms, forming B-C-N hybrid structures, appears as one alternative way to modify the electronic properties of BNNTs. However, how the electronic behavior of  $B_xC_yN_z$  nanotubes can be changed by the atomic structure, chirality and diameter is still an open question.

In this work hybrid nanotubes with  $BC_{10}N$ ,  $BC_4N$ ,  $BC_2N$ ,  $BCN$  and  $B_5C_2N_5$  stoichiometries – which are similar to those obtained experimentally – were studied through the Density Functional Theory methods (DFT). Nanotube structural stability was studied through natural bonding orbitals (NBO) analysis. This study showed one  $\sigma$ - $\pi$  rehybridization can be induced by the nanotube curvature. Bond length modifications in the perpendicular direction to the nanotube axis gives rise to the increasing of deformation energy and decreased the values of cohesive energy.

The effects of the curvature on the  $B_xC_yN_z$  nanotubes electronic properties were also studied. Band structure analysis showed that the displacement of a special band – called  $\alpha$  band in this work – induces modifications on the electronic properties of the  $B_xC_yN_z$  nanotubes with zigzag chirality. In  $B_xC_yN_z$  nanotubes with large carbon concentration the  $\alpha$  band displacement changes the energy gap values. Our studies indicated that the interaction of  $\alpha$  band with the conduction band modify the electronic behavior of these nanostructures. Density of states results showed that  $B_xC_yN_z$  nanotubes with low carbon atoms concentration have the energy gap values defined by the number of states related to B and N atoms.

Finally, it was proposed an HF gas sensor based on carbon boronitride nanotubes. Our calculations showed that the HF molecule adsorption can changes the nanotube energy band gap value. Modifications in the energy gap can be explained by the bonding and antibonding character of the chemical bonds. Chemical bonds distortions appear in the region close to adsorption region. These are the regions where the  $\pi_{BC}$  states of the valence band and  $\pi_{CN}^*$  of the conduction band are located. In conclusion valence and conduction bands distortion, due HF adsorption, results on the modifications of energy gap values.

**Keywords:** Nanotubes, DFT, NBO,  $B_xC_yN_z$ , gap, HF

## **Lista de Abreviatura e Siglas**

BNNT	BN Nanotube
BZ	Brillouin zone
CNT	Carbon Nanotube.
DFT	Density Functional Theory
HF	Hartree-Fock
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local-Density approximations
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HSE06	Heyd-Scuseria-Ernzerhof
MWCNT	Multiwalled Carbon Nanotubes
NBO	Natural Bond Orbital
PBC	Periodic Boundary Condition
RMS	Root Mean Square
SCF	Self-Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
SWCNT	Single-Wall Carbon Nanotubes

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>9</b>
1.1	REFERÊNCIAS .....	16
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>22</b>
2.1	MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	22
2.1.1	<i>Aproximação de Hartre-Fock e campos auto-consistentes .....</i>	22
2.1.2	<i>Funções de base.....</i>	26
2.1.3	<i>Energia de Correlação.....</i>	27
2.1.4	<i>A Teoria do Funcional da Densidade.....</i>	27
2.2	OS NANOTUBOS.....	30
2.2.1	<i>A estrutura dos nanotubos .....</i>	30
2.2.2	<i>Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono.....</i>	33
2.2.3	<i>O modelo zone folding aplicado ao nanotubo de carbono.....</i>	40
2.2.4	<i>Os nanotubos de nitreto de boro.....</i>	43
2.2.5	<i>Os nanotubos <math>B_xC_yN_z</math>.....</i>	44
2.3	REFERÊNCIAS .....	44
<b>3</b>	<b>ANÁLISE ESTRUTURAL DOS NANOTUBOS <math>B_xC_yN_z</math>.....</b>	<b>46</b>
3.1	INTRODUÇÃO .....	46
3.2	DETALHES COMPUTACIONAIS E A CONSTRUÇÃO DAS ESTRUTURAS.....	47
3.3	RESULTADOS .....	50
3.3.1	<i>Energia de deformação.....</i>	51
3.3.2	<i>A variação do comprimento de ligação C-C nos CNTs com o aumento do diâmetro.....</i>	54
3.3.3	<i>A variação do comprimento de ligação B-N nos BNNTs com o aumento do diâmetro .....</i>	59
3.3.4	<i>Variação dos comprimentos de ligação no nanotubos <math>B_xC_yN_z</math> armchair .....</i>	63
3.3.5	<i>Variação dos comprimentos de ligação no nanotubos <math>B_xC_yN_z</math> zigzag.....</i>	73
3.3.6	<i>Energia de coesão.....</i>	78
3.4	CONCLUSÕES .....	79
3.5	REFERÊNCIAS .....	81
<b>4</b>	<b>MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS NANOTUBOS <math>B_xC_yN_z</math> ATRAVÉS DA CONCENTRAÇÃO DE ÁTOMOS DE C.....</b>	<b>84</b>
4.1	INTRODUÇÃO .....	84
4.2	DETALHES COMPUTACIONAIS .....	85
4.3	RESULTADOS .....	87
4.3.1	<i>Propriedades eletrônicas do CNTs zigzag .....</i>	88
4.3.2	<i>Propriedades eletrônicas dos BNNTs zigzag .....</i>	92
4.3.3	<i>Propriedades eletrônicas dos nanotubos <math>B_xC_yN_z</math> zigzag.....</i>	95
4.3.4	<i>Propriedades eletrônicas dos CNTs armchair .....</i>	119
4.3.5	<i>Propriedades eletrônicas dos BNNTs armchair.....</i>	121
4.3.6	<i>Propriedades eletrônicas dos nanotubos <math>B_xC_yN_z</math> armchair .....</i>	124
4.4	CONCLUSÕES .....	136
4.5	REFERÊNCIAS .....	138
<b>5</b>	<b>EFEITOS DA ADSORÇÃO DE HF NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS NANOTUBOS <math>B_xC_yN_z</math>.....</b>	<b>140</b>
5.1	INTRODUÇÃO .....	140
5.2	MÉTODOS COMPUTACIONAIS .....	140
5.3	RESULTADOS .....	143



5.3.1	<i>Adsorção da molécula de HF em CNTs e BNNTs</i> .....	143
5.3.2	<i>Adsorção de HF nos nanotubos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub></i> .....	144
5.3.3	<i>Modificação do gap através da adsorção de HF</i> .....	145
5.4	CONCLUSÃO .....	151
5.5	REFERÊNCIAS .....	151
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>152</b>
	<b>APÊNDICE A - SCRIPTS EM PYTHON</b> .....	<b>157</b>
A.1	<i>Orbital.py</i> .....	157
A.2	<i>frag.py</i> .....	161

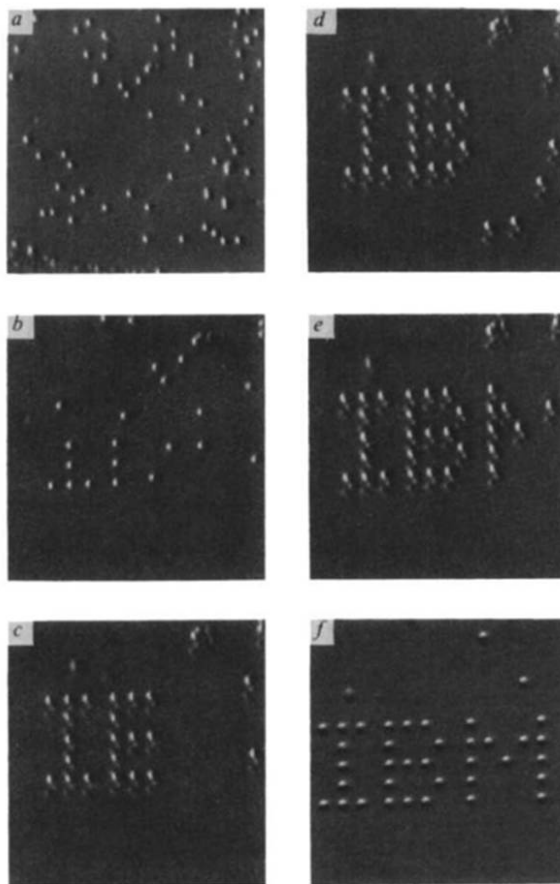
# 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Segundo Peterson [1], o pontapé inicial da nanotecnologia foi dado em 29 de dezembro de 1959, quando o físico norte-americano Richard Phillips Feynman (1918-1988) proferiu a palestra de encerramento do encontro da Sociedade Americana de Física, intitulada "Há muito espaço lá embaixo" (em inglês, *There's Plenty of Room at the Bottom*). Em sua palestra, Feynman falava sobre a possibilidade de manipular átomos para construir novas estruturas e mostrava que isso era somente um desafio técnico, pois não violava nenhuma lei da Física [1]. Apesar de Feynman em momento nenhum usar o prefixo "nano", ali estava sendo plantada a semente do que viria a ser conhecido como nanotecnologia. De acordo com Rossato [2], o termo nanotecnologia surgiu somente em 1974 quando Nório Taniguchi distinguiu a engenharia em escala micrométrica do novo campo em escala submétrica que estava começando a emergir. As implicações do que fora proposto por Feynman afetaria qualquer objeto físico, de computadores ao corpo humano. De acordo com Dowling [3], a nanoescala vai de cerca de 100 nanômetros até aproximadamente 0,2 nanômetros. Para efeito de comparação, Fernandes e Filgueiras [4] aponta que uma fileira de átomos de hidrogênio tem um nanômetro de comprimento enquanto que um único fio de cabelo tem 50 mil nanômetros de diâmetro.

De acordo com a *The Royal Academy of Engineering* [3], define-se nanociência como o estudo dos fenômenos e a manipulação de materiais nas escalas atômica e molecular, onde as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior. Nanotecnologias são o design, a caracterização, a produção e a aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando a forma e o tamanho na escala nanométrica. Para efeito de simplificação, utiliza-se somente o termo nanotecnologia para se referir ao conjunto de ambos [4], [5].

Nos anos 1980, como indicado por Rossato [6], a convergência dos avanços experimentais como a invenção do microscópio de tunelamento (STM, do inglês *scanning tunneling microscope*) em 1982, do microscópio de força atômica em 1986 (AFM, do inglês *atomic force microscopy*), e a descoberta dos fulerenos em 1985 por Kroto [7] anunciou o começo de uma revolução na nanociência e na nanotecnologia. Em 1990, Don Eigler e Schweizer da IBM desenharam o logo da empresa movendo átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel [3], [8] (Figura 1.1). Com auxílio dessas ferramentas foi possível obter imagens com resolução atômica e também manipular átomos ou moléculas de modo a construir novas estruturas [3]. Esses materiais únicos surgem como promessas de novos dispositivos com

diversas propriedades eletrônicas e térmicas, excelente comportamento mecânico e resposta óptica singular.



Eigler, Schweizer. *Nature* 1990

Figura 1.1 - Sequência de imagens obtidas durante a construção do arranjo de átomos de xenônio em uma superfície de níquel. Fonte: D. M. Eigler e E. K. Schweizer, *Nature* 344, 524 (1990) [16].

Segundo Fernandes e Filgueiras [4], em 2006 a revista *Nature* buscou identificar quais são as grandes questões da química na atualidade e apontou seis questões principais [9] e algumas dessas questões estão intimamente ligadas à nanotecnologia. As diversas possibilidades de aplicações justificam os investimentos que a área tem recebido. O investimento dos governos e de empresas privadas têm como consequência o rápido desenvolvimento da tecnologia e hoje inúmeras aplicações comerciais têm sido sugeridas.

Novos materiais de carbono como os fulerenos [10], nanotubos de carbono [11] e outros materiais surgiram no final do século passado, dando início a uma nova área da nanotecnologia com potenciais aplicações tecnológicas. Pesquisas relacionadas a esses materiais renderam dois

prêmios Nobel. O de 1996 para Harold W. Kroto, Robert F. Curl e Richard E. Smalley pela descoberta dos fulerenos em 1985 e o de 2010 para Geim A. e Novoselov K. por seus experimentos inovadores com o grafeno [12], [13]. Apesar dos fulerenos e nanotubos de carbono terem ligações químicas similares às do grafite, seus formatos esféricos e cilíndricos conferem novas características físicas a esses materiais. Inspirados pela descoberta dos fulerenos, os cientistas buscaram outras estruturas de carbono e em 1991, Iijima apresentou uma estrutura de carbono no formato tubular em dimensões nanométricas que foi denominada de nanotubo de carbono (CNTs) [14]. Os nanotubos de carbono podem ser de parede simples (SWCNTs, do inglês *single-wall carbon nanotubes*) formados por uma única folha de grafeno enrolada, ou de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês *multiwalled carbon nanotubes*) formados múltiplas folhas de grafeno concêntricas. Os MWCNTs foram identificados experimentalmente em 1991 e os SWCNTs dois anos depois [15], [16]. Embora seja descrito como uma folha de grafeno enrolada, os nanotubos apresentam diferentes características eletrônicas dependendo de sua estrutura atômica podendo ser semicondutores ou metálicos [17].

Na tabela periódica, o carbono (C) é vizinho dos elementos boro (B) e nitrogênio (N). Sabe-se que as distribuições eletrônicas desses dois átomos são parecidas com a do carbono, o que permite que esses átomos também formem hibridizações  $sp^2$  levando a configurações na forma planar hexagonal de BN (h-BN), similar à que ocorre naturalmente no grafite. Com base nas semelhanças entre a rede hexagonal do nitreto de boro e do grafite, a existência de nanotubos formados por boro e nitrogênio (BNNTs) foi proposta por Rubio [18] e mais tarde foram sintetizados experimentalmente por Chopra [19]. De acordo com Lee [20], materiais de BN podem aparecer também em outras formas análogas àquelas formadas pelo carbono (grafite, diamante e nanotubos). Mpourmpakis [21] aponta que os nanotubos BN são excelentes fontes de emissão de elétrons e são úteis no armazenamento de  $H_2$ , além de apresentar excelente condutividade térmica e poderem ser facilmente funcionalizados. Diferente dos nanotubos de carbono, os nanotubos de BN são semicondutores de *gap* largo que independe do diâmetro e quiralidade. No entanto, a aplicação de um campo elétrico transversal ou a deformação mecânica diminui esse *band gap*, abrindo um leque de possibilidades de construção de componentes eletrônicos controlados por tensão externa ou transdutores, como indicado por Chen [22]. Apesar de as ligações C-C e B-N serem bem próximas em termos de comprimento (Tabela 1.1), esses materiais apresentam diferentes propriedades físicas (Figura 1.2).

Tabela 1.1- Comprimento de ligações C-C e B-N para as fases hexagonais em Å.

Ligação	Comprimento das ligações		
	$sp^2$	$sp^3$	Entre dois planos hexagonais
C-C	0,142	0,154	0,355
B-N	0,145	0,157	0,334

Fonte: B-C-N nanotubes and related nanostructures; New York : Springer, 2009 [17].



Figura 1.2 - Apesar dos comprimentos de ligação C-C e B-N serem próximos os (a) Nanotubos de carbono e (b) nanotubos de nitreto de boro possuem diferentes características físicas. Um exemplo é a cor, que é escura para os nanotubos de carbono e branco para nanotubos de BN. Fonte: International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering Volume 2, Edição 10, Outubro de 2012 [18].

É de se esperar que a combinação desses três elementos B, C e N permita a criação de outros materiais com características intermediárias a seus precursores [23], [24]. Em 1994, M. Cohen previu que várias formas de nanotubo B-C-N poderiam ser estáveis [20], [25]. Esses novos materiais denominam-se carbonitretos de boro (B-C-N ou  $B_xC_yN_z$ ) e suas propriedades podem ser controladas através de sua composição química.

Outros materiais formados por carbono, boro e nitrogênio foram propostos teoricamente [26]–[29] e sintetizados experimentalmente [30]–[37] a partir de 1995. A primeira síntese de nanotubos BCN foi feita em 1994 por Stephan e colaboradores [38] através de descarga em arco entre um catodo de grafite e um anodo preenchido com boro amorfo em uma atmosfera de nitrogênio. Desde então diversos trabalhos dedicados ao aperfeiçoamento das técnicas de síntese têm sido publicados com diferentes técnicas como descarga em arco, ablação a laser e deposição química de vapor [11], [31], [33], [35], [36], [38]–[48]. Paralelamente, o entendimento teórico das propriedades eletrônicas tem evoluído [11], [31], [33], [36], [42], [43], [48], [49].

Segundo Kaur [50], a possibilidade de funcionalização química em nanotubos faz com que essas estruturas recebam atenção especial como possíveis sensores químicos e catalíticos, bem como possíveis superfícies de adsorção. Os nanotubos de BN são estruturalmente análogos aos CNTs e também têm sido explorados como uma possível alternativa para a adsorção de moléculas gasosas [51]–[55]. Suas capacidades de adsorção permitem sua utilização como sensores de gás [56]–[59] e na remoção de poluentes perigosos em corrente de gás [60].

Pederson [12] reforça que estudos teóricos sugerem que a intercalação de fluoreto de hidrogênio (HF) em nanotubos é energeticamente favorável. O fluoreto de hidrogênio é um gás tóxico liberado em processos industriais de altas temperaturas e na combustão de produtos contendo flúor. O gás também é frequentemente usado no refino de petróleo, fabricação de vidro, fabricação de alumínio, decapagem de titânio, e purificação de quartzo [50].

De acordo com Quiumento [61] diversos efeitos nocivos da exposição ao gás de HF são conhecidos. Essa exposição pode causar danos através da inalação, contato direto ou ingestão [50]. A inalação do ar contendo HF causa irritação aos olhos, nariz e garganta e queimaduras [50], [62]. A exposição a altos níveis pode causar espasmos musculares ou edema pulmonar e em casos extremos podem ser fatais [50], [62]. A exposição aos vapores em alta concentração pode causar irritação nasal ou bronquites. Se a exposição for repetida excessivamente pode causar paralisia devido ao fluoreto depositado nos ossos [63]. A ingestão pode causar irritações e queimaduras e quando em grandes doses, pode causar danos ao sistema nervoso central, espasmos musculares, tremores e coma [62]. O contato com a derme pode causar queimaduras e cicatrizes [50]. Devido a sua baixa constante de dissociação, o HF pode penetrar tecidos animais e por isso é um veneno por contato. Quando em contato com a pele pode causar irritação e queimaduras graves que causam dor intensa [62]. Quando em contato com os olhos, o HF pode causar irritação, queimaduras e cegueira [62]. A exposição a apenas 2% do corpo humano ao HF concentrado pode ser fatal [64].

O fluoreto de hidrogênio quando em contato com a água se converte em ácido fluorídrico imediatamente [62]. Segundo Quiumento [61], o ácido quando em contato com a pele humana pode interferir com as funções nervosas e suas queimaduras podem de início não serem dolorosas. Por isso seus sintomas podem não ser imediatamente evidentes, levando a uma demora do tratamento e aumentando a seriedade e extensão das lesões [65]. Por penetrar a pele, o HF pode afetar o tecido ósseo sem causar danos à pele, e ao ser absorvido pelo sangue,

pode reagir com o cálcio sanguíneo causando parada cardíaca como consequência da hipocalcemia [66].

De acordo com Quiumento [61] a exposição ao ácido fluorídrico é tratada com gluconato de cálcio, que por ser uma fonte de  $\text{Ca}^{2+}$  retira os íons de fluoreto do organismo, formando fluoreto de cálcio insolúvel [67]. O gluconato de cálcio a 2,5% em gel também pode ser usado para lavar queimaduras químicas com HF [68]–[71]. No entanto, como o HF é absorvido, não basta apenas removê-lo. O tratamento médico, e algumas vezes a amputação, são necessários.

Além do ser humano, o HF também é prejudicial ao meio ambiente, como foi apontado por Kaur [50]. Altos níveis de gás HF na água pode causar fluoretação da mesma causando anomalias ou redução da reprodução de plantas e animais aquáticos [50]. É considerado letal para peixes na concentração de 60 ppm [63].

Por ser solúvel em água o HF pode contaminar a chuva causando estrago em estruturas de metal, prédios e monumentos [50]. Quando o HF entra em contato com metais, concreto, vidros, bases fortes, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e cerâmicas ocorrem reações que deterioram esses materiais [72]. Além desses materiais, outros que podem ser danificados pela presença de HF são: alumínio e suas ligas, titânio, latão, aço inoxidável austenítico, tântalo, sódio metálico, óxidos de metais, sulfetos, cianetos, trióxido de arsênio e acetaldeído [62], [63]. Os efeitos fazem da poluição ambiental por HF um problema tanto local quanto global [50]. O HF é considerado ainda um potencial agente para terrorismo químico [73].

Considerando o potencial perigo do contato de HF com seres humanos ou com o meio ambiente pesquisas têm focado na construção de materiais adsorventes capazes de retirar HF do ar e da água [50]. Algumas propostas sugerem o uso de peneiras moleculares de carbono e de aluminofosfato para separar o HF da água [74]–[78]. Outras abordagens sugerem o uso de  $\text{SO}_3$  dissolvido em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [79] ou o uso de amina [80]. A possibilidade de usar  $\text{CaF}_2$  como adsorvente de HF foi investigado por Merchant e Hodges [81]. A captação de HF por estruturas poliméricas e resinas de troca iônica também foi estudada [82]–[84].

Resultados mostram que a nanotecnologia tem sido amplamente usada na tentativa de resolver o problema da contaminação por HF. Os nanotubos têm sido usados como sensores ou como superfícies de adsorção na descontaminação. Estudos mostram que os nanotubos BNNTs são melhores adsorventes que os CNTs. No entanto, a criação de sensores baseados em

nanotubos de BNNTs esbarra na característica eletrônica desses nanotubos. Por serem semicondutores de *gap* largo, a utilização desses nanotubos como sensor se torna mais difícil.

Portanto, são desejáveis modificações nas propriedades eletrônicas dos BNNTs no sentido de melhorar sua usabilidade como sensor [50]. Sabe-se que a dopagem é um método efetivo para modificar as propriedades dos BNNTs introduzindo níveis de energia dentro da região do *gap* [50], [85]–[87]. No entanto, a dopagem dos nanotubos com átomos de carbono para controle da largura do *band gap* ainda não é totalmente compreendida.

No campo teórico a estabilidade de nanotubos  $B_xC_yN_z$  tem sido amplamente estudada e resultados mostram que essas estruturas são estáveis [27], [29], [88]–[94]. Esses resultados têm auxiliado no entendimento de como os parâmetros estruturais desses compostos influenciam em sua estabilidade energética. Alguns trabalhos mostram que as propriedades elétricas e eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  mudam com a sua composição [31], [33], [36], [42], [43]. Resultados teóricos também mostram que os parâmetros estruturais influenciam nas propriedades eletrônicas dessas estruturas [27], [29], [50], [88], [90]–[92], [94]–[100].

Ao obter nanotubos  $B_xC_yN_z$  através de descarga em arco, Stephan e colaboradores [38] reportaram domínios de BN com o tamanho de cerca de 10 nm com a proporção de B e N em um por um. Mais tarde foi mostrado que a formação desses domínios poderia ser controlada através do método de síntese [11], [33], [35], [42]. É possível então produzir nanotubos com propriedades relativamente bem definidas em quantidade satisfatória. Os trabalhos citados até aqui mostram que a concentração de átomos de C, B e N podem ser controladas e que essa concentração influencia diretamente as propriedades estruturais dos nanotubos e sua viabilidade de aplicações como em materiais compósitos, construção de diodos [42], células solares [101], capacitores eletroquímicos [49] e de sensores de gás [50], [90].

Sabendo que as características eletrônicas dos nanotubos BNNTs podem ser modificadas ao inserir átomos de carbono na estrutura, resta saber como essa modificação eletrônica pode auxiliar no uso dessas estruturas como um dispositivo capaz de atuar como sensor de gás HF.

Materiais formados por B, C e N oferecem, portanto, um vasto campo de pesquisa em ciência dos materiais. A habilidade de controlar a estequiometria e o arranjo atômico desses compostos ternários é de crucial importância para o desenvolvimento de novos materiais.



Neste trabalho foi investigado como os átomos de carbono influenciam as propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$ . Através do aumento da concentração de átomos de carbono foi possível estabelecer uma relação entre essa concentração e propriedades estruturais como a energia de deformação e a energia de coesão. A relação da concentração de átomos de carbono com as propriedades eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  também foi investigada. Foi possível identificar o papel dos átomos de B e N na modificação do *gap* quando a concentração de carbono é pequena. O papel da curvatura em nanotubos de diâmetros pequenos também foi estudado. Com os resultados obtidos foi possível contribuir para o entendimento do comportamento eletrônico dessas estruturas que até então eram quase imprevisíveis. Para finalizar, uma proposta do uso como sensor de gás HF foi feita. Diversas possibilidades de adsorção da molécula de HF foram estudadas e foram identificadas as mais prováveis da adsorção acontecer. A modificação no *gap* após a adsorção mostra que essas estruturas podem ser usadas na construção de sensores e foi explicada com base nos resultados obtidos no estudo de suas propriedades eletrônicas.

## 1.1 Referências

- [1] C. L. Peterson, “Nanotechnology: From Feynman to the Grand Challenge of Molecular Manufacturing”, *IEEE Technol. Soc. Mag.*, p. 9–15, 2004.
- [2] J. Rossato, R. J. Baierle, e W. Orellana, “Nanotubos de BCN : estabilidade e propriedades eletrônicas”, in *III Escola de Inverno de Física*, 1996, nº 1986, p. 21–42.
- [3] A. Dowling *et al.*, “Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties”, *The Royal Society & The Royal Academy of Engineering*, 2004. [Online]. Disponível em: [https://www.raeng.org.uk/news/publications/list/reports/Nanoscience\\_nanotechnologies.pdf](https://www.raeng.org.uk/news/publications/list/reports/Nanoscience_nanotechnologies.pdf).
- [4] M. F. M. Fernandes e C. A. L. Figueiras, “Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios)”, *Quim. Nova*, vol. 31, nº 8, p. 2205–2213, 2008.
- [5] N. Durán, L. H. C. Mattoso, P. Ce. de Moraes, e P. Ce. de Moraes, *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. Artliber, 2006.
- [6] W. O. Jussane Rossato, Rogério Baierle, J. Rossato, R. J. Baierle, e W. Orellana, “Nanotubos de BCN: estabilidade e propriedades eletrônicas.”, *cascavel.ufsm.br*, nº 1986, 2007.
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, e R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene”, *Nature*, vol. 14, nº 318, p. 162–163, nov. 1985.
- [8] D. M. Eigler e E. K. Schweizer, “Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope”, *Nature*, vol. 344, nº 6266, p. 524–526, abr. 1990.
- [9] P. Ball, “Chemistry: what chemists want to know.”, *Nature*, vol. 442, nº 7102, p. 500–2, ago. 2006.
- [10] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, e P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. USA: Academic Press, 1996.
- [11] M. Terrones, “Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, nº 1, p. 419–501, ago. 2003.

- [12] M. Pederson e J. Broughton, “Nanocapillarity in fullerene tubules”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, n° 18, p. 2689–2692, nov. 1992.
- [13] D. Tománek, “Guide Through the Nanocarbon Jungle”, *Guid. Through Nanocarbon Jungle*, 2014.
- [14] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, vol. 354, n° 6348, p. 56–58, nov. 1991.
- [15] S. Iijima e T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, p. 603–605, 1993.
- [16] D. S. Bethune *et al.*, “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls”, *Nature*, vol. 363, n° 6430, p. 605–607, jun. 1993.
- [17] S. Reich, C. Thomsen, e J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties*. 2003.
- [18] A. Rubio, J. Corkill, e M. Cohen, “Theory of graphitic boron nitride nanotubes”, *Phys. Rev. B*, vol. 49, n° 7, p. 5081–5084, fev. 1994.
- [19] N. G. Chopra *et al.*, “Boron nitride nanotubes.”, *Science*, vol. 269, n° 5226, p. 966–7, ago. 1995.
- [20] C. H. Lee, V. K. Kayastha, J. Wang, e Y. K. Yap, “Introduction to B–C–N Materials”, in *B–C–N Nanotubes and Related Nanostructures*, New York, NY: Springer New York, 2009, p. 1–22.
- [21] G. Mpourmpakis e G. E. Froudakis, “Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage? An ab initio theoretical study”, *Catal. Today*, vol. 120, n° 3–4, p. 341–345, fev. 2007.
- [22] C.-W. Chen, M.-H. Lee, e S. J. Clark, “Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field”, *Nanotechnology*, vol. 15, n° 12, p. 1837–1843, dez. 2004.
- [23] M. Yano *et al.*, “Na: A New Flux for Growing Hexagonal Boron Nitride Crystals at Low Temperature”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 39, n° Part 2, No. 4A, p. L300–L302, abr. 2000.
- [24] Y. Kubota, K. Watanabe, O. Tsuda, e T. Taniguchi, “Deep ultraviolet light-emitting hexagonal boron nitride synthesized at atmospheric pressure.”, *Science*, vol. 317, n° 5840, p. 932–4, ago. 2007.
- [25] Y. Y. K. Yap, *BCN nanotubes and related nanostructures*. New York, NY: Springer New York, 2009.
- [26] Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, e S. G. Louie, “Chiral tubules of hexagonal BC<sub>2</sub>N.”, *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 7, p. 4976–4979, ago. 1994.
- [27] X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, e R. Car, “Theory of composite B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotube heterojunctions”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 2, p. 197, 1997.
- [28] X. Blase, J. C. Charlier, A. De Vita, e R. Car, “Structural and electronic properties of composite B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotubes and heterojunctions”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 68, n° 3, p. 293–300, mar. 1999.
- [29] X. Blase, “Properties of composite B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotubes and related heterojunctions”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 17, p. 107–114, 2000.
- [30] Z. Weng-Sieh *et al.*, “Synthesis of B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> nanotubules”, *Phys. Rev. B*, vol. 51, n° 16, p. 11229, abr. 1995.
- [31] R. Sen *et al.*, “B–C–N, C–N and B–N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, n° May, p. 671–676, maio 1998.
- [32] B. Yao, W. J. Chen, L. Liu, B. Z. Ding, e W. H. Su, “Amorphous BCN semiconductor”, *J. Appl. Phys.*, vol. 84, n° 3, p. 1412, 1998.
- [33] J. Yu *et al.*, “Semiconducting boron carbonitride nanostructures: Nanotubes and nanofibers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, n° 13, p. 1949–1951, 2000.
- [34] X. D. Bai, J. D. Guo, J. Yu, E. G. Wang, J. Yuan, e W. Zhou, “Synthesis and field-emission behavior of highly oriented boron carbonitride nanofibers”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, n° 18, p. 2624, 2000.

- [35] J. D. Guo, C. Y. Zhi, X. D. Bai, e E. G. Wang, “Boron carbonitride nanojunctions”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, n° 1, p. 124–126, 2002.
- [36] L.-W. Yin *et al.*, “Porous BCN nanotubular fibers: growth and spatially resolved cathodoluminescence.”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 47, p. 16354–5, nov. 2005.
- [37] M. Terrones *et al.*, “Production and State-of-the-Art Characterization of Aligned Nanotubes with Homogeneous BC<sub>x</sub>N (1 ≤ x ≤ 5) Compositions”, *Adv. Mater.*, vol. 15, n° 22, p. 1899–1903, nov. 2003.
- [38] O. Stephan *et al.*, “Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen.”, *Science*, vol. 266, n° 5191, p. 1683–5, dez. 1994.
- [39] P. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, e M. Rühle, “B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 260, n° 3–4, p. 465–470, set. 1996.
- [40] Y. Zhang, H. Gu, K. Suenaga, e S. Iijima, “Heterogeneous growth of B—C—N nanotubes by laser ablation”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 279, n° 5–6, p. 264–269, nov. 1997.
- [41] F. Piazza *et al.*, “Formation of boron carbonitride nanotubes from in situ grown carbon nanotubes”, *Diam. Relat. Mater.*, vol. 14, n° 3–7, p. 965–969, mar. 2005.
- [42] L. Liao *et al.*, “Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior.”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 31, p. 9562–3, ago. 2007.
- [43] S. Y. Kim, J. Park, H. C. Choi, J. P. Ahn, J. Q. Hou, e H. S. Kang, “X-ray photoelectron spectroscopy and first principles calculation of BCN nanotubes.”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 6, p. 1705–16, fev. 2007.
- [44] S. Enouz, O. Stéphan, J.-L. Cochon, C. Colliex, e A. Loiseau, “C–BN Patterned Single-Walled Nanotubes Synthesized by Laser Vaporization”, *Nano Lett.*, vol. 7, n° 7, p. 1856–1862, 2007.
- [45] S. Enouz-Védrenne, O. Stéphan, M. Glerup, J.-L. Cochon, C. Colliex, e A. Loiseau, “Effect of the Synthesis Method on the Distribution of C, B, and N Elements in Multiwall Nanotubes: A Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy Study”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 42, p. 16422–16430, out. 2008.
- [46] L. Luo, L. Mo, Z. Tong, Y. Chen, e Z. T. Lijie Luo Libin Mo, “Facile Synthesis of Ternary Boron Carbonitride Nanotubes”, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, n° 8, p. 834–838, jan. 2009.
- [47] L. Mo, Y. Chen, L. Luo, e L. L. Libin Mo Yongjun Chen, “Solid-state reaction synthesis of boron carbonitride nanotubes”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 100, n° 1, p. 129–134, maio 2010.
- [48] A. A. A. Koós, F. Dillon, E. A. A. Obraztsova, A. Crossley, N. Grobert, e E. A. O. A. C. N. G. Antal A. Koos Frank Dillon, “Comparison of structural changes in nitrogen and boron-doped multi-walled carbon nanotubes”, *Carbon N. Y.*, vol. 48, n° 11, p. 3033–3041, set. 2010.
- [49] J. Zhou, N. Li, F. Gao, Y. Zhao, L. Hou, e Z. Xu, “Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors.”, *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6083, jan. 2014.
- [50] J. Kaur, S. Singhal, e N. Goel, “Effect of substitutional carbon-doping in BNNTs on HF adsorption: DFT study”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 75, p. 445–454, nov. 2014.
- [51] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, e E. Hernandez, “Elastic Properties of C and B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> Composite Nanotubes”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, n° 20, p. 4502–4505, maio 1998.
- [52] A. P. Suryavanshi, M. F. Yu, J. Wen, C. Tang, e Y. Bando, “Elastic modulus and resonance behavior of boron nitride nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 14, p. 2527–2529, 2004.
- [53] W. Han, Y. Bando, K. Kurashima, e T. Sato, “Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, n° 21, p. 3085–3087, 1998.
- [54] D. Golberg, Y. Bando, C. Tang, e C. Zhi, “Boron nitride nanotubes”, *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 18, p. 2413–2432, 2007.

- [55] M. Terrones, H. Terrones, Y. Bando, e D. Golberg, “Pure and doped boron nitride nanotubes More than ten years ago , it was suggested theoretically that boron”, *Rev. Lit. Arts Am.*, vol. 10, n° 5, p. 30–38, 2007.
- [56] J. Beheshtian, A. A. Peyghan, e Z. Bagheri, “Detection of phosgene by Sc-doped BN nanotubes: A DFT study”, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 171–172, p. 846–852, 2012.
- [57] J. Beheshtian, M. T. Baei, A. A. Peyghan, e Z. Bagheri, “Electronic sensor for sulfide dioxide based on AlN nanotubes: A computational study”, *J. Mol. Model.*, vol. 18, n° 10, p. 4745–4750, 2012.
- [58] T. Ueda, M. M. H. Bhuiyan, H. Norimatsu, S. Katsuki, T. Ikegami, e F. Mitsugi, “Development of carbon nanotube-based gas sensors for NOx gas detection working at low temperature”, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 40, n° 7, p. 2272–2277, 2008.
- [59] A. Ahmadi Peyghan, A. Omidvar, N. L. Hadipour, Z. Bagheri, e M. Kamfiroozi, “Can aluminum nitride nanotubes detect the toxic NH<sub>3</sub> molecules?”, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 44, n° 7–8, p. 1357–1360, 2012.
- [60] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, e X. Wang, “Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review”, *Chem. Eng. J.*, vol. 170, n° 2–3, p. 395–410, 2011.
- [61] F. Quiumento, “Scientia”. [Online]. Disponível em: <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/acido-fluoridrico>. [Acessado: 01-jan-13BC].
- [62] “Ácido Fluorídrico”, *Higiene Ocupacional*. [Online]. Disponível em: <http://www.higieneocupacional.com.br/download/fluoridrico-faenquil.pdf>.
- [63] “Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – ÁCIDO FLUORÍDRICO EM SOLUÇÃO”, *Usiquimica*. [Online]. Disponível em: [http://www.usiquimica.com.br/adm\\_img/fispq-29.pdf](http://www.usiquimica.com.br/adm_img/fispq-29.pdf).
- [64] E. B. Segal, “First aid for a unique acid, HF: A sequel”, *Chem. Heal. Saf.*, vol. 7, n° 1, p. 18–23, jan. 2000.
- [65] M. Yamashita, M. Yamashita, M. Suzuki, H. Hirai, e H. Kajigaya, “Iontophoretic delivery of calcium for experimental hydrofluoric acid burns”, *Crit. Care Med.*, vol. 29, n° 8, p. 1575–1578, ago. 2001.
- [66] G. Wilkes, “Hydrofluoric Acid Burns”. [Online]. Disponível em: <http://emedicine.medscape.com/article/773304-overview>. [Acessado: 01-mar-2016].
- [67] “Hydrofluoric acid”, *Occupational Health & Safety*. [Online]. Disponível em: <https://www.monash.edu/ohs/information-and-documents/all-information-sheets/hydrofluoric-acid>.
- [68] M. S. el Saadi, A. H. Hall, P. K. Hall, B. S. Riggs, W. L. Augenstein, e B. H. Rumack, “Hydrofluoric acid dermal exposure.”, *Vet. Hum. Toxicol.*, vol. 31, n° 3, p. 243–7, jun. 1989.
- [69] I. Roblin, M. Urban, D. Flicoteau, C. Martin, e D. Pradeau, “Topical treatment of experimental hydrofluoric acid skin burns by 2.5% calcium gluconate.”, *J. Burn Care Res.*, vol. 27, n° 6, p. 889–94.
- [70] P. Hultén, J. Höjer, U. Ludwigs, e a Janson, “Hexafluorine vs. standard decontamination to reduce systemic toxicity after dermal exposure to hydrofluoric acid.”, *J. Toxicol. Clin. Toxicol.*, vol. 42, n° 4, p. 355–361, 2004.
- [71] W. Diphote e P. Laboratories, “News & Views”, *Chem. Heal. Saf.*, vol. 12, n° 5, p. 35–37, 2005.
- [72] “Hydrogen Fluoride (as F)”, *United States of Labor*. [Online]. Disponível em: [https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH\\_246500.html](https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_246500.html).
- [73] “Hydrofluoric Acid”, *Emergency Preparedness and Response*. [Online]. Disponível em: <http://www.bt.cdc.gov/agent/hydrofluoricacid/>. [Acessado: 30-jan-2016].
- [74] C.-H. Chang e M. A. Gualdrón, “Recovery of HF from aqueous streams”, US5597545 A, 1997.
- [75] K. H. Lee, D. J. Barsotti, e E. K. Sakata, “Process for separating and recovering fluorocarbons and hydrogen fluoride from mixtures thereof”, US5196616 A, 1993.

- [76] Y. Takita *et al.*, “Stable and Active  $\text{AlPO}_4$  Catalyst for Decomposition of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ .”, *Chem. Lett.*, n° 1, p. 13–14, 1997.
- [77] Y. Takita e T. Ishihara, “Catalytic decomposition of CFCs”, *Catal. Surv. from Japan*, vol. 2, n° 2, p. 165–173, 1998.
- [78] Y. Takita, M. Ninomiya, R. Matsuzaki, H. Wakamatsu, H. Nishiguchi, e T. Ishihara, “Decomposition of chlorofluorocarbons over metal phosphate catalysts Part I. Decomposition of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  over metal phosphate catalysts”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, n° 9, p. 2367–2372, 1999.
- [79] H. Buehler, “PROCESS FOR THE CONTINUOUS RECOVERY OF HYDROGEN FLUORIDE GAS”, 5,032,371, 1991.
- [80] J. Mizrahi, “Recovery of hydrogen fluoride from an aqueous solution containing ammonium fluoride and hydrogen fluoride”, US4882134 A, 1989.
- [81] D. R. Merchant e J. R. Hodges, “Removal of hydrogen fluoride from gaseous mixture by absorption on alkaline earth metal fluoride”, US3976447 A, 1976.
- [82] M. H. Luly *et al.*, “Process for hydrogen fluoride separation”, US 5766483 A, 1998.
- [83] A. I. Vulikh *et al.*, “Process for purification of gases”, US4157376 A, 1979.
- [84] C. E. Aho, K. Louisville, W. S. Murray, e W. J. Sloan, “Removal of inorganic fluorides from crude gaseous hydrogen chloride by anion exchange resins”, US2829028 A, 1958.
- [85] J. X. Zhao e B. Q. Dai, “DFT studies of electro-conductivity of carbon-doped boron nitride nanotube”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 88, n° 2–3, p. 244–249, 2004.
- [86] Z. Zhou, J. Zhao, Z. Chen, e P. R. Von Schleyer, “Atomic and electronic structures of fluorinated BN nanotubes: Computational study”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 51, p. 25678–25685, 2006.
- [87] J.-X. Zhao, Y. Tian, e B.-Q. Dai, “A theoretical study on the conductivity of carbon doped BNNT”, *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 52, n° 3, p. 395–398, 2005.
- [88] S. Azevedo, “Energetic and electronic structure of  $\text{BC}_2\text{N}$  compounds”, *Eur. Phys. J. B*, vol. 44, n° 2, p. 203–207, abr. 2005.
- [89] H. P. Xiao, C. He, C. X. Zhang, L. Z. Sun, P. Zhou, e J. Zhong, “Stability, electronic structures and transport properties of armchair (10, 10)  $\text{BN/C}$  nanotubes”, *J. Solid State Chem.*, vol. 200, p. 294–298, abr. 2013.
- [90] R. C. Barbosa e R. J. Baierle, “Fluorination of  $\text{BCN}$  nanostructures: A first principles study”, *Thin Solid Films*, vol. 551, p. 136–141, jan. 2014.
- [91] T. Zhao, J. Shi, M. Huo, e R. Wan, “Electronic properties of C-doped boron nitride nanotubes studied by first-principles calculations”, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 64, p. 123–128, nov. 2014.
- [92] P. Wu, Q. Wang, G. Cao, F. Tang, e M. Huang, “Structural and electronic properties of a single C chain doped zigzag BN nanoribbons”, *Phys. Lett. A*, vol. 378, n° 10, p. 817–821, fev. 2014.
- [93] A. C. M. Carvalho, C. G. Bezerra, J. a Lawlor, e M. S. Ferreira, “Density of states of helically symmetric boron carbon nitride nanotubes.”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, n° 1, p. 15303, jan. 2014.
- [94] M. Akhavan, S. Jalili, e J. Schofield, “Effect of diameter and chirality on the structure and electronic properties of  $\text{BC}_2\text{N}$  nanotubes”, *Chem. Phys.*, vol. 455, p. 88–93, 2015.
- [95] H. Milani Moghaddam, “The  $\text{CNT/BCN/CNT}$  structure (zigzag type) as a molecular switch”, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 42, n° 2, p. 167–171, dez. 2009.
- [96] M. Mirzaei, “Calculation of chemical shielding in C-doped zigzag BN nanotubes”, *Monatshfte für Chemie - Chem. Mon.*, vol. 140, n° 11, p. 1275–1278, nov. 2009.

- [97] C. Z. Pei Wang, P. Wang, e C. Zhang, “Doped ways of boron and nitrogen doped carbon nanotubes: A theoretical investigation”, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 955, n° 1–3, p. 84–90, 2010.
- [98] A. H. Bayani, N. Shahtahmassebi, e D. Vahedi Fakhrabad, “The study of the effect of increasing adsorbed hydrogen’s atomic percentage on electronic properties of boron-nitride nanotube”, *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 53, p. 168–172, set. 2013.
- [99] L. L. Song, X. H. Zheng, H. Hao, J. Lan, X. L. Wang, e Z. Zeng, “Tuning the electronic and magnetic properties in zigzag boron nitride nanoribbons with carbon dopants”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, p. 551–555, jan. 2014.
- [100] F. L. Shyu, “Effect of electric field on persistent current of boron nitride nanotubes”, *Solid State Commun.*, vol. 188, p. 53–60, jun. 2014.
- [101] H. Xiao, C. Zhang, K. Zhang, L. Sun, e J. Zhong, “Tunable differential conductance of single wall C/BN nanotube heterostructure.”, *J. Mol. Model.*, vol. 19, n° 8, p. 2965–9, ago. 2013.
- [102] S. Dolati, A. Fereidoon, e K. Kashyzadeh, “A Comparison Study between Boron nitride Nanotubes and Carbon Nanotubes”, *Methods*, vol. 2, n° 10, p. 470–474, 2012.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será feita uma breve introdução teórica sobre os fundamentos matemáticos e métodos computacionais necessários para o desenvolvimento do trabalho. Também será apresentado a descrição teórica das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. Um estudo mais detalhado sobre cada tópico pode ser encontrado nas referências citadas ao longo do capítulo.

### 2.1 Métodos computacionais

Um dos principais objetivos da mecânica quântica é solucionar a equação de Schrödinger independente do tempo e determinar a estrutura eletrônica dos átomos e moléculas. Neste capítulo serão descritos as aproximações, os modelos e os métodos computacionais que tornam isso possível. Existem duas abordagens para a solução da equação de Schrödinger computacionalmente. Os cálculos *ab initio* tratam-se de modelos para os quais é escolhido uma função de onda e a equação de Schrödinger é solucionada usando apenas valores de constantes fundamentais e os números atômicos dos núcleos. A acurácia dessa abordagem é determinada primordialmente pelo modelo escolhido. Para moléculas grandes os métodos *ab initio* se tornam computacionalmente inviáveis. Os métodos semiempíricos foram então desenvolvidos com o objetivo de simplificar a forma da Hamiltoniana e ajustar alguns dos seus parâmetros com dados experimentais [1]. Os cálculos realizados para esse trabalho utilizaram-se de métodos *ab initio* baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Theory Functional*) com o funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06). Funcionais híbridos incluem uma porção do termo de troca (*exchange*) da Teoria de Hartree-Fock junto com a correlação obtida por outros métodos. Por isso, nesse capítulo será feito uma breve descrição de ambas as teorias. A abordagem feita aqui será baseada no livro *Quantum Chemistry, Third Edition by John P. Lowe* [2] onde pode ser obtidos mais detalhes matemáticos.

#### 2.1.1 Aproximação de Hartree-Fock e campos auto-consistentes

A solução numérica da equação de Schrodinger foi originalmente proposta por Hartree através do método denominado como campo auto-consistente (SCF, do inglês *self-consistent field*). Esse método foi aperfeiçoado por Fock e Slater para incluir os efeitos de troca de elétron (*exchange*) [1]. No método Hartree-Fock (HF) uma função de onda é dada pelo produto de Slater

$$\psi_{2n} = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \det |\phi_1(1)\bar{\phi}_1(2)\phi_2(3)\bar{\phi}_2(4) \dots \phi_n(2n-1)\bar{\phi}_n(2n)| \quad (2.1)$$

onde cada elétron é considerado movendo-se em um campo eletrostático dos núcleos e dos outros  $n - 1$  elétrons [2]. A Hamiltoniana da situação a ser considerada é descrita em coordenadas atômicas por

$$\begin{aligned} \hat{H}(1,2, \dots, 2n) &= \sum_{i=1}^{2n} \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\mu}^{\text{núcleos}} \frac{Z_{\mu}}{r_{\mu i}} \right) + \sum_{i=1}^{2n-1} \sum_{j=i+1}^{2n} \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^{2n} H_{(i)}^{core} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde  $H_{(i)}^{core}$  é a hamiltoniana para o elétron  $i$  que inclui sua energia cinética e a atração nuclear devida ao campo de um núcleo com carga  $Ze$  [2]. O somatório é feito em todos os  $2n$  elétrons e esse termo é chamado de caroço (*core*). O segundo termo descreve a interação elétron-elétron. A repulsão núcleo-núcleo é omitida, pois pode ser adicionada posteriormente à energia eletrônica como uma constante. Essa aproximação é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer<sup>1</sup>.

Algumas considerações devem ser feitas ao inserir a função de onda dada pelo determinante de Slater na Hamiltoniana. O determinante de Slater descreve a anti-simetria da função de onda através de permutações feitas com os elétrons em cada orbital. Considerando a ortogonalidade das funções de base é possível ver que a Hamiltoniana pode ser expandida em termos de um e dois elétrons. São possíveis  $2n!$  permutações. Para o termo de um elétron, somente as permutações unitárias não se anulam e o termo de um elétron é dado por

$$\langle \psi_{2n} | \sum_{i=1}^{2n} H_{(i)}^{core} | \psi_{2n} \rangle = \sum_{i=1}^{2n} 2H_{ii} \quad (2.3)$$

onde os subscritos  $i$  se referem ao índice dos orbitais moleculares [2].

---

<sup>1</sup> Devido à grande diferença de massa entre os elétrons e os núcleos o elétron responde quase instantaneamente ao um deslocamento do núcleo. Portanto, ao invés de tentar resolver a equação de Schrödinger para todas as partículas simultaneamente, a aproximação considera o núcleo em uma posição fixa e soluciona a equação para os elétrons em um potencial elétrico estático gerado pelos núcleos em um arranjo particular [1].



Para o caso das integrais contendo dois elétrons, o termo não se anula em duas situações: a primeira é quando não existe permutação (a permutação unitária) e a segunda é quando a permutação é feita com dois estados de mesmo spin. Considerando as duas situações, obtemos o termo de dois elétrons que é dado por

$$\langle \psi_{2n} | \sum' \frac{1}{r_{ij}} | \psi_{2n} \rangle = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - J_{ij}) \quad (2.4)$$

onde o termo

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) J_j \phi(1) d\tau = \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \right\rangle \quad (2.5)$$

usa o operador  $J_j$  que fornece a interação coloumbiana e é definido como

$$J_j \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right\} \phi_i(1) \quad (2.6)$$

e o termo

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) K_j \phi_i(1) d\tau = \left\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \right\rangle \quad (2.7)$$

usa o operador de troca que é definido como

$$K_j \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right\} \phi_j \quad (2.8)$$

Esse último termo tem uma grande importância, pois é onde a maioria das aproximações dos métodos semi-empíricos são feitas. Portanto, considerando as implicações da anti-simetria imposta pelo determinante de Slater, a Hamiltoniana a ser considerada pode ser reescrita como

$$\bar{E} = \langle \psi_{2n} | \hat{H} | \psi_{2n} \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.9)$$

onde  $\bar{E}$  é obtido em termos dos orbitais moleculares  $\phi_i$  para uma função de onda de camada fechada.

Aplicando o método variacional, obtemos

$$2 \sum_i \int \delta \phi_i^*(1) \left[ H_{(1)}^{core} \phi_i(1) + \sum_j (2\hat{f}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \phi_i(1) - \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(1) \right] d\tau_1 + \quad (2.10)$$

$$+ 2 \sum_i \int \delta \phi_i^*(1) \left[ H_{(1)}^{core*} \phi_i^*(1) + \sum_j (2\hat{f}_j^*(1) - \hat{K}_j^*(1)) \phi_i^*(1) - \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j^*(1) \right] d\tau_1 = 0$$

e desde que as variações  $\delta \phi_i^*$  e  $\delta \phi_i$  são independentes, cada metade da equação deve ser independentemente igual à zero [2]. Portanto, temos que

$$\left[ H_{(1)}^{core} + \sum_j (2\hat{f}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \right] \phi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (2.11)$$

para todos  $i = 1, \dots, n$  e para um certo conjunto de constantes  $\epsilon_{ij}$  [2].

O termo entre colchetes é chamado de operador de Fock, e a equação pode ser escrita como

$$\hat{F}(1) \phi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j \quad (2.12)$$

Essa não é uma equação de auto-valores mas existe uma transformação unitária tal que  $\phi'_i = \sum_j U_{ji} \phi_j$ , com  $i = 1, \dots, n$  e que transforma a equação em uma equação de auto-valores

$$\hat{F} \phi'_i = \epsilon'_i \phi'_i \quad (2.13)$$

O método de Hartree-Fock consiste então em assumir que um elétron se move em um potencial esférico médio devido a todos os outros elétrons e o núcleo o qual pode ser expresso como uma carga central no núcleo. A equação de Schrodinger é então integrada numericamente para aquele elétron e esse potencial esférico. Esse procedimento parte do princípio de que as funções de onda de todos os elétrons são conhecidas e o potencial pode ser calculado para compor a Hamiltoniana. No geral, isso não é verdade, então o cálculo se inicia com alguma

aproximação para essas funções. A equação de Schrodinger é então resolvida para todos os elétrons do átomo. O resultado é um conjunto de funções de onda aprimoradas para todos os elétrons. Essas funções de onda são novamente usadas para compor o potencial gerado por todos os elétrons e o ciclo se repete. Esse ciclo é repetido até que as funções de ondas do resultado não sejam significativamente diferentes das usadas no início do ciclo. As funções de ondas obtidas são então auto-consistente e são aceitas com uma boa aproximação das funções de onda reais [1].

### 2.1.2 Funções de base

A forma usual de representar os orbitais moleculares  $\phi$  é a combinação linear de orbitais atômicos localizados nos núcleos dos átomos (LCAO, do inglês *linear combination of atomic orbitals*) dada por

$$\phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j \quad (2.14)$$

onde  $\chi$  são os orbitais atômicos e  $c_{ji}$  são as constantes a serem determinadas.

A forma e a quantidade de orbitais atômicos dependem da escolha. A base escolhida deve ser capaz de descrever a função de onda bem o suficiente para fornecer bons resultados. Diversos tipos de funções de base têm sido sugeridos e comparados, sendo que duas delas são as mais comuns em cálculos *ab initio*. São elas as de orbitais tipo Slater (STO, do inglês *Slater type orbital*) e as tipo Gaussianas. (GTO, do inglês *Gaussian type orbital*). Quanto maior o número de funções de base ou melhor a escolha delas mais precisa a função de onda e a energia obtida será [2].

As bases STO seriam a melhor escolha se não fosse o fato de que as integrais encontradas ao calcular  $F_{ij}$  dispendem um grande custo computacional. Esse problema levou à utilização das funções do tipo Gaussianas. As funções Gaussianas têm alguns problemas em descrever os orbitais atômicos em  $r = 0$  e em  $r = \infty$ . No entanto, isso é compensado pelo fato que essas funções têm propriedades matemáticas que tornam extremamente fácil o cálculo das integrais ao calcular  $F_{ij}$  [1,2].

O problema de usar Gaussianas para descrever os orbitais atômicos pode ser contornado usando combinações lineares dessas funções de forma a aproximar a mesma de uma função

STO. À essa combinação linear é dado o nome de funções gaussianas contraídas e às funções usadas para formar essas combinações lineares é dado o nome de funções gaussianas primitivas. O número de funções de bases usadas para construir os orbitais atômicos é indicado pelo nome da função, por exemplo, para compor as funções de base 6-31G são usadas seis gaussianas para cada camada interna (*core*) e cada camada de valência é dividida em duas partes, uma interna com três gaussianas e uma externa com uma gaussiana [1,2].

### 2.1.3 Energia de Correlação

A escolha das funções de base produz diferentes funções de onda e energias. A escolha de funções de bases maiores geralmente leva à energias menores. No entanto, chegará uma hora que essa diminuição será muito pequena aproximando-se de um limite. Essa é a menor energia que pode se obter através da teoria de Hartree-Fock e não é tão baixa quanto a do sistema verdadeiro. A razão matemática para isso está no fato de que a teoria Hartree-Fock trata cada elétron como se este se movesse em um potencial médio causado pelos campos dos outros elétrons. No entanto, esses elétrons não são independentes e se repelem. Ou seja, seus movimentos são correlacionados. A energia de Hartree-Fock é maior que a energia verdadeira porque as funções de onda usadas nessa teoria são incapazes de descrever o movimento de correlação. A diferença entre a energia obtida e a energia “exata” é conhecida como energia de correlação [1,2].

### 2.1.4 A Teoria do Funcional da Densidade

O método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Theory Functional*) baseia-se na ideia de que uma função de onda de  $3N$  variáveis (desconsiderando o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis [1].

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.15)$$

Foi mostrado que as maiores dificuldades dos métodos *ab initio* são calcular as integrais de repulsão eletrônica na hamiltoniana e tratar o problema da correlação. Alguns métodos tentam aproximar essas quantidades usando função densidade  $\rho(\mathbf{r})$  com certo sucesso [2].

Um novo interesse sobre esse método surgiu em 1964 quando Hohenberg e Kohn estabeleceram uma conexão entre o estado fundamental,  $E_0$ , de um sistema e  $\rho_0$  o estado fundamental da densidade eletrônica [2].

Relembrando que a hamiltoniana de um sistema com  $n$  elétrons e  $N$  núcleos é

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{-Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.16)$$

onde o primeiro e o último termo podem ser escritos se são conhecidos quantos elétrons estão presentes, mas o termo do meio depende da carga e localização dos núcleos. Essa quantidade é chamada de potencial externo e simbolizada por  $v_{ext}(\vec{r})$ . Hohenberg e Kohn mostraram que existe uma relação única entre  $\rho_0$  e  $v_{ext}(\vec{r})$  [2]. Em outras palavras, esse teorema mostra que é possível obter a energia  $E$  (e outras propriedades) através da densidade  $\rho$ . Apesar do teorema de Hohenberg-Kohn provar que o funcional da densidade eletrônica pode ser usado pra resolver a equação de Schrodinger, o teorema não diz nada sobre a forma como esse funcional deve ser [1].

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn mostra que uma função densidade aproximada  $\rho_{0,aproximada}$  quando sujeita a um mesmo procedimento que relaciona a função densidade exata  $\rho_0$  a uma energia exata  $E_0$ , deve levar a uma energia maior que  $E_0$ . Portanto, o segundo teorema mostra que o limite variacional existe e se um procedimento para encontrar  $E$  usando  $\rho$  é conhecido, então o método variacional pode ser aplicado. A barreira encontrada é a falta de um procedimento exato para obter  $E$  usando  $\rho$ , por isso o estudo de funcionais que relacionam a energia com a densidade eletrônica é uma área bastante ativa de pesquisa [2].

Assim como os métodos baseado em funções de onda, o funcional  $E[\rho]$  pode ser separado em uma contribuição para a energia cinética do elétron,  $T[\rho]$ , a atração entre núcleo e elétron,  $E_{ne}[\rho]$ , e a repulsão eletrônica,  $E_{ee}[\rho]$ . Essa última pode ainda ser separada nos termos de Coulomb,  $J[\rho]$ , e o de troca,  $K[\rho]$ . O termo de Coulomb e da atração entre núcleo e elétron podem ser facilmente escritos em termos da densidade eletrônica usando as expressões usadas nos métodos de funções de onda. Para um tratamento correto da energia cinética do elétron a função de onda precisa ser diferenciada (devido ao operador  $\nabla$ ) e isso leva ao método

proposto por Kohn e Sham de expressar a densidade em termos de orbitais  $\phi$  de um elétron (construídos numericamente através de STO ou GTO) [2].

Esses orbitais permitem calcular a energia cinética de forma similar a teoria de Hartree-Fock

$$T_S = \sum_{i=1}^n \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (2.17)$$

e obter a densidade eletrônica, definida em termos dos orbitais de Kohn-Sham como

$$\rho_S = \sum_i^n |\phi_i|^2 \quad (2.18)$$

A energia final então é expressa como

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.19)$$

Aplicando o método variacional nessa equação considerando o vínculo de que a densidade total de cargas é fixa, obtemos o funcional com um termo onde aparece a derivada do funcional  $E_{xc}[\rho]$  em relação a  $\rho$  [3]. Assumindo a existência de  $E_{xc}[\rho]$  pode ser usada uma estimativa inicial da densidade eletrônica usada para solucionar as equações de autovalores de Kohn-Sham para obter os orbitais que podem ser usados para definir uma nova densidade eletrônica, até que a diferença entre as densidades obtidas seja menor do que um valor estipulado.

A forma exata de  $E_{xc}[\rho]$  atualmente não é conhecida, no entanto uma grande lista de funcionais tem sido sugerida. Geralmente a maioria dos funcionais propostos são divididos em uma parte relacionada à energia de troca, de  $E_x[\rho]$ , e outra parte em relação a energia de correlação, de  $E_c[\rho]$ . A princípio o termo de troca pode ser calculado de forma exata da mesma maneira que  $T_S$  mas isso geralmente não é feito devido ao desbalanceamento entre  $E_x[\rho]$  e  $E_c[\rho]$ . Em orbitais híbridos uma porcentagem dessa energia de troca exata é inclusa no  $E_{xc}[\rho]$  [2].

A grande vantagem dos métodos DFT atuais é que como  $E_{xc}[\rho]$  inclui implicitamente um quantidade da correlação eletrônica, a acurácia dos métodos DFT é similar à de métodos mais complexos, porém com menor custo computacional [2].

O funcional utilizado nesse trabalho foi o funcional híbrido Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [4] desenvolvido com foco em grandes moléculas e cálculos com condições periódicas de contorno. Esse funcional fornece bons resultados para os parâmetros de rede e *gap* de energia [5,6] com um razoável custo computacional [6].

## 2.2 Os Nanotubos

Nesta seção será feita uma introdução da nomenclatura normalmente utilizada nos estudos com nanotubos e uma introdução teórica em relação à estrutura atômica e propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. Mais detalhes sobre essas estruturas podem ser encontrados no livro *Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties*. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2004 [7], o qual essa seção foi baseada.

### 2.2.1 A estrutura dos nanotubos

O modelo teórico que descreve um nanotubo de carbono é o de que a sua estrutura pode ser descrita como uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo. Por isso, a estrutura cristalina dos nanotubos é descrita com base na estrutura do grafeno e seus vetores de rede [8]. A Figura 2.1 mostra a rede do grafeno onde a célula unitária é formada pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  e contém dois carbonos nas posições  $\frac{1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  e  $\frac{2}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  com os vetores de rede com comprimento de  $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,461 \text{ \AA}$  formando ângulos de  $60^\circ$  [7].

O vetor quiral é definido como um vetor que liga dois pontos da rede cristalina do grafeno através da combinação linear dos vetores de base dado por

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.20)$$

onde  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são vetores unitários e  $n$  e  $m$  são inteiros. Um nanotubo é descrito pelo cilindro formado ao unir esses dois pontos da rede enrolando a folha de grafeno em um formato tubular. Assim, a circunferência descrita pelo vetor  $\vec{C}_h$ , o qual é denotado pelo par de inteiro  $(n, m)$ , define um tubo em particular. A geometria do grafeno e o vetor quiral determinam os

parâmetros estruturais como o diâmetro, a célula unitária e o número de átomos de carbono, bem como o tamanho e a forma da zona de Brillouin [7].

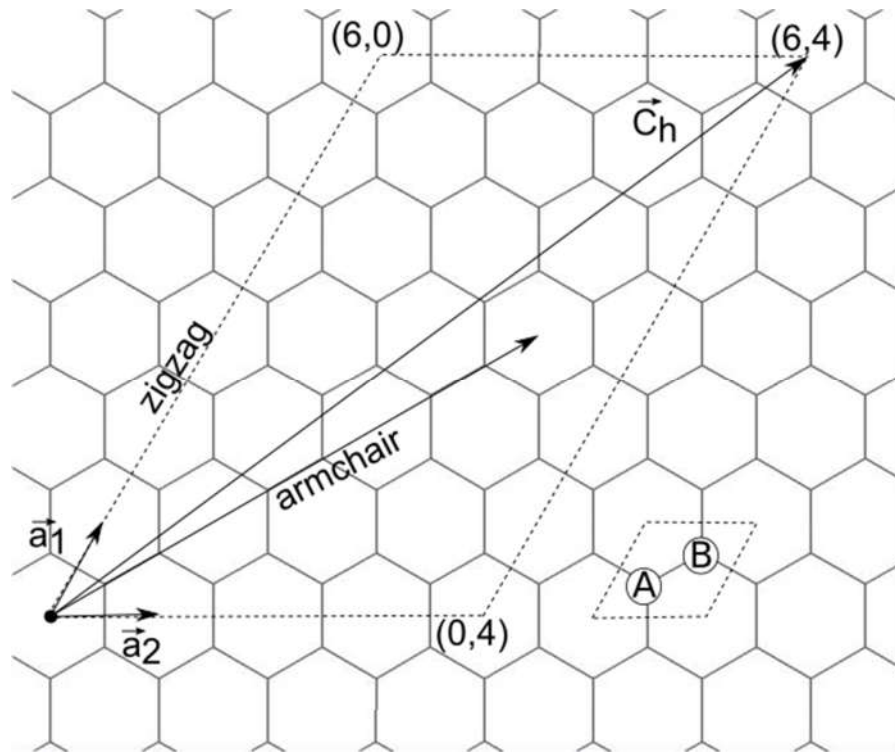


Figura 2.1 - Rede do grafeno com os vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  indicados. Os átomos de base A e B também estão indicados na figura. Fonte: próprio autor.

A direção do vetor quiral é medida pelo ângulo quiral  $\theta$  que é definido como o ângulo entre os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{C}_h$  e pode ser calculado por

$$\cos \theta = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_1}{|\vec{a}_1| \cdot |\vec{C}_1|} \quad (2.21)$$

Para cada nanotubo com  $\theta$  entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$  existe um tubo equivalente com  $\theta$  entre  $30^\circ$  e  $60^\circ$  com a hélice formada pelos pontos de rede em sentido contrário. Devido à simetria  $C_6$  do grafeno, para qualquer vetor quiral, existe um equivalente com  $\theta \geq 60^\circ$ , portanto será considerado somente os casos de nanotubos com  $n_1 \geq n_2 \geq 0$  (ou  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ ) [7].

Nanotubos do tipo  $(n, 0)$ , ou seja, com  $\theta = 0^\circ$  são chamados de zigzag, pois exibem um padrão zigzag ao longo da circunferência (Figura 2.2a). Nanotubos  $(n, n)$  são chamados armchair, e têm ângulo quiral de  $\theta = 30^\circ$  (Figura 2.2b). Ambos são chamados de tubos aquirais. Nanotubos com  $0 < \theta < 30^\circ$  são chamados nanotubos quirais, como por exemplo,



o nanotubo (7,5). Muitas propriedades, incluindo as propriedades eletrônicas, variam com esse vetor [7].

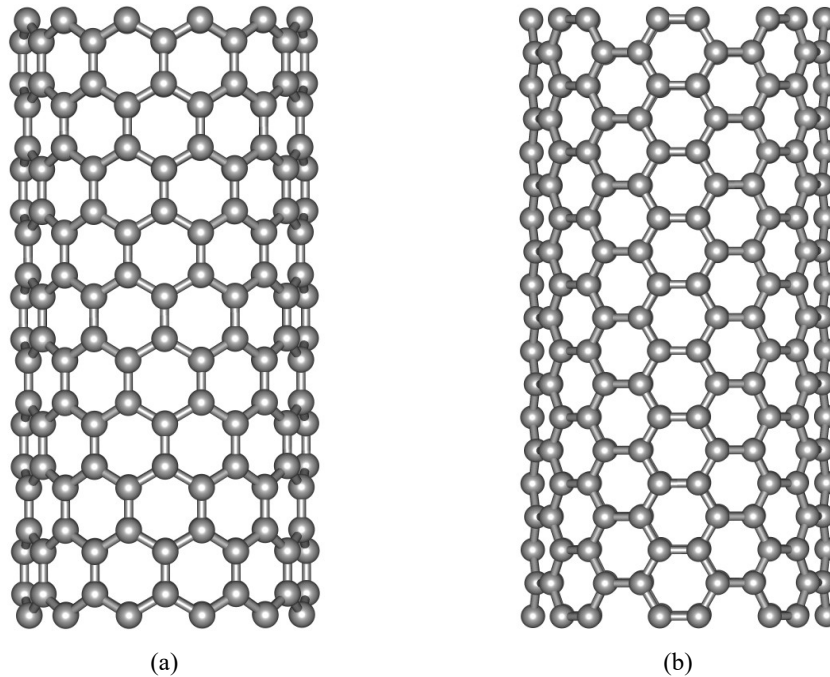


Figura 2.2 – Vista lateral dos nanotubos (a) zigzag e (b) armchair. Observe a distribuição de carbono ao longo da direção circunferencial construindo padrões zigzag e armchair. Fonte: próprio autor

A circunferência do tubo é dada pelo comprimento do vetor quiral, portanto o diâmetro do nanotubo pode ser calculado com

$$d = \frac{\vec{C}_h}{\pi} = \frac{\vec{a}_0}{\pi} \sqrt{n_1^2 + n_1 n_2 + n_2^2} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{N} \quad (2.22)$$

onde  $N = n^2 + n m + m^2$ . O menor vetor de rede do grafeno  $\vec{T}$  perpendicular a  $\vec{C}_h$  define o vetor de translação do nanotubo. Em geral, o vetor  $\vec{T}$  é determinado pelos índices do vetor quiral  $(n, m)$  e dado por

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 = \frac{2n_2 + n_1}{d_R} \vec{a}_1 - \frac{2n_1 + n_2}{d_R} \vec{a}_2 \quad (2.23)$$

com módulo

$$T = |\vec{T}| = \frac{\sqrt{3(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)}}{d_R} \quad (2.24)$$

onde  $d_R$  é o máximo divisor comum (MDC) entre  $2n + m$  e  $2m + n$ . A célula unitária do nanotubo é então formada por um cilindro de altura  $T$  e diâmetro  $d$ .

Os vetores da rede recíproca ao longo do eixo do nanotubo, dado por  $\vec{k}_2$  e ao longo da direção circunferencial  $\vec{k}_1$ , são obtidos da relação

$$R_i \cdot k_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.25)$$

e são dados por

$$\vec{k}_1 = \frac{1}{N}(t_1\vec{b}_2 - t_2\vec{b}_1) \quad (2.26)$$

$$\vec{k}_2 = \frac{1}{N}(n_2\vec{b}_1 - n_1\vec{b}_2) \quad (2.27)$$

os quais formam a base para a rede recíproca.

## 2.2.2 Propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono

Sabe-se que os nanotubos de carbono podem ter comportamento metálico ou semicondutor dependendo de sua quiralidade. Dresselhaus mostrou que esse comportamento pode ser descrito e previsto, com certas limitações, através do modelo conhecido como *zone-folding* [9]. Esse modelo consiste em aplicar condições de contorno impostas pela curvatura do nanotubo à estrutura eletrônica do grafeno. Por isso, é necessário compreender primeiro a aproximação *tight-binding* aplicada a uma folha de grafeno, que permite uma descrição simples da estrutura eletrônica desse sistema. Neste modelo, a função de onda eletrônica é escrita como a combinação linear de orbitais atômicos localizados em cada átomo. A precisão do método depende do comprimento de cada função de onda em relação a constante de rede. Mais especificamente, a precisão depende da integral de sobreposição. Se esta for suficientemente pequena o modelo *Tight-binding* fornece uma descrição próxima de métodos mais complexos [7]. O procedimento e descrição feitos nessa seção foram baseados no livro *Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties*. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2004 [7].

Apesar de nesse trabalho ser utilizado cálculos *ab initio* o conhecimento do modelo *zone-folding* é de fundamental importância para o estudo dos nanotubos e várias vezes durante o trabalho esse modelo será citado.

O átomo de carbono na folha de grafeno possui quatro elétrons de valência. Um elétron  $2s$  e três elétrons  $2p$ . As ligações entre os dois átomos de carbono da célula unitária são realizadas através de uma ligação  $\sigma$  com orbitais com hibridização  $sp^2$  formada pelos orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  e simétrica em relação à reflexão através do plano do grafeno e uma ligação  $\pi$  deslocalizada formada pelos orbitais  $p_z$  que é antissimétrica em relação à reflexão planar. Devido a questões de simetria podemos tratar os elétrons  $p_z$  de forma independente dos outros elétrons de valência [2]. Além disso, as ligações  $\sigma$  tem o valor de energia longe do nível de Fermi, portanto somente os orbitais  $\pi$  são relevantes no estudo da condutividade desse material [7].

Para encontrar as estruturas de banda dos orbitais  $\pi$  do grafeno, será resolvida a equação de Schrödinger, dada por

$$H\Psi(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k})\Psi(\mathbf{k}) \quad (2.28)$$

onde  $H$  é a Hamiltoniana,  $E$  são os autovalores no vetor de onda  $\mathbf{k}$  e  $\Psi(\mathbf{k})$  são as autofunções. As autofunções podem ser escritas como uma combinação linear de funções de Bloch  $\Phi_l(\mathbf{k})$ .

$$\Psi(\mathbf{k}) = \sum_l C_l \Phi_l(\mathbf{k}) \quad (2.29)$$

Na aproximação *Tight-binding* as funções de Bloch  $\Phi_l$  são escritas como combinações lineares de funções de ondas atômicas. A célula unitária do grafeno contém dois átomos de carbono, o átomo A e o átomo B (Figura 2.1). Com o orbital  $2p_z$  normalizado de um dos átomos de carbono  $\varphi(\mathbf{r})$  podemos construir a função de Bloch para o átomo A.

$$\Phi_A = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \quad (2.30)$$

Uma função equivalente pode ser escrita para  $\Phi_B$ . Aqui  $N$  é o número de células unitárias no sólido e  $\mathbf{R}_A$  é um vetor da rede. A soma é feita sobre todas as células unitárias.

Resolvendo a equação de Schrödinger (2.28) substituindo  $\Psi$  pela combinação linear dada em (2.29) e multiplicando ambos os lados por  $\Phi_A$  e  $\Phi_B$ , encontramos

$$\begin{aligned} C_A[H_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k})] + C_B[H_{AB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}(\mathbf{k})] &= 0 \\ C_A[H_{BA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{BA}(\mathbf{k})] + C_B[H_{BB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{BB}(\mathbf{k})] &= 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

onde  $C_A$  e  $C_B$  são definidos através da equação (2.29).  $H_{IJ}$  são os elementos de matriz da Hamiltoniana e  $S_{IJ}$  é a matriz de sobreposição entre as funções de Bloch

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | H | \Phi_J \rangle \quad (2.32)$$

$$S_{IJ} = \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \quad (2.33)$$

O sistema das equações (2.31) tem uma solução não trivial se o determinante  $\det|H - ES|$  é nulo. Como para o grafeno o átomo A e B são os mesmos (ambos são carbono) os elementos de matriz  $H_{AA}$  e  $H_{BB}$  são os mesmos e os elementos  $H_{BA}$  é o complexo conjugado de  $H_{AB}$ . Portanto, a equação secular para os orbitais  $\pi$  do grafeno é

$$\begin{vmatrix} H_{AA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) & H_{AB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{BA}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{BA}(\mathbf{k}) & H_{BB}(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k})S_{BB}(\mathbf{k}) \end{vmatrix} = 0 \quad (2.34)$$

Resolvendo este determinante temos

$$E(\mathbf{k})^\pm = \frac{-(-2E_0 + E_1) \mp \sqrt{(-2E_0 + E_1)^2 - 4E_2E_3}}{2E_3} \quad (2.35)$$

Com

$$\begin{aligned} E_0 &= H_{AA}(\mathbf{k})S_{AA}(\mathbf{k}) & E_1 &= S_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}(\mathbf{k}) + H_{AB}(\mathbf{k})S_{AB}^*(\mathbf{k}) \\ E_2 &= H_{AA}^2(\mathbf{k}) - H_{AB}(\mathbf{k})H_{AB}^*(\mathbf{k}) & E_3 &= S_{AA}^2(\mathbf{k}) - S_{AB}(\mathbf{k})S_{AB}^*(\mathbf{k}) \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde  $E(\mathbf{k})^+$  são os autovalores para a combinação simétrica de funções de ondas atômicas e corresponde a energia da banda de valência.  $E(\mathbf{k})^-$  é o autovalor da combinação antissimétrica e corresponde a banda de condução. Algumas aproximações podem ser feitas nas equações

(2.36). Desconsiderando a sobreposição entre as funções de onda centrada em átomos diferentes ( $S_{AA} = 1$  e  $S_{AB} = 0$ )  $E_1$  se anula e  $E_3$  é igual 1. Então a equação (2.35) se torna

$$E_{s=0}(\mathbf{k})^{\pm} = H_{AA}(\mathbf{k}) \mp |H_{AB}(\mathbf{k})| \quad (2.37)$$

A equação (2.35) pode ser simplificada ainda mais, assumindo que somente átomos próximos interagem entre si. Mais precisamente, cada átomo de carbono interage somente com seus 3 vizinhos mais próximos. Assim  $H_{AA}$  se torna constante e reflete somente a propriedade do átomo A.

Sabendo que as bandas  $\pi$  e  $\pi^*$  se cruzam no ponto K no nível de Fermi

$$H_{AA} - |H_{AB}(K)| = H_{AA} + |H_{AB}(K)| = E_F = 0 \quad (2.38)$$

ou para a energia da aproximação dos vizinhos mais próximos

$$E_{s=0}^{nn}(\mathbf{k})^{\pm} = \pm |H_{AB}(\mathbf{k})| \quad (2.39)$$

Nesta aproximação as bandas de valência e de condução do grafeno são simétricas em relação ao nível de Fermi.

Os elementos de matriz  $H_{IJ}$  e as integrais de sobreposição  $S_{IJ}$  são calculadas explicitamente das funções de Bloch (2.30). Para o átomo A o elemento de matriz  $H_{AA}$  é

$$H_{AA} = \langle \Phi_A | H | \Phi'_A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_{A'}} \langle e^{ikR_A} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{ikR_{A'}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \rangle \quad (2.40)$$

A primeira soma é sobre todos os N átomos do tipo A no grafeno. Para que seja incluída somente a interação com os vizinhos mais próximos de cada átomo, a segunda soma tem somente um termo,  $\mathbf{R}_{A'} - \mathbf{R}_A$ .

$$\begin{aligned} H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{R_A} e^{ik(\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{A'})} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{ikR_{A'}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} N \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{ikR_{A'}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \rangle = \epsilon_{2p} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Como mencionado, o elemento de matriz  $H_{AA}$  é constante para interações de vizinhos próximos. O termo  $\epsilon_{2p}$  não é a energia exata para o estado  $2p_z$  de cada átomo de carbono isolado por causa do potencial periódico do cristal. Conhecendo a Hamiltoniana e os orbitais atômicos  $\varphi_A$  pode ser calculado  $\epsilon_{2p}$ . Frequentemente, constantes como esta são ajustadas empiricamente através dos resultados experimentais ou resultados de cálculos *ab initio*. O elemento de matriz  $S_{AA}$  é encontrado da mesma forma que  $H_{AA}$ . Os elementos de matriz entre os átomos A e B são dados pela expressão

$$H_{AB} = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle \quad (2.42)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{R_A} \sum_{R_B} e^{ik(R_B - R_A)} \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | e^{ikR_{A'}} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle$$

A segunda soma é feita sobre todos os três vizinhos mais próximos do átomo A. Os vetores  $R_{1i} = R_{B_{1i}} - R_A$  com ( $i = 1, 2, 3$ ) apontam na direção dos vizinhos  $B_{1i}$  e podem ser encontrados através das expressões

$$R_{11} = \frac{1}{3}(2\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2) \quad (2.43)$$

$$R_{12} = \frac{1}{3}(-\mathbf{a}_1 - 2\mathbf{a}_2)$$

$$R_{13} = \frac{1}{3}(-\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)$$

Inserindo as equações (2.43) em (2.42) e fazendo o somatório, temos três integrais do tipo  $\langle \varphi_A | H | \varphi_{B_{1i}} \rangle$  na equação (2.42). Como os  $\varphi$  são radialmente simétricos no plano do grafeno e as integrais só dependem da distância entre os átomos A e B que são as mesmas para os três átomos vizinhos, pode-se definir um parâmetro ajustável  $\gamma_0$  de modo que

$$H_{AB} = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_{11}) \rangle (e^{ikR_{11}} + e^{ikR_{12}} + e^{ikR_{13}}) = \quad (2.44)$$

$$= \gamma_0 (e^{-\frac{1}{3}ik(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)}) (e^{ika_1} + e^{ika_2})$$

onde  $\gamma_0$  é chamado de energia de interação carbono-carbono. O mesmo tratamento feito para  $H_{AB}$  é aplicado para obter os elementos de matriz  $S_{AB}$  que possui a mesma dependência em  $\mathbf{k}$ , mas ao invés de  $\gamma_0$  a integral  $s_0 = \langle \varphi_A | \varphi_{B1i} \rangle$  aparece como

$$S_{AB}(\mathbf{k}) = s_0(e^{-\frac{1}{3}ik(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2)})(e^{ika_1} + e^{ika_2} + 1) \quad (2.45)$$

Os termos  $H_{AB}$  e  $S_{AB}$  são funções complexas de  $\mathbf{k}$ . No entanto, as energias  $E_i$  nas equações (2.36) dependem somente dos produtos dos elementos de matriz com seu complexo conjugado. Por exemplo, podemos obter para  $E_2$

$$E_2 = \epsilon_{2p} - \gamma_0^2 [3 + 2\cos\mathbf{k}\mathbf{a}_1 + 2\cos\mathbf{k}\mathbf{a}_2 + 2\cos\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_2)] \quad (2.46)$$

de maneira semelhante, termos com cosseno aparecem nos outros  $E_i$ . Para simplificar a notação, serão introduzidas as funções

$$u(\mathbf{k}) = 2\cos\mathbf{k}\mathbf{a}_1 + 2\cos\mathbf{k}\mathbf{a}_2 + 2\cos\mathbf{k}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2) \quad (2.47)$$

$$f(\mathbf{k}) = 3 + u(\mathbf{k})$$

Os vetores de onda  $\mathbf{k}$  do grafeno são dados em unidades de vetores da rede recíproca  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$  ou coordenadas cartesianas da rede recíproca. Para este dois sistemas de coordenadas pode-se calcular os produtos escalares em (2.47)

$$u_{12}(v, w) = 2 \cos(2\pi v) + 2 \cos(2\pi w) + 2\cos(2\pi(v - w)) \quad (2.48)$$

$$f_{12}(v, w) = 3 + u(v, w)$$

E

$$u_{xy}(x, y) = 2 \cos(a_0 y) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}a_0}{2} x\right) \cos\left(\frac{a_0}{2} y\right) \quad (2.49)$$

$$f_{xy}(x, y) = 3 + u_{xy}(x, y)$$

A forma geral das equações (2.47) é válida independente do sistema de coordenadas para  $\mathbf{k}$ . Inserindo os elementos de matriz nas equações (2.36) e (2.35) temos os autovalores

$$E^{\pm}(k_1, k_2) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{f_{12}(k_1, k_2)}}{1 \pm s_0 \sqrt{f_{12}(k_1, k_2)}} \quad (2.50)$$

A equação (2.50) fornece uma forma geral da estrutura de bandas e é amplamente utilizada como a aproximação *tight-binding* para o grafeno. Esta equação no ponto K ( $k_1 = \frac{1}{3}, k_2 = -\frac{1}{3}$ ) se anula. A diferença de energia entre as bandas de condução e de valência é zero em relação ao nível de Fermi neste ponto, portanto  $\epsilon_{2p} = 0$ . O valor de  $s_0$  é zero ou um, e  $\gamma_0$  é negativo porque as soluções simétricas da equação secular são o estado  $\pi$  (ligante).

Utilizando a equação (2.49) e a relação trigonométrica  $\cos(2x) = 2\cos^2x - 1$ , a equação (2.50) pode ser escrita como

$$E = \epsilon_0 \pm \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{a_0 y}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3} a_0 x}{2}\right) \cos\left(\frac{a_0 y}{2}\right)} \quad (2.51)$$

A relação de dispersão da Equação (2.51) é calculada ao longo do perímetro do triângulo formado pelos pontos de alta simetria  $\Gamma$ , K e M da primeira zona de Brillouin para o grafeno (Figura 2.3).

A Figura 2.4 mostra a comparação do resultado obtido para a estrutura de bandas do grafeno pelo método *tight-binding* comparado aos resultados obtidos por cálculos *ab initio*.



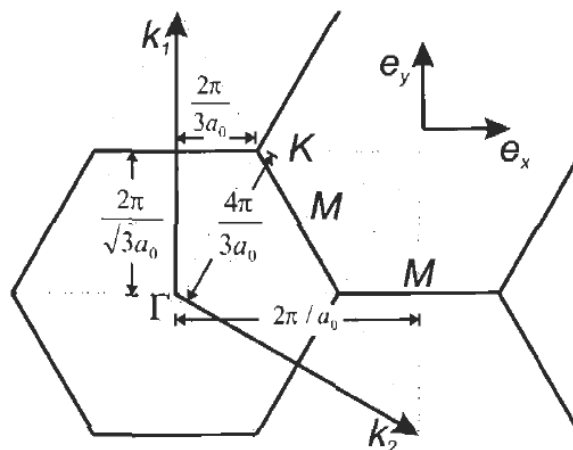


Figura 2.3 - Primeira zona de Brillouin com os pontos de alta simetria  $\Gamma$ ,  $\mathbf{K}$  e  $\mathbf{M}$ . Os vetores da rede recíproca  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$ , em coordenadas cartesianas são  $\vec{k}_1 = (0, 1) \frac{\pi}{\sqrt{3}a_0}$  e  $\vec{k}_2 = \left(\frac{1\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}\right) \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}$ . Fonte: *Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties*. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2004 [7].

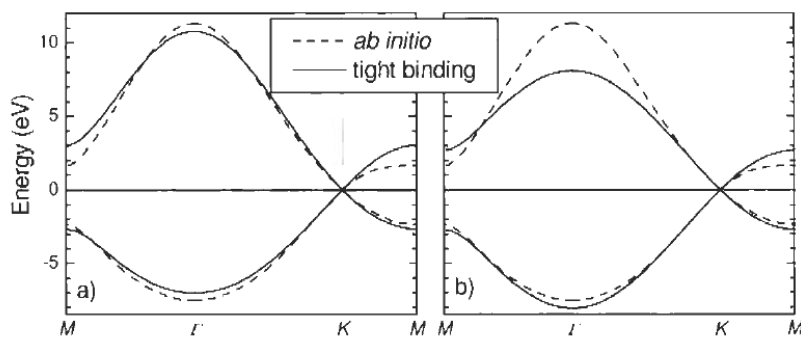


Figura 2.4 - Estruturas de bandas para o grafeno através da aproximação *Tight-binding*. (a) Linhas cheias mostram o melhor ajuste das bandas  $\pi$  com sobreposição finita ( $\gamma_0 = -2,84 \text{ eV}$ ,  $s_0 = 0,07 \text{ eV}$ ). (b) Sobreposição  $s_0$  zero e  $\gamma_0 = 2,7 \text{ eV}$ . Os parâmetros foram obtidos por ajustes de mínimos quadrados com resultados de métodos ab-initio próximos ao ponto  $\mathbf{K}$ . A estrutura de bandas obtida pelo método ab-initio é mostrada nas linhas pontilhadas. Fonte: *Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties*. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2004 [7].

Na próxima seção será estudado o modelo *zone folding*. Esse modelo utiliza-se dos resultados obtidos nessa seção através do *tight-binding* aplicada à folha de grafeno para prever o comportamento eletrônico dos nanotubos adicionando condições periódicas de contorno através da curvatura do nanotubo.

### 2.2.3 O modelo *zone folding* aplicado ao nanotubo de carbono

Nesta seção, será feita uma breve explicação do modelo *zone folding* com base no método *tight-binding* visto na seção anterior. Este método explica razoavelmente bem como as características eletrônicas dos nanotubos de carbono variam com sua quiralidade [7].

Ao longo do eixo do tubo, que definimos como o eixo  $z$ , o vetor da rede recíproca  $k_z$  tem comprimento

$$k_z = \frac{2\pi}{a} \quad (2.52)$$

como o tubo é infinitamente longo, o vetor  $k_z$  é contínuo. A primeira zona de Brillouin na direção  $z$  é o intervalo<sup>2</sup>  $\left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ . Ao longo da circunferência  $C$  do tubo, qualquer vetor  $k_{\perp}$  é quantizado de acordo com a condição de contorno

$$m \cdot \lambda = |C| = \pi \cdot d \Leftrightarrow k_{\perp, m} = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{|C|} \cdot m = \frac{2}{d} \cdot m \quad (2.53)$$

onde  $m$  é inteiro e pode ter os valores  $-\frac{q}{2} + 1, \dots, 0, 1, \dots, \frac{q}{2}$ , e  $q$  é o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo. Uma função de onda com vetor  $k_{\perp, m} = \frac{2}{d} \cdot m$  tem  $2m$  nós em volta da circunferência. O máximo  $|k_{\perp, m}|$  (comprimento de onda mínimo) segue o número de átomos ( $2q$ ) da célula unitária (uma projeção dos átomos de carbono na circunferência do tubo leva à pares equidistantes de átomos de carbono). Então, pelo menos 4 átomos são necessários para definir um comprimento de onda ( $|m| \leq \frac{q}{2}$ ). A primeira zona de Brillouin então, consiste em  $q$  linhas paralelas ao eixo  $z$  separada por  $k_{\perp} = \frac{2}{d}$  e  $k \in \left(-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$ .

Projetando os vetores de onda permitidos de um nanotubo na zona de Brillouin do grafeno, encontramos uma série de linhas paralelas (Figura 2.5). O comprimento, o número e a orientação dessas linhas dependem da quiralidade do tubo. A ideia por trás do modelo *zone folding* é que a estrutura de bandas eletrônicas de um nanotubo é dado pela energia eletrônica do grafeno ao longo das linhas permitidas.

---

<sup>2</sup> Na representação do intervalo, os parênteses  $()$  representam um intervalo aberto e os colchetes  $[]$  representam intervalo fechado.

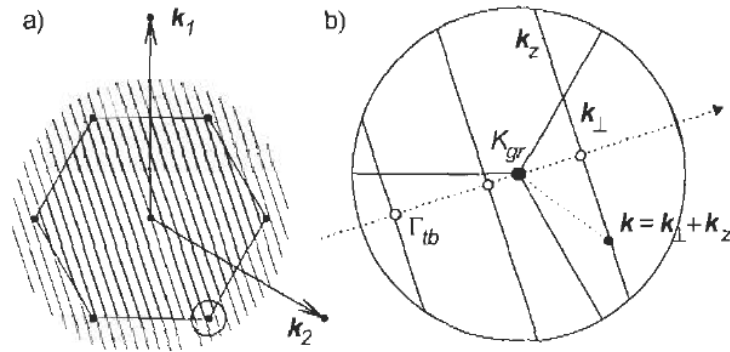


Figura 2.5 – (a) Estados permitidos  $\vec{k}$  de um nanotubos na zona de Brillouin do grafeno, (b) Vista expandida dos vetores de onda  $\vec{k}$  permitidos no ponto  $\mathbf{K}$  do grafeno.  $\vec{k}_\perp$  é um vetor de onda permitido em volta da circunferência do tubo;  $\vec{k}_z$  é contínuo. Os pontos abertos são os pontos que correspondem ao ponto  $\Gamma$  do tubo. Fonte: *Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties*. By S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, 2004 [7].

Foi mostrado que a banda de valência e de condução do grafeno se cruzam no ponto  $\mathbf{K}$  da zona de Brillouin. Se o ponto  $\mathbf{K}$  do grafeno pertence aos estados permitidos do nanotubo, ele é metálico. Se não pertence, o nanotubo é um semicondutor de *gap* moderado.

Para quantificar este argumento, consideramos um nanotubo de quiralidade  $(n, m)$ . A Figura 2.5 mostra os estados quantizados de um nanotubo. Os estados eletrônicos são restritos aos vetores  $\vec{k}$ , tal que  $\vec{C}_h \cdot \vec{k} = 2\pi q$ , onde  $\vec{C}_h$  é o vetor quiral do nanotubo e  $q$  é inteiro. Para o nanotubo representado na Figura 2.5(b), o ponto  $\mathbf{K}$  não é um estado permitido e o nanotubo é um semicondutor. O ponto  $\mathbf{K}$  do grafeno está localizado em  $\frac{1}{3}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ , então um nanotubo é um metal se

$$\vec{C}_h \cdot \mathbf{K} = 2\pi q = \frac{1}{3}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3}(n - m) \quad (2.54)$$

ou se

$$3q = n - m \quad (2.55)$$

Essa regra é usada para determinar se um nanotubo de carbono é ou não condutor. Como foi mostrado, é a curvatura do nanotubo que induz a uma abertura do *gap* em uma folha de grafeno que originalmente possui *gap* nulo. Na seção seguinte, será mostrado como que o

mesmo modelo pode explicar porque as folhas de h-BN e os nanotubos de BN são isolantes com um valor de gap da ordem de 5 eV.

## 2.2.4 Os nanotubos de nitreto de boro

Os nanotubos de nitreto de boro podem ser formados enrolando uma folha de h-BN [10,11]. Assim como os nanotubos de carbono, os nanotubos de BN (BNNTs) podem ser de parede simples ou de paredes múltiplas. Da mesma forma que os nanotubos de carbono, a base da célula unitária de um nanotubo de BN é formada por dois átomos. A diferença entre os dois casos, é que enquanto no primeiro esses são dois átomos de carbono, no segundo é um átomo de boro e um átomo de nitrogênio. Essa diferença faz com que ocorra uma abertura no *gap* eletrônico e que o nanotubos de BN seja isolante, ao contrário do nanotubo de carbono que pode ser metálico ou semicondutor.

Novamente os inteiros  $(n, m)$  são usados para representar a estrutura dos BNNTs. Os BNNTs  $(n, 0)$  são zigzag, e BNNTS  $(n, n)$  são armchair. Os outros são tubos quirais, assim como para os CNTs.

A diferença mais importante entre o h-BN e o grafite é o forte caráter iônico das ligações B-N resultante da grande afinidade eletrônica do nitrogênio quando comparada com o boro. Apesar da folha de grafeno ser semimetálica, o caráter iônico das ligações B-N resulta em uma grande abertura do gap para o h-BN. Esta abertura do *gap* pode ser compreendida através do modelo *tight-binding*.

A relação de dispersão obtida através do método *tight-binding*, para o h-BN, pode ser escrita como

$$E(k) = \pm \sqrt{\left(\frac{\Delta}{4\gamma}\right)^2 + \alpha(k)^2} \quad (2.56)$$

onde  $\Delta = E_A - E_B$  e

$$\alpha(k) = \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{k_x a \sqrt{3}}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.57)$$

Pode ser mostrado que  $\alpha(k)$  anula-se  $k = K = \frac{2\vec{a}_1 + \vec{a}_2}{3}$ . No caso do grafeno os átomos A e B são carbono e por isso  $E_A = E_B$  e  $\Delta = 0$ . Isto explica o comportamento metálico do grafeno. No entanto, no caso do h-BN, como os átomos A e B são átomos diferentes,  $\Delta$  não zera no ponto  $k = K$  e toma o valor de  $E_{BN}(k = K) = 2\Delta$ . Este gap independe do fator  $\alpha(k)$ , que depende da estrutura cristalina e do fator  $\gamma$ . Portanto o gap de compostos BN, incluindo os nanotubos de BN, não depende da estrutura atômica [12].

### 2.2.5 Os nanotubos $B_xC_yN_z$

Os nanotubos de BN são estruturalmente similares aos nanotubos de carbono. As suas semelhanças químicas permitem que estruturas híbridas possam ser criadas. A primeira síntese de nanotubos  $B_xC_yN_z$  foi feita em 1994 por Stephan e colaboradores [13] através de descarga em arco entre um catodo de grafite e um anodo preenchido com boro amorfo em um atmosfera de nitrogênio. Desde 1994, os nanotubos  $BC_2N$  têm sido estudados teoricamente e experimentalmente [14]. Sabe-se que as estruturas eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  é dependente de sua composição química e sua estrutura geométrica [15]. Sabe-se também que teoricamente, o *gap* de energia dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  são controláveis variando sua composição química, o que lhes confere potencial aplicação como dispositivos nanoeletrônicos.

No entanto, apesar da possibilidade de modificar os *gaps* dessas estruturas somente modificando a sua composição química, pouco se sabe até então, sobre como isso acontece. O modelo *zone folding* não pode ser aplicado a essas estruturas pois a aproximação de só utilizar os orbitais  $\pi$  não garante resultados satisfatórios. Neste trabalho, no Capítulo 4 importantes contribuições serão feitas em relação às propriedades eletrônicas dessas estruturas.

## 2.3 Referências

1. P. Atkins e R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Fifth (2011).
2. J. P. Lowe e K. Peterson, *Quantum Chemistry*, 3 edition (Academic Pres, 2005).
3. J. D. M. Vianna, A. Fazzio, e S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*, 1a ed (Editora Livraria da Física, 2004).
4. T. M. Henderson, A. F. Izmaylov, G. Scalmani, e G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **131**, 44108 (2009).
5. J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, e R. L. Martin, *J. Chem. Phys.* **123**, 174101 (2005).
6. A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, e M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).
7. S. Reich, C. Thomsen, e J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties* (2003).
8. M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, e R. Saito, *Phys. Rev. B* **45**, 6234 (1992).

9. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, e R. Saito, *Solid State Commun.* **84**, 201 (1992).
10. A. Rubio, J. Corkill, e M. Cohen, *Phys. Rev. B* **49**, 5081 (1994).
11. X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, e M. L. Cohen, *Europhys. Lett.* **28**, 335 (1994).
12. X. Blase e H. Chacham, in *B-C-N Nanotub. Relat. Nanostructures* (Springer New York, New York, 2009), p. 83.
13. O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, e P. Lefin, *Science* **266**, 1683 (1994).
14. Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, e S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **50**, 4976 (1994).
15. X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, e R. Car, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 197 (1997).
16. D. M. Eigler e E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
17. C. H. Lee, V. K. Kayastha, J. Wang, e Y. K. Yap, in *B-C-N Nanotub. Relat. Nanostructures* (Springer New York, New York, NY, 2009), p. 1–22.
18. S. Dolati, A. Fereidoon, e K. Kashyzadeh, *Methods* **2**, 470 (2012).
19. The Jmol Team, *jmol.sourceforge.net* (2007).
20. T. Williams e C. Kelley, ... [Doc. Http//Sourceforge. Net/Projects/Gnuplot](http://Sourceforge.Net/Projects/Gnuplot) (2010).

### 3 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS NANOTUBOS $B_xC_yN_z$ .

#### 3.1 Introdução

Experimentalmente é possível sintetizar nanojunções híbridas ( $B_xC_yN_z$ ) a partir da junção de dois nanotubos semi-infinitos - um BNNT e um de CNT - ou alternando segmentos de CNTs e BNNTs, com junção radial [1]. Nanotubos relativamente grandes com sequências de C e BN foram obtidos experimentalmente através de métodos de auto-organização, usando vaporização a laser (assistido por catalisador de Co/Ni sob atmosfera de  $N_2$  [2], [3]. Em geral há uma tendência à segregação em regiões homogêneas de carbono e/ou nitreto de boro [1]–[3]. No entanto, os efeitos do diâmetro, do número de camadas e da composição química na estabilidade energética e nas características estruturais dos nanotubos continuam desconhecidos. Essas informações seriam úteis no auxílio da otimização do processo de síntese e para entender as propriedades dessas estruturas, as quais podem ser ajustadas para aplicações tecnológicas específicas. Neste capítulo foi investigado como a concentração de átomos de B, C e N - que são dependentes dos tamanhos das regiões de C ou BN - podem influenciar as características estruturais e energéticas de nanotubos  $B_xC_yN_z$ .

Alguns trabalhos citam os átomos de carbono como dopantes nas estruturas de BN [4]–[7]. Outros colocam os átomos de B e N como dopantes em um nanotubo de carbono [8]–[10]. De acordo com resultados obtidos neste trabalho considerou-se mais adequado considerar os átomos de carbono como elementos dopantes em estruturas de BN. Portanto, consideraram-se nesse estudo estruturas  $B_xC_yN_z$  de modo que a concentração de átomos de carbono seja aumentada enquanto a concentração de pares BN diminui. Foram obtidos nanotubos com as estequiometrias  $B_5C_2N_5$ , BCN,  $BC_2N$ ,  $BC_4N$  e  $BC_{10}N$ , dentre as quais, as mais comumente citadas experimental e teoricamente são as  $BC_4N$  e  $BC_2N$  [1], [11]–[18].

Neste trabalho, uma análise dos orbitais naturais de ligação (NBO) foi feita nos CNTs, BNNTs e nas junções desses dois tipos de nanotubos que formam os nanotubo  $B_xC_yN_z$ . Através dessa análise, procurou-se compreender como a curvatura e a região de junção nos nanotubos distorcem a estrutura e quais as suas consequências estruturais e energéticas. Os resultados mostraram que tanto para os CNTs quanto para os BNNTs a curvatura induz a uma rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  que aumenta os comprimentos das ligações no sentido perpendicular ao eixo do nanotubo aumentando a energia de deformação e diminuindo a energia de coesão. Quando a junção é feita para formar os nanotubos  $B_xC_yN_z$  novas distorções são criadas devido à

interface (através de ligações C-N e B-C) além daquelas causadas pela curvatura. Essas deformações têm consequências diretas sobre a estabilidade estrutural do nanotubo.

### 3.2 Detalhes computacionais e a construção das estruturas

As estruturas estudadas foram construídas adicionando linhas de átomos de carbono perpendiculares ao eixo em um nanotubo de BN e aumentando a concentração de carbono gradativamente até que se obtivesse um nanotubo de carbono puro. Foram obtidas estruturas com estequiometrias  $B_5C_2N_5$ , BCN,  $BC_2N$ ,  $BC_4N$  e  $BC_{10}N$  (Figura 3.1 e Figura 3.2) semelhantes aos nanotubos obtidos experimentalmente por Enouz [2]. Todas as figuras deste trabalho foram renderizadas através do *software* Jmol 14.4.4 [19].

A nomenclatura usada nesta tese para cada estrutura indica a quantidade de linhas de BN e de C perpendiculares ao eixo de simetria do nanotubo. Por exemplo, o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C), possui a estequiometria  $BC_{10}N$  e é composto por uma linha de BN perpendicular ao eixo (indicada por 1BN) e cinco linhas de carbono perpendiculares ao eixo (indicadas por 5C), totalizando as seis linhas na célula unitária. Note, que para os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), BCN (4BN2C),  $BC_2N$  (3BN3C),  $BC_4N$  (2BN4C) e  $BC_{10}N$  (1BN5C), as células unitárias primitivas são seis vezes maiores que sua primitiva em um nanotubo armchair de carbono ou BN, e três vezes maiores que a primitiva em um nanotubo zigzag de carbono ou de BN. Devido a isso, os nanotubos  $B_xC_yN_z$  apresentam um vetor de translação maior do que dos nanotubos puros de C e de BN. Para efeito de comparação os cálculos dos nanotubos originais de C e de BN foram feitos com células unitárias do mesmo tamanho das células unitárias usadas para os nanotubos  $B_xC_yN_z$ . Sendo assim, as respectivas células unitárias primitivas dos CNTs e BNNTs estudadas nesse capítulo não são células unitárias primitivas fundamentais (Figura 3.3).

Cada nanotubo de carbono com uma quiralidade em particular  $(n_1, n_2)$  pertence a um grupo linear diferente. Somente nanotubos de carbono armchair e zig-zag com mesmo  $n$  pertencem ao mesmo grupo de simetria. Grupos lineares são grupos de simetria que incluem a simetria de translação em adição aos grupos pontuais<sup>3</sup>. Detalhes matemáticos que podem ser

---

<sup>3</sup> Grupos lineares são grupos de uma dimensão, grupos espaciais são grupos em três dimensões.



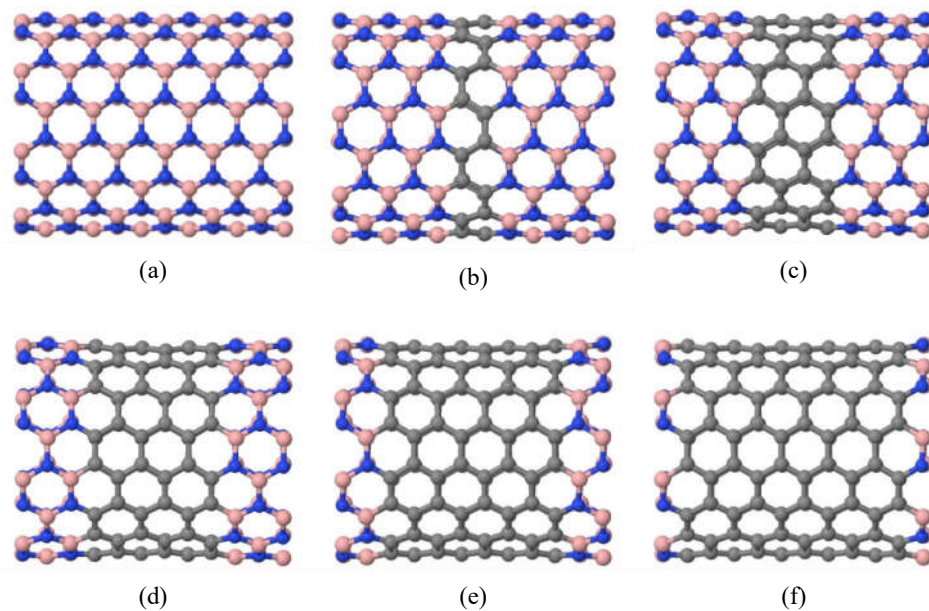


Figura 3.1 - Células unitárias dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  armchair. A concentração de carbono aumenta do centro para as extremidades conservando a simetria do nanotubo de forma que a partir de um nanotubo de (a) BN foram obtidos nanotubos (b)  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), (c) BCN (4BN2C), (d)  $BC_2N$  (3BN3C), (e)  $BC_4N$  (2BN4C) e (f)  $BC_{10}N$  (1BN5C).

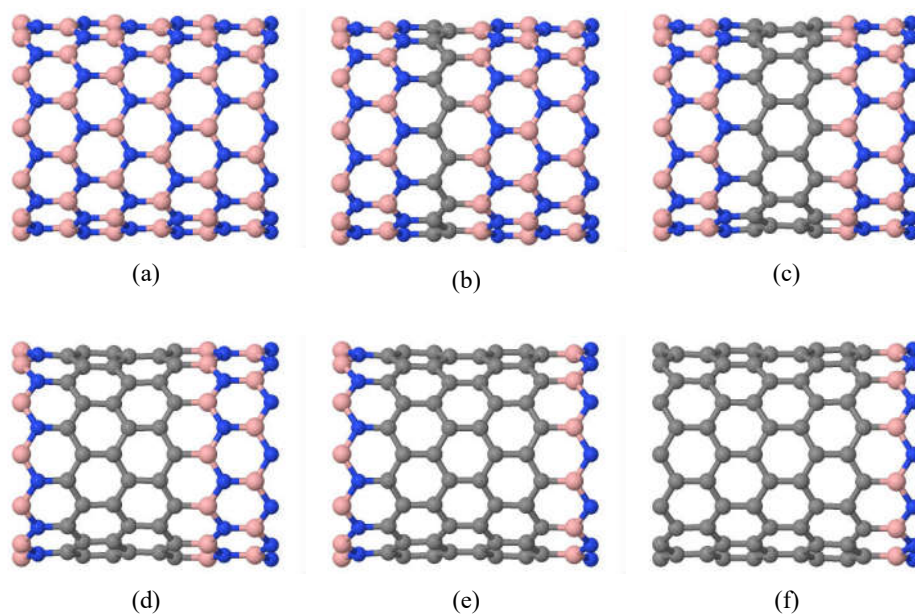


Figura 3.2 - Células unitárias dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag. As células unitárias do nanotubo zigzag são preenchidas da região central para as extremidades nanotubo de forma que a partir de um nanotubo de (a) BN foram obtidos nanotubos (b)  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), (c) BCN (4BN2C), (d)  $BC_2N$  (3BN3C), (e)  $BC_4N$  (2BN4C) e (f)  $BC_{10}N$  (1BN5C). Entretanto, devido à própria célula unitária surgem assimetrias após a substituição dos átomos de carbono.

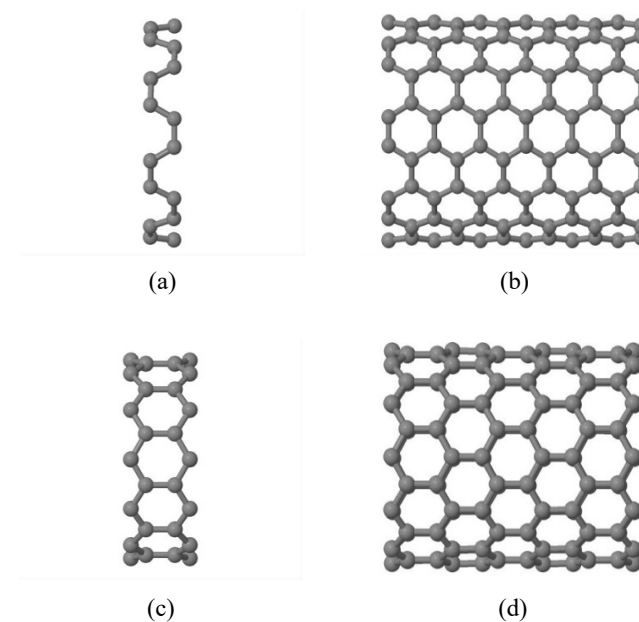


Figura 3.3 - Comparação das células unitárias fundamentais do nanotubos de carbono (a) armchair e (c) zigzag com as supercélulas usadas nos cálculos (b) e (d) desta tese. Note que a supercélula (b) tem seis vezes o tamanho da célula unitária do nanotubos armchair enquanto que a supercélula zigzag (d) tem três vezes o tamanho da célula unitária fundamental. Essas supercélulas foram usadas para que os resultados pudessem ser comparados com obtidos com as células unitárias fundamentais dos nanotubos híbridos. As células unitárias usadas nos cálculos dos nanotubos de BN apresentam o mesmo tamanho que as supercélulas de CNTs.

encontrados no livro *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties* (2003) [20] mostram que os nanotubos de carbono de quiralidade  $(n_1, n_2)$  pertencem ao grupo linear  $TD_{nh}$  onde  $n = n_1$ . Neste trabalho a construção das células unitárias de cada nanotubos  $B_xC_yN_z$  foi feita de maneira que os átomos de C foram introduzidos no centro do nanotubo favorecendo a criação de planos reflexão e centros de inversão de forma a manter ao máximo a simetria do nanotubo de carbono (Figura 3.1 e Figura 3.2). O uso de células unitárias simétricas facilita a análise dos resultados, pois a simetria da célula unitária é refletida na simetria da Hamiltoniana e as funções de onda obtidas são base para representações irredutíveis do grupo pontual em questão.

As geometrias das estruturas foram otimizadas através de um método baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) aplicando condições periódicas de contorno (PBC, do inglês *periodic boundary conditions*). O *software* utilizado foi o Gaussian 09 [21]. É conhecido que funcionais como LDA e GGA podem não descrever corretamente os efeitos das curvaturas dos nanotubos [22]. Por isso, durante o desenvolvimento desta tese, vários funcionais e funções de base foram testados e os testes mostraram que o funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [23] e funções de base 6-31G fornecem resultados satisfatórios com um razoável custo

computacional na otimização dessas estruturas. A otimização da geometria foi feita com 35 pontos  $k$  de amostragem da primeira Zona de Brillouin. Os critérios de convergência usados foram a força máxima, com limiar de  $4,5 \times 10^{-4}$  Hartrees/Bohr e a força RMS com valor de  $3,00 \times 10^{-4}$  Hartrees/Bohr, o deslocamento máximo com limiar de  $1,8 \times 10^{-3}$  Bohr e o deslocamento RMS com limiar de  $1,2 \times 10^{-3}$  Bohr. O critério de convergência SCF usado foi de  $1,0 \times 10^{-8}$  Hartrees. Os gráficos deste trabalho foram obtidos através do *software* Gnuplot 5.0 [24]

### 3.3 Resultados

As geometrias dos nanotubos foram otimizadas sem nenhuma imposição de simetria. No entanto o resultado obtido é simétrico, o que facilita a análise dos comprimentos de ligação. A partir do conhecimento da simetria da célula unitária é possível ter uma visão geral da estrutura do nanotubo. De acordo com a literatura a célula unitária para os nanotubos de carbono pertencem aos grupos pontuais  $D_{nd}$  (armchair) e  $D_{nh}$  (zigzag), onde  $n$  é dado pela quiralidade  $(n, m)$  do nanotubo [20]. As células unitárias dos nanotubos BN obtidos pertencem aos grupos  $S_{2n}$  (armchair) e  $C_{nv}$  (zigzag). Os átomos de carbono foram inseridos na estrutura de BN a partir do centro - de forma a manter a mesma simetria dos nanotubos de BN ao formar os nanotubos  $B_xC_yN_z$ . Os grupos pontuais de cada célula unitária estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Grupos pontuais obtidos para cada célula unitária dos nanotubos depois de otimizada via funcional HSE06/6-31G. Nota-se que os nanotubos  $B_xC_yN_z$  mantêm a mesma simetria do nanotubo de BN.

Quiralidade	BN	$B_5C_2N_5$ (5BN1C)	BCN (4BN2C)	$BC_2N$ (3BN3C)	$BC_4N$ (2BN4C)	$BC_{10}N$ (1BN5C)	C
(4,4)	$S_8$	$S_8$	$S_8$	$S_8$	$S_8$	$S_8$	$D_{4d}$
(5,5)	$S_{10}$	$S_{10}$	$S_{10}$	$S_{10}$	$S_{10}$	$S_{10}$	$D_{5d}$
(6,6)	$S_{12}$	$S_{12}$	$S_{12}$	$S_{12}$	$S_{12}$	$S_{12}$	$D_{6d}$
(8,8)	$C_8$	$C_8$	$C_8$	$C_8$	$C_8$	$C_8$	$D_{8d}$
(8,0)	$C_{8v}$	$C_{8v}$	$C_{8v}$	$C_{8v}$	$C_{8v}$	$C_{8v}$	$D_{8h}$
(9,0)	$C_{9v}$	$C_{9v}$	$C_{9v}$	$C_{9v}$	$C_{9v}$	$C_{9v}$	$D_{9h}$
(10,0)	$C_{10v}$	$C_{10v}$	$C_{10v}$	$C_{10v}$	$C_{10v}$	$C_{10v}$	$D_{10h}$
(12,0)	$C_{12}$	$C_{12}$	$C_{12}$	$C_{12}$	$C_{12}$	$C_{12}$	$D_{6d}$

Cada nanotubo, seja ele CNTs, BNNTs ou  $B_xC_yN_z$  (tanto armchair quanto zigzag), possui um eixo de rotação com ângulos de  $\varphi = \frac{2\pi}{n}$ . De fato, o grupo pontual  $C_n$  é subgrupo de todos os grupos encontrados para as células unitárias. Isso permite ter uma visão geral dos comprimentos de ligação, pois eles são replicados através da operação de rotação do nanotubo em torno do eixo principal.

Dois dos principais parâmetros usados como indicativo da estabilidade estrutural dos nanotubos são a energia de deformação e a energia de coesão. Usando os resultados obtidos na otimização das estruturas será investigado como os nanotubos  $B_xC_yN_z$  estudados nesse capítulo se comportam em relação a esses parâmetros e a análise dos orbitais de ligação natural (NBO) será usada para explicar o seu comportamento. Iniciando pela energia de deformação, será analisada como a distorção causada pela curvatura modifica a energia de deformação dos CNTs e BNNTs, e posteriormente a energia de deformação dos nanotubos híbridos  $B_xC_yN_z$ . Em seguida, será analisado como a curvatura e a estequiometria influenciam a energia de coesão nos CNTs, BNNTs e  $B_xC_yN_z$ .

### 3.3.1 Energia de deformação

A energia de deformação é dada por

$$E_{deformação} = E_{tubo} - E_{folha\ plana} \quad (3.1)$$

onde  $E_{tubo}$  é a energia total por átomo do nanotubo e  $E_{folha\ plana}$  é a energia total por átomo da respectiva folha plana com mesma estequiometria e distribuição atômica. Os resultados obtidos para a energia de deformação dos nanotubos estudados nesse trabalho estão listados na Tabela 3.2, em eV/átomo, e plotados nos gráficos da Figura 3.4. Como previsto por Robertson e colaboradores [25] estes valores decrescem com o aumento do diâmetro para os nanotubos de carbono. Os resultados também mostram que os BNNTs possuem uma energia de deformação menor, portanto, apresentam uma maior estabilidade estrutural como previsto por Blase e colaboradores [26]. Já a energia de deformação dos nanotubos de BN dopados com carbono se encontra entre as energias dos nanotubos de BN e de C sendo que a mesma aumenta à medida que mais átomos de carbono são inseridos na estrutura tubular.

Tabela 3.2 - Valores de energia de deformação em eV/átomo calculados via funcional HSE06. Nota-se nesta tabela que o valor da energia de deformação cresce com o aumento da concentração de carbono.

Quiralidade	BN	$B_5C_2N_5$ (5BN1C)	BCN (4BN2C)	$BC_2N$ (3BN3C)	$BC_4N$ (2BN4C)	$BC_{10}N$ (1BN5C)	C
(4,4)	0,217	0,232	0,242	0,260	0,275	0,290	0,310
(5,5)	0,142	0,151	0,157	0,167	0,178	0,186	0,198
(6,6)	0,100	0,106	0,110	0,117	0,124	0,130	0,138
(8,8)	0,058	0,779	0,787	0,799	0,070	0,073	0,077
(8,0)	0,167	0,178	0,187	0,198	0,211	0,224	0,229
(9,0)	0,133	0,142	0,150	0,157	0,165	0,175	0,184
(10,0)	0,108	0,116	0,121	0,128	0,136	0,142	0,147
(12,0)	0,076	0,081	0,084	0,089	0,094	0,099	0,103

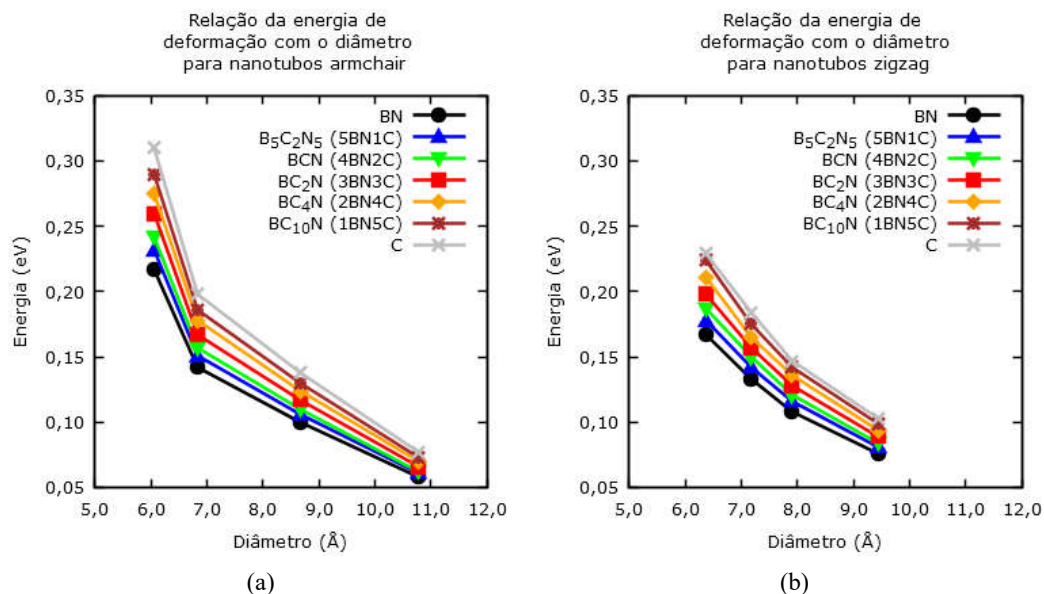


Figura 3.4 - Variação da energia de deformação em relação ao aumento do diâmetro dos nanotubos (a) armchair e (b) zigzag dada em eV/átomo. Nota que os comportamentos são similares sendo que a energia de deformação varia mais para os nanotubos armchair do que para os zigzag.

A relação da energia de deformação com o diâmetro em nanotubos de carbono foi estudada por Robertson [25] onde, segundo o autor, observa-se um comportamento que obedece a uma lei do inverso do quadrado do diâmetro ( $\frac{1}{D^2}$ ). Essa relação também é citada em trabalhos com nanotubos híbridos como os nanotubo com estequiometrias  $BC_4N$  [27],  $BC_2N$  [28],  $BCN$  [28] entre outros [29]. Para testar numericamente essa relação, um ajuste de curva com os dados obtidos nesta tese foi feito através do *software* SciDavis [30], utilizando a equação

$$E_{deformação} = \frac{\alpha}{D^2\beta} \quad (3.2)$$

Os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  obtidos estão listados na Tabela 3.3 para os nanotubos armchair e na Tabela 3.4 para os nanotubos zigzag.

Tabela 3.3 – Valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  após o ajuste de curvas de acordo com a relação  $E_{deformação} = \frac{\alpha}{D^\beta}$  para os nanotubos armchair.

Nanotubo	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
BN	12,46 ± 8,13	2,27 ± 0,34	0,97
B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (5BN1C)	14,06 ± 9,36	2,30 ± 0,35	0,97
BCN (4BN2C)	15,57 ± 10,50	2,33 ± 0,35	0,97
BC <sub>2</sub> N (3BN3C)	17,53 ± 12,36	2,36 ± 0,37	0,97
BC <sub>4</sub> N (2BN4C)	18,30 ± 12,364	2,35 ± 0,35	0,97
BC <sub>10</sub> N (1BN5C)	20,06 ± 14,19	2,37 ± 0,372	0,97
C	22,41 ± 16,088	2,40 ± 0,38	0,97

Tabela 3.4 - Valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  após o ajuste de curvas de acordo com a relação  $E_{deformação} = \frac{\alpha}{D^\beta}$  para os nanotubos zigzag.

Nanotubo	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
BN	6,84 ± 0,45	2,00 ± 0,03	1,00
B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (5BN1C)	7,16 ± 0,478	1,99 ± 0,03	1,00
BCN (4BN2C)	7,98 ± 0,90	2,02 ± 0,06	1,00
BC <sub>2</sub> N (3BN3C)	8,47 ± 0,47	2,03 ± 0,03	1,00
BC <sub>4</sub> N (2BN4C)	9,38 ± 0,21	2,05 ± 0,01	1,00
BC <sub>10</sub> N (1BN5C)	10,65 ± 0,33	2,09 ± 0,02	1,00
C	9,93 ± 1,30	2,03 ± 0,07	1,00

Para os nanotubos armchair os valores obtidos para  $\beta$  desviam do valor de  $\beta = 2$ . O valor de  $\beta$  aumenta de 2,27 (obtido para os BNNTs) até o valor de 2,40 (para os CNTs) de acordo com o aumento da concentração de átomos de carbono. Para os nanotubos zigzag o valor obtido para os BNNTs é de exatamente  $\beta = 2,00$  e para os CNTs é de  $\beta = 2,03$ . Para os nanotubos híbridos o valor aumenta de 1,99 - para o nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) - até 2,09, para o nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C). Verifica-se, portanto, que os resultados da relação entre a energia de formação e o diâmetro ( $E_{deformação} = \frac{1}{D^2}$ ) divergem mais para o caso dos nanotubos armchair que para os nanotubos zigzag, sejam eles de carbono puro, de nitreto de boro ou híbridos.

Sabe-se então, que a curvatura dos nanotubos leva a um aumento da energia de deformação quando o diâmetro é pequeno. Será mostrado na seção a seguir que a curvatura induz uma rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  que distorce as ligações ao longo da direção perpendicular ao eixo de simetria do tubo. Essa distorção eleva a energia total do nanotubo e como consequência aumenta a energia de deformação para os nanotubos de diâmetros menores. Primeiro será investigado esse efeito nos CNTs e nos BNNTs e posteriormente nos nanotubos híbridos com estequiometria B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>.

### 3.3.2 A variação do comprimento de ligação C-C nos CNTs com o aumento do diâmetro

Para que fosse possível identificar possíveis distorções na rede hexagonal dos CNTs, foi realizada uma análise dos comprimentos de ligação que estão indicados na Figura 3.5 para os nanotubos de carbono armchair (as ligações são indicadas pelas letras a, b, c, d, e, f) e para os nanotubos zigzag (indicados por A, B, C, D, E, F). O primeiro comprimento de ligação “a” para o nanotubo armchair é perpendicular ao eixo de simetria do nanotubo e os seguintes contornam o hexágono em sentido horário. Para os nanotubos zigzag, o primeiro comprimento de ligação “A” é paralelo ao eixo do nanotubo e os seguintes contornam o hexágono também em sentido horário. Todos esses comprimentos de ligação são replicados ao redor da circunferência do nanotubo devido à simetria rotacional  $C_n$ .

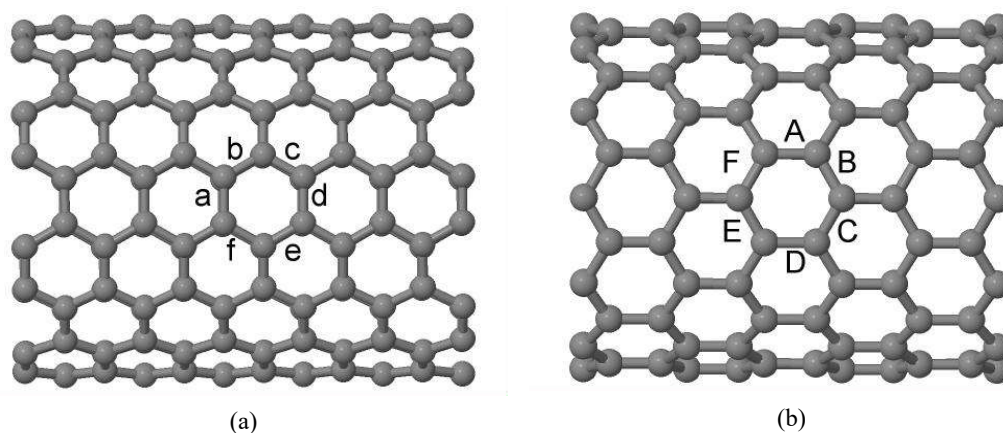


Figura 3.5 – Indicação das ligações C-C analisadas nos nanotubos de carbono (a) armchair e (b) zigzag. Devido à simetria rotacional e à existência de planos de reflexão, esses comprimentos são replicados ao redor da circunferência do nanotubo e em toda sua extensão.

Os comprimentos de ligação C-C estão listados na Tabela 3.5 e na Tabela 3.6. Segundo Budyka e colaboradores [31] em seu estudo com nanotubos armchair, os nanotubos de carbono são frequentemente tratados como uma folha de grafeno enrolada onde as ligações C-C têm comprimentos em torno de  $1,421 \text{ \AA}$  [32]. Pode-se deduzir matematicamente que o diâmetro de um nanotubo de carbono é

$$d'_t = \frac{\vec{C}_h}{\pi} = \frac{a_{cc}}{\pi} \sqrt{3(n_1^2 + n_1n_2 + n_2^2)} \quad (3.3)$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são definidos a partir do vetor quiral ( $\vec{C}_h$ ) de um nanotubo de carbono e  $a_{CC}$  é o comprimento da ligação C-C do grafeno. Segundo Budyka e colaboradores [31] as distorções causadas pela curvatura nos comprimentos das ligações C-C dos nanotubos armchair fazem com que o diâmetro proposto teoricamente na Equação (3.3) não corresponda à realidade. Neste capítulo, estendemos esse estudo também aos nanotubos de carbono com quiralidade zigzag e aos nanotubos de BN com ambas as quiralidades. Na Tabela 3.5 e na Tabela 3.6 estão indicados junto aos comprimentos de ligação C-C, os diâmetros teóricos obtidos com o comprimento de ligação C-C de 1,421 Å e os diâmetros obtidos através da célula unitária otimizada.

Tabela 3.5 - Comprimentos de ligação C-C dos nanotubos armchair de carbono (em Å). Os valores se referem aos comprimentos das ligações indicadas na Figura 3.5(a). O diâmetro  $d_t$  é o diâmetro encontrado na célula unitária otimizada e o diâmetro  $d'_{t(1,42)}$  é o diâmetro teórico calculado através da Equação (3.3).

Quiralidade	CC <sub>a</sub> (Å)	CC <sub>b</sub> (Å)	CC <sub>c</sub> (Å)	CC <sub>d</sub> (Å)	CC <sub>e</sub> (Å)	CC <sub>f</sub> (Å)	$d_t$ (Å)	$d'_{t(1,42)}$ (Å)
(4,4)	1,432	1,427	1,427	1,432	1,427	1,427	5,537	5,427
(5,5)	1,429	1,425	1,425	1,429	1,425	1,425	6,837	6,118
(6,6)	1,427	1,424	1,424	1,427	1,424	1,424	8,219	8,140
(8,8)	1,424	1,423	1,423	1,424	1,423	1,423	10,915	10,853
Grafeno	1,421	1,422	1,421	1,421	1,422	1,421	∞	∞

Tabela 3.6 - Comprimentos de ligação C-C para os nanotubos zigzag de carbono. Os valores se referem aos comprimentos das ligações indicadas na Figura 3.5(b). O diâmetro  $d_t$  é o diâmetro encontrado na célula unitária otimizada e o diâmetro  $d'_{t(1,42)}$  é o diâmetro teórico calculado através da Equação (3.3).

Quiralidade	CC <sub>A</sub> (Å)	CC <sub>B</sub> (Å)	CC <sub>C</sub> (Å)	CC <sub>D</sub> (Å)	CC <sub>E</sub> (Å)	CC <sub>F</sub> (Å)	$d_t$ (Å)	$d'_{t(1,42)}$ (Å)
(8,0)	1,414	1,434	1,434	1,414	1,434	1,434	6,373	6,267
(9,0)	1,415	1,431	1,431	1,415	1,431	1,431	7,178	7,050
(10,0)	1,419	1,428	1,428	1,419	1,428	1,428	7,912	7,833
(12,0)	1,418	1,427	1,427	1,418	1,427	1,427	9,472	9,399
Grafeno	1,421	1,422	1,421	1,421	1,422	1,421	∞	∞

Como as células unitárias dos CNTs armchair pertencem ao grupo pontual  $D_{nd}$  podemos ter uma visão geral de sua estrutura analisando apenas o comprimento de duas ligações C-C. O plano de reflexão  $\sigma_v$  faz com que os comprimentos de ligação “b” e “f” sejam equivalentes, assim como “c” e “e”. Como consequência direta os comprimentos “a” e “d” também são equivalentes. Assim, para os nanotubos armchair existem apenas dois comprimentos de ligação diferentes devido a simetria  $D_{nd}$ , o das ligações perpendiculares ao eixo (a=d) e os das diagonais ao eixo (b=c=e=f). Já os nanotubos zigzag possuem a simetria  $D_{nh}$  e existe um plano de reflexão  $\sigma_h$  que faz com que os comprimentos “B” e “F” assim como os comprimentos “C” e “E” sejam equivalentes. O plano de reflexão  $\sigma_v$  faz com que os comprimentos de ligação “E” e “F”, “C” e “B”, e “A” e “D” também sejam equivalentes entre



si. Portanto, também existem apenas dois valores de comprimentos de ligação diferentes no nanotubo de carbono zigzag, os paralelos ao eixo ( $A=D$ ), e os diagonais ao eixo ( $B=C=E=F$ )<sup>4</sup>. A variação dos comprimentos de ligação C-C com o diâmetro é mostrada nos gráficos da Figura 3.6. Para os nanotubos armchair, todos os comprimentos de ligação diminuem com o aumento do diâmetro. Para o nanotubo zigzag a ligação C-C paralela ao eixo tem um comportamento contrário onde o comprimento aumenta com o diâmetro.

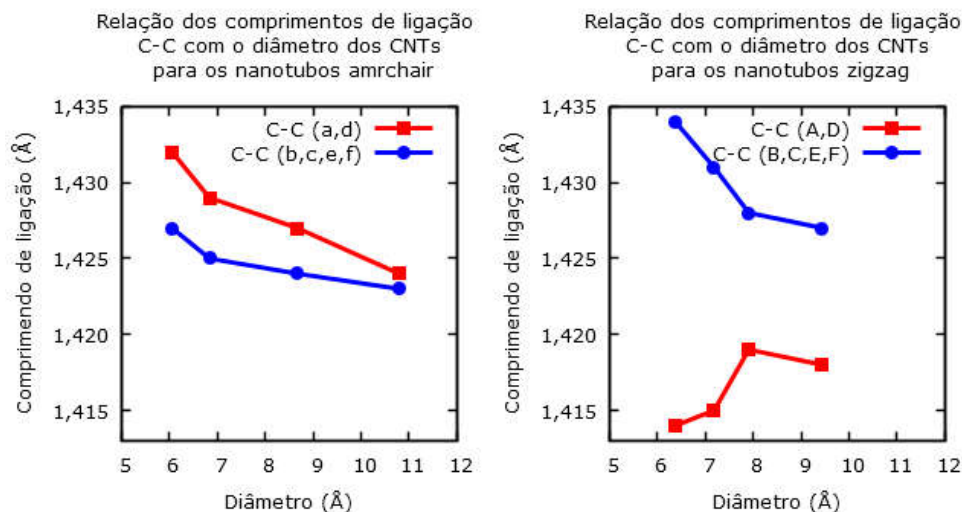


Figura 3.6 - Variação dos comprimentos de ligação C-C com o diâmetro para os nanotubos (a) armchair e (b) zigzag. Nota-se que para o nanotubo armchair, o aumento do diâmetro diminui o comprimento de ligação. Para os nanotubos zigzag a relação é mais complicada e a ligação paralela ao eixo aumenta com o aumento do diâmetro.

Percebe-se que a curvatura influencia mais no comprimento perpendicular ao eixo do nanotubo armchair do que na ligação diagonal. Para os nanotubos zigzag o comprimento de ligação paralelo aumenta com o aumento do diâmetro enquanto que o comprimento de ligação diagonal diminui com o aumento do diâmetro.

Através de uma análise NBO feita pelo software NBO 3.1 [33] incluso no Gaussian 09 usando os orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  é possível obter detalhes da influência do diâmetro nas ligações (Tabela 3.7 e Tabela 3.8). Cada carbono no grafeno faz três ligações  $\sigma$  onde os orbitais são hibridizados na forma  $sp^2$  (com caráter  $s$  de 33,33% e com caráter  $p$  de 66,67%) e uma ligação  $\pi$  deslocalizada formada pelos orbitais  $p_z$  de cada carbono. A curvatura do CNTs induz a um rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  que faz com que a hibridização  $sp^n$  desvie do valor  $n = 2$  do grafeno.

<sup>4</sup> De fato, tanto os nanotubo armchair quando o zigzag pertencem ao grupo linear  $TD_{nh}$  quando a estrutura considerada é infinita, pois isso gera um plano de reflexão  $\sigma_h$  (que não aparece no grupo pontual da célula unitária do nanotubo armchair escolhida para que fosse possível realizar os cálculos no Gaussian 09).

Para os nanotubos armchair a rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  diminui o caráter  $s$  da ligação  $\sigma$  perpendicular ao eixo de simetria, reduzindo do valor de 33,33% encontrado no grafeno para o valor de 33,12% no nanotubo (4,4), que foi o nanotubo armchair de menor diâmetro dentre os analisados. Esse efeito também é visível no orbital  $\pi$  que tem seu caráter  $p$  reduzido de 100% no grafeno para 99,90% no nanotubo (4,4). Como consequência da rehibridização o comprimento de ligação perpendicular ao eixo do nanotubo (4,4) tem o comprimento aumentado de 1,421 Å do grafeno para 1,432 Å e a ligação é realizada por orbitais com hibridização  $sp^{2,02}$ . Para as ligações diagonais nos nanotubos armchair, o efeito da curvatura é menor do que nas ligações perpendiculares, como pode ser observado no gráfico da Figura 3.6 e a hibridização dos orbitais participantes dessa ligação se mantém  $sp^2$ . Para os nanotubos zigzag a ligação paralela ao eixo é menor que a do grafeno devido a um aumento no caráter  $s$  da ligação  $\sigma$  de 33,33% do grafeno para 33,91% no nanotubo (8,0), que é o nanotubo zigzag de menor diâmetro analisado. Essa rehibridização diminui a ligação de 1,421 Å do grafeno para 1,414 Å no nanotubo (8,0) onde os orbitais apresentam hibridização  $sp^{1,95}$ . Para as ligações diagonais, ocorre um aumento do comprimento de ligação de 1,421 Å para 1,434 Å onde a rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  diminui o caráter  $s$  para 33,01% levando a uma hibridização  $sp^{2,03}$ .

Tabela 3.7 – Ligações  $\sigma_{CC}$  e respectivos caracteres  $s$  e caracteres  $p$  de cada ligação obtida através da análise NBO feita pelo software NBO 3.1 no ponto  $\Gamma$ . As ligações  $CC_a$  se referem às ligações perpendiculares e a  $CC_b$  à ligações diagonais dos nanotubos armchair. As ligações  $CC_A$  se referem às ligações paralelas e as ligações  $CC_B$  às ligações diagonais dos nanotubos zigzag.

Ligação	Quiralidade	Ligação $\sigma$	Caráteres da ligação $\sigma$	
			$s$	$p_{xy}$
$CC_a$	(4,4)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,02})_C + 0,707(sp^{2,02})_C$	33,12%	66,88%
	(5,5)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,01})_C + 0,707(sp^{2,01})_C$	33,18%	66,82%
	(6,6)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,01})_C + 0,707(sp^{2,01})_C$	33,24%	66,76%
	(8,8)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,00})_C + 0,707(sp^{2,00})_C$	33,30%	66,70%
$CC_b$	(4,4)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,00})_C + 0,707(sp^{2,00})_C$	33,36%	66,64%
	(5,5)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,00})_C + 0,707(sp^{2,00})_C$	33,36%	66,64%
	(6,6)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,00})_C + 0,707(sp^{2,00})_C$	33,35%	66,65%
	(8,8)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,00})_C + 0,707(sp^{2,00})_C$	33,33%	66,67%
$CC_A$	(8,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{1,95})_C + 0,707(sp^{1,95})_C$	33,91%	66,09%
	(9,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{1,96})_C + 0,707(sp^{1,96})_C$	33,82%	66,18%
	(10,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{1,98})_C + 0,707(sp^{1,98})_C$	33,59%	66,41%
	(12,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{1,97})_C + 0,707(sp^{1,97})_C$	33,60%	66,40%
$CC_B$	(8,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,03})_C + 0,707(sp^{2,03})_C$	33,01%	66,99%
	(9,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,03})_C + 0,707(sp^{2,03})_C$	33,06%	66,94%
	(10,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,01})_C + 0,707(sp^{2,01})_C$	33,19%	66,81%
	(12,0)	$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,01})_C + 0,707(sp^{2,01})_C$	33,17%	66,83%
Grafeno		$\sigma_{CC} = 0,707(sp^{2,00})_C + 0,707(sp^{2,00})_C$	33,33%	66,67%

Tabela 3.8 – Ligações  $\pi$  e respectivos caracteres  $s$  e  $p$ . Nota-se que as ligações são compostas primordialmente pelos orbitais atômicos  $p_z$  e estão localizadas nas ligações perpendiculares ao eixo do CNTs armchair e nas ligações paralelas ao eixo dos CNTs zigzag.

Ligaço	Quiralidade	Ligaço $\pi$	Caráteres da ligaço $\pi$	
			$s$	$p_z$
CC <sub>a</sub>	(4,4)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,10%	99,90%
	(5,5)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,06%	99,94%
	(6,6)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,04%	99,96%
	(8,8)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,02%	99,98%
CC <sub>A</sub>	(8,0)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,02%	99,98%
	(9,0)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,02%	99,98%
	(10,0)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,01%	99,99%
	(12,0)	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,01%	99,99%
	Grafeno	$\pi_{CC'} = 0,707(p_z)_{C'} + 0,707(p_z)_C$	0,00%	100,00%

A rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  é mostrada graficamente na Figura 3.7. A Figura 3.7(a) mostra a hibridização  $sp^2$  do grafeno obtida através do *software* Gaussian 09. A Figura 3.7(b) e Figura 3.7(c) mostram como a curvatura do nanotubo contribui para que a ligaço  $\sigma$ , que é localizada, passe a ter uma maior contribuição dos orbitais  $p$ , diminuindo seu caráter  $s$ . O caráter  $s$  da ligaço  $\sigma$  é um indicativo da estabilidade da ligaço C-C, pois indica o quanto as funções de ondas se sobrepõem para formar a ligaço (os orbitais  $s$  permitem uma maior sobreposição que os orbitais  $p$ ). Através da Figura 3.7(b) e Figura 3.7(c) também é possível ver que a rehibridização faz com que os orbitais  $\pi$  se localizem mais do lado de fora do nanotubo do que do lado de dentro quebrando a simetria dos orbitais puramente  $\pi$ .

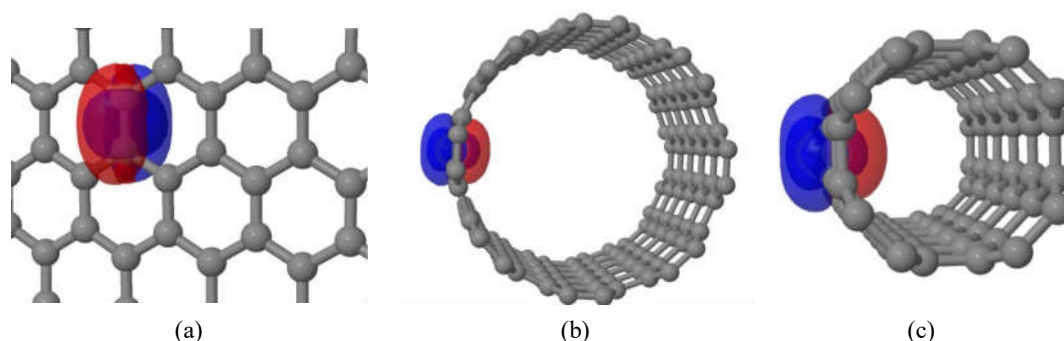


Figura 3.7 - Os orbitais localizados obtidos no ponto  $\Gamma$  mostram a rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  induzida pela curvatura do nanotubo, a partir da folha plana de (a) grafeno seguido pelo nanotubo (b) (8,8) e pelo nanotubo (c) (4,4). Os orbitais foram gerados através do *software* Gaussian 09 usando o método incluso no *software* NBO.

Os resultados mostraram que para os nanotubos de carbono a curvatura distorce a geometria do tubo alongando os comprimentos de ligaço, com exceção das ligações paralelas ao eixo de simetria como no caso dos nanotubos zigzag. Portanto, o diâmetro dos nanotubos de carbono de diâmetros pequenos são maiores do que os que previstos teoricamente a partir do

modelo de um nanotubo como uma folha de grafeno enrolada, como previsto para o nanotubo armchair por Budyka e colaboradores [31] e pelos resultados obtidos na otimização da geometria nesse trabalho para o nanotubo zigzag. Essa distorção - por alongar os comprimentos das ligações na direção perpendicular ao eixo de simetria - diminui a sobreposição da função de onda, fazendo com que os orbitais ligantes sejam menos ligantes e aumentem a energia total do nanotubo em relação à folha de grafeno. Por isso, a energia de deformação é positiva para os nanotubos de carbono, como foi observado nos resultados listados na Tabela 3.2.

### 3.3.3 A variação do comprimento de ligação B-N nos BNNTs com o aumento do diâmetro

Na Figura 3.8 são indicados os comprimentos de ligação analisados para os nanotubos BN armchair e zigzag de forma análoga ao que foi feito para os nanotubos de carbono. Os comprimentos de ligação estão listados na Tabela 3.9 e na Tabela 3.10. Para a folha plana de h-BN os resultados obtidos neste trabalho mostraram uma boa concordância com os dados experimentais. O comprimento de ligação B-N experimental é de 1,446 Å e os resultados obtidos mostraram comprimento de 1,448 Å. Nos BNNTs ocorre um efeito conhecido como *buckling* que causa uma ondulação na superfície do nanotubo. Verificou-se que a posição do átomo de nitrogênio está um pouco mais exterior à parede do tubo do que o átomo de boro. Esse efeito acontece devido ao fato do átomo de N ter 5 elétrons de valência e forma três ligações  $\sigma$  com hibridização  $sp^2$ . Então, um par isolado localiza-se para fora da parede do nanotubo o que faz com que a repulsão eletrônica desse par com os pares que formam a ligação  $\sigma$  desloque o átomo de N para fora da superfície do tubo causando a ondulação. Por isso, a distância medida entre os átomos de N diametralmente opostos (o que iremos denominar diâmetro N-N) é maior que o medido entre os átomos de B diametralmente opostos (diâmetro B-B). As medidas desses dois diâmetros foram incluídas na Tabela 3.9 e na Tabela 3.10.

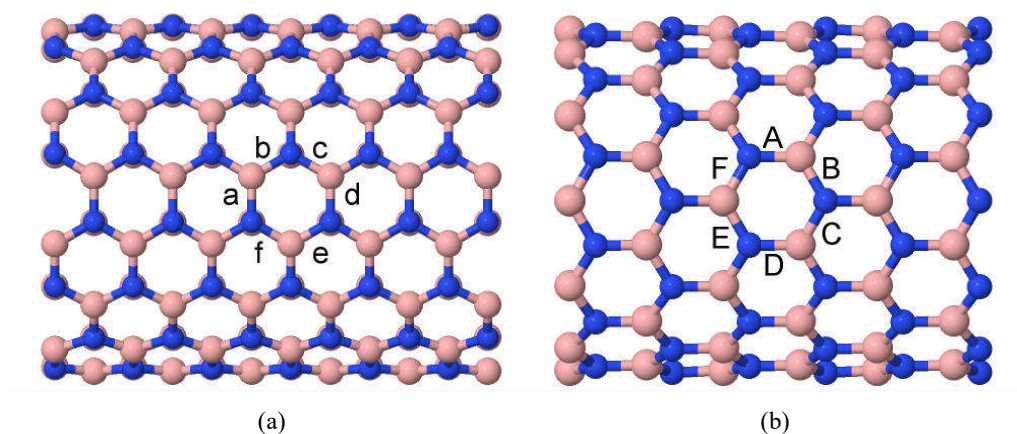


Figura 3.8 – Indicação das ligações analisadas nos BNNTs (a) armchair e (b) zigzag. De maneira análoga ao que foi feito na seção anterior para os CNTs, os comprimentos das ligações que formam um hexágono completo foram analisados. Os comprimentos dessas ligações são replicados através da rotação devido a simetria  $C_n$  dos BNNTs.

Tabela 3.9 - Comprimentos de ligação nanotubos de BN armchair em  $\text{Å}$ . Os valores se referem aos comprimentos das ligações indicadas na Figura 3.8(a). Os diâmetros  $d_{BB}$  e  $d_{NN}$  são os diâmetros encontrado na célula unitária otimizada e o diâmetro  $d'_{t(1,446)}$  é o diâmetro teórico calculado através da Equação (3.3).

Quiralidades	BN <sub>a</sub>	BN <sub>b</sub>	BN <sub>c</sub>	BN <sub>d</sub>	BN <sub>e</sub>	BN <sub>f</sub>	$d_{BB}$	$d_{NN}$	$d'_{t(1,446)}$
(4,4)	1,457	1,455	1,455	1,457	1,455	1,455	5,56	5,67	5,526
(5,5)	1,454	1,452	1,452	1,454	1,452	1,452	7,05	7,13	6,908
(6,6)	1,452	1,451	1,451	1,452	1,451	1,451	8,318	8,387	8,289
(8,8)	1,451	1,450	1,450	1,451	1,450	1,450	11,079	11,132	11,052
h-BN	1,448	1,448	1,448	1,448	1,448	1,448	$\infty$	$\infty$	$\infty$

Tabela 3.10 - Comprimentos de ligação nanotubos de BN zigzag em  $\text{Å}$ . Os valores se referem aos comprimentos das ligações indicadas na Figura 3.8(b). Os diâmetros  $d_{BB}$  e  $d_{NN}$  são os diâmetros encontrado na célula unitária otimizada e o diâmetro  $d'_{t(1,446)}$  é o diâmetro teórico calculado através da Equação (3.3).

Quiralidades	BN <sub>A</sub>	BN <sub>B</sub>	BN <sub>C</sub>	BN <sub>D</sub>	BN <sub>E</sub>	BN <sub>F</sub>	$d_{BB}$	$d_{NN}$	$d'_{t(1,446)}$
(8,0)	1,444	1,459	1,459	1,444	1,459	1,459	6,44	6,53	6,381
(9,0)	1,445	1,456	1,456	1,445	1,456	1,456	7,12	7,20	7,179
(10,0)	1,446	1,455	1,455	1,446	1,455	1,455	8,03	8,10	7,796
(12,0)	1,446	1,453	1,453	1,446	1,453	1,453	9,62	9,68	9,571
h-BN	1,448	1,448	1,448	1,448	1,448	1,448	$\infty$	$\infty$	$\infty$

Os resultados das Tabela 3.9 e Tabela 3.10 mostram que o nanotubo de BN sofre distorções semelhantes aos dos nanotubos de carbono. Da mesma forma, a curvatura dos nanotubos armchair de BN têm uma influência maior sobre os comprimentos de ligação perpendiculares ao eixo do que sobre os comprimentos de ligação diagonal (veja Figura 3.9). Os BNNTs zigzag também têm o comportamento semelhante aos CNTs zigzag, com o comprimento de ligação paralelo ao eixo diminuindo de tamanho à medida que o comprimento diagonal aumenta. De forma análoga ao caso dos nanotubos de carbono onde o comprimento

de ligação tende ao valor obtido para o grafeno à medida que o ângulo cresce, os comprimentos nos BNNTs tendem ao valor encontrado para a folha plana de h-BN.

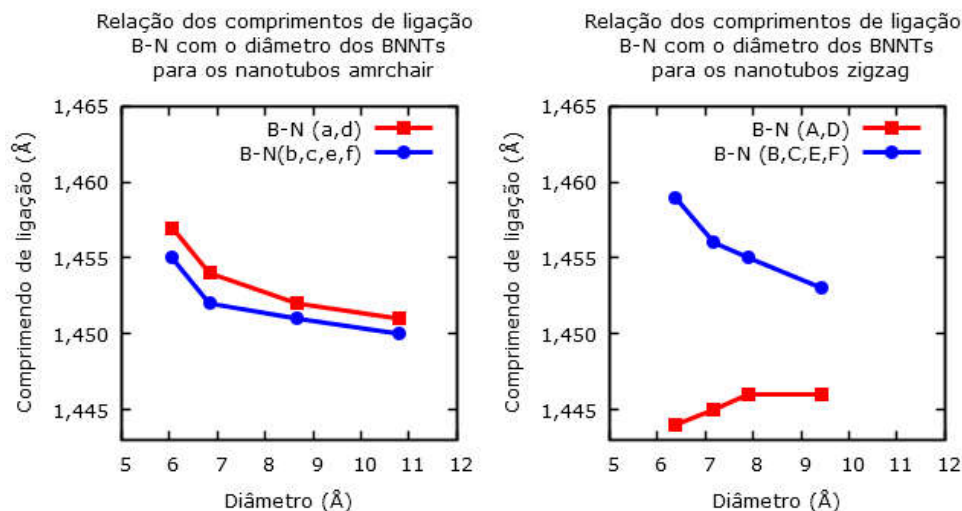


Figura 3.9 - Variação dos comprimentos de ligação B-N para os BNNTs (a) armchair e (b) zigzag. Nota-se que, assim como para os CNTs, no nanotubo armchair o aumento do diâmetro diminui o comprimento de ligação. Para os nanotubos zigzag a relação é mais complicada e a ligação paralela ao eixo aumenta com o aumento do diâmetro.

Na Tabela 3.11 e na Tabela 3.12 são mostradas as funções de onda localizadas obtidas através da análise NBO e os caracteres  $s$  e  $p$  nos átomos B e N. A densidade eletrônica da ligação  $\sigma_{BN}$  é maior no átomo de N do que no átomo de B, conferindo um caráter iônico para a ligação B-N onde o átomo N é mais eletronegativo. O comprimento da ligação B-N na folha de h-BN é maior que a ligação encontrada no grafeno. Por ter dois átomos diferentes a energia dos orbitais envolvidos na ligação é diferente e isso diminui a sobreposição da função de onda responsável pela ligação levando comprimento de ligação maior do que o comprimento C-C. De acordo com Tabela 3.11 a curvatura induz uma rehibridização em ambos os átomos que realizam as ligações perpendiculares ao eixo do nanotubo o que é responsável pelo aumento do comprimento de ligação perpendicular ao eixo do nanotubo de 1,448 Å do h-BN para 1,457 Å para o nanotubo (4,4). O comprimento de ligação diagonal aumenta para 1,454 Å. Para os nanotubos zigzag a rehibridização causa um aumento do caráter  $s$  das ligações paralelas ao eixo, fazendo com que o comprimento diminua de tamanho. Já para as ligações diagonais, uma diminuição no caráter  $s$  provoca o aumento do comprimento da ligação.

Tabela 3.11 – Caráter *s* e *p* das ligações  $\sigma_{BN}$  para as ligações B-N obtidos através da análise NBO feita pelo software NBO 3.1

Ligação	Quiralidade	Ligação	Átomo B		Átomo N	
			<i>s</i>	<i>p<sub>xy</sub></i>	<i>s</i>	<i>p<sub>xy</sub></i>
BN <sub>a</sub>	(4,4)	$\sigma_{BN} = 0,473(sp^{2,11})_{B+} + 0,880(sp^{2,07})_N$	32,10%	67,90%	32,53%	67,47%
	(5,5)	$\sigma_{BN} = 0,475(sp^{2,07})_{B+} + 0,880(sp^{2,05})_N$	32,59%	67,41%	32,82%	67,18%
	(6,6)	$\sigma_{BN} = 0,476(sp^{2,03})_{B+} + 0,879(sp^{2,03})_N$	33,05%	66,95%	33,02%	66,98%
	(8,8)	$\sigma_{BN} = 0,476(sp^{2,02})_{B+} + 0,879(sp^{2,02})_N$	33,06%	66,94%	33,13%	66,87%
BN <sub>b</sub>	(4,4)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{1,99})_{B+} + 0,879(sp^{1,97})_N$	33,40%	66,60%	33,62%	66,38%
	(5,5)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{2,00})_{B+} + 0,879(sp^{1,98})_N$	33,39%	66,61%	33,52%	66,48%
	(6,6)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{2,00})_{B+} + 0,879(sp^{1,99})_N$	33,38%	66,62%	33,47%	66,53%
	(8,8)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{1,99})_{B+} + 0,879(sp^{1,99})_N$	33,41%	66,59%	33,44%	66,56%
BN <sub>A</sub>	(8,0)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{2,01})_{B+} + 0,879(sp^{1,93})_N$	33,25%	66,75%	34,13%	65,87%
	(9,0)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{2,00})_{B+} + 0,879(sp^{1,94})_N$	33,28%	66,72%	33,97%	66,03%
	(10,0)	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{2,00})_{B+} + 0,879(sp^{1,95})_N$	33,29%	66,71%	33,85%	66,15%
	(12,0)	$\sigma_{BN} = 0,478(sp^{2,00})_{B+} + 0,879(sp^{1,97})_N$	33,31%	66,69%	33,70%	66,30%
BN <sub>B</sub>	(8,0)	$\sigma_{BN} = 0,476(sp^{2,02})_{B+} + 0,879(sp^{2,04})_N$	33,08%	66,92%	32,89%	67,11%
	(9,0)	$\sigma_{BN} = 0,476(sp^{2,02})_{B+} + 0,879(sp^{2,03})_N$	33,12%	66,88%	32,98%	67,02%
	(10,0)	$\sigma_{BN} = 0,476(sp^{2,02})_{B+} + 0,879(sp^{2,03})_N$	33,16%	66,84%	33,05%	66,95%
	(12,0)	$\sigma_{BN} = 0,476(sp^{2,01})_{B+} + 0,879(sp^{2,02})_N$	33,21%	66,79%	33,13%	66,87%
h-BN	$\sigma_{BN} = 0,477(sp^{2,00})_{B+} + 0,879(sp^{2,00})_N$	33,33%	66,67%	33,33%	66,67%	

Tabela 3.12 – Caráter *s* e *p* das ligações  $\pi_{BN}$  obtidos através da análise NBO feita pelo software NBO 3.1.

Ligação	Quiralidade	Ligação $\pi$	Átomo B		Átomo N	
			<i>s</i>	<i>p<sub>z</sub></i>	<i>s</i>	<i>p<sub>z</sub></i>
BN <sub>a</sub>	(4,4)	$\pi_{BN} = 0,322(p_z)_{B+} + 0,947(p_z)_N$	1,08%	98,92%	0,21%	99,79%
	(5,5)	$\pi_{BN} = 0,319(p_z)_{B+} + 0,948(p_z)_N$	0,63%	99,37%	0,12%	99,88%
	(6,6)	$\pi_{BN} = 0,318(p_z)_{B+} + 0,948(p_z)_N$	0,41%	99,59%	0,08%	99,92%
	(8,8)	$\pi_{BN} = 0,317(p_z)_{B+} + 0,948(p_z)_N$	0,22%	99,78%	0,04%	99,96%
BN <sub>c</sub>	(4,4)	$\pi_{BN} = 0,295(p_z)_{B+} + 0,955(p_z)_N$	0,14%	99,86%	0,02%	99,98%
	(5,5)	$\pi_{BN} = 0,303(p_z)_{B+} + 0,953(p_z)_N$	0,07%	99,93%	0,01%	99,99%
	(6,6)	$\pi_{BN} = 0,307(p_z)_{B+} + 0,952(p_z)_N$	0,05%	99,95%	0,01%	99,99%
	(8,8)	$\pi_{BN} = 0,311(p_z)_{B+} + 0,950(p_z)_N$	0,02%	99,98%	0,01%	99,99%
BN <sub>A</sub>	(8,0)	$\pi_{BN} = 0,314(p_z)_{B+} + 0,949(p_z)_N$	0,02%	99,98%	0,14%	99,86%
	(9,0)	$\pi_{BN} = 0,314(p_z)_{B+} + 0,949(p_z)_N$	0,01%	99,99%	0,10%	99,90%
	(10,0)	$\pi_{BN} = 0,314(p_z)_{B+} + 0,949(p_z)_N$	0,01%	99,99%	0,08%	99,92%
	(12,0)	$\pi_{BN} = 0,314(p_z)_{B+} + 0,949(p_z)_N$	0,01%	99,99%	0,05%	99,95%
BN <sub>C</sub>	(8,0)	$\pi_{BN} = 0,302(p_z)_{B+} + 0,953(p_z)_N$	0,37%	99,63%	0,02%	99,98%
	(9,0)	$\pi_{BN} = 0,305(p_z)_{B+} + 0,952(p_z)_N$	0,29%	99,71%	0,02%	99,98%
	(10,0)	$\pi_{BN} = 0,307(p_z)_{B+} + 0,952(p_z)_N$	0,24%	99,76%	0,02%	99,98%
	(12,0)	$\pi_{BN} = 0,310(p_z)_{B+} + 0,951(p_z)_N$	0,17%	99,83%	0,01%	99,99%
h-BN	$\pi_{BN} = 0,316(p_z)_{B+} + 0,950(p_z)_N$	0,00%	100,00%	0,00%	100,00%	

De acordo com os resultados da Tabela 3.12, a densidade eletrônica dos orbitais  $\pi$  está localizada primordialmente nos átomos de N. Isso é ilustrado graficamente na Figura 3.10. A sobreposição dos orbitais que formam a ligação B-N é, então, menor do que a sobreposição dos orbitais que formam a ligação C-C. Portanto, a interação  $\sigma$ - $\pi$  causada pela curvatura nos BNNTs é menor do que as causadas nos CNTs. Esse fato, aliado ao caráter iônico da ligação e ao efeito

de *buckling* faz com que a rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  causada pela curvatura leve a valores de energias de deformação menores para os BNNTs do que os resultados encontrados no caso dos nanotubos CNTs.

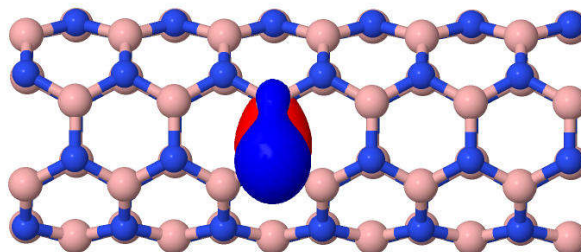


Figura 3.10 - Orbital localizado da ligação B-N. Nota-se a densidade eletrônica é quase toda localizada no átomo de N. Isso faz com que a rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  causada pela curvatura leve a valores de energias de deformação menores para os BNNTs do que as encontradas no caso dos nanotubos CNTs.

Sabendo então que a energia de deformação dos BNNTs é menor que a dos CNTs, e que esse efeito é causado pela menor sobreposição dos orbitais que formam a ligação  $\pi$  no BNNTs, será investigado na próxima seção os efeitos da curvatura sobre a energia de deformação para os nanotubos híbridos formados pela junção de segmentos de CNTs e BNNTs.

### 3.3.4 Variação dos comprimentos de ligação no nanotubos $B_xC_yN_z$ armchair

As energias de deformação obtidas para os nanotubos híbridos estão entre os valores encontrados para os CNTs e os BNNTs (veja Tabela 3.2). As células unitárias otimizadas dos nanotubos armchair híbridos pertencem ao grupo pontual  $S_{2n}$ , com exceção do (8,8) que pertencem ao grupo  $C_n$ . Portanto, mesmo o nanotubo menos simétrico ainda mantém sua simetria de rotação. Por isso, pode-se ter uma noção completa dos comprimentos de ligação dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  armchair analisando os comprimentos de ligação indicados na Figura 3.11. Para isso, é necessário investigar os comprimentos de ligação perpendiculares (l, m, n, o, p, q) e diagonais (a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k) ao eixo de simetria que estão listados na Tabela 3.13 e na Tabela 3.14. Também foram analisados os comprimentos das ligações nas respectivas folhas planas h- $B_xC_yN_z$  para que fosse possível identificar a distorção causada pela junção dos domínios de C e BN de forma independente da curvatura do nanotubo.



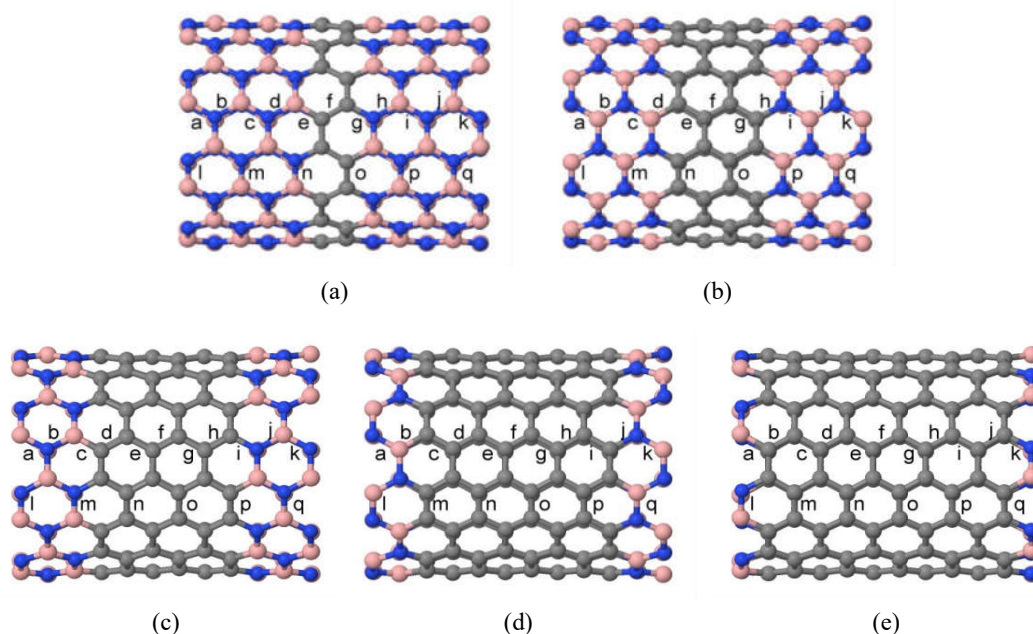


Figura 3.11 - Nas figuras estão indicadas as ligações diagonais (a-k) e perpendiculares (l-q) para os nanotubos (a)  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), (b) BCN (4BN2C), (c)  $BC_2N$  (3BN3C), (d)  $BC_4N$  (2BN4C) e (e)  $BC_{10}N$  (1BN5C) armchair  $B_xC_yN_z$  que foram analisados nessa seção. Os comprimentos de ligação estão listados na Tabela 3.13 e Tabela 3.14.

Tabela 3.13 - Comprimentos de ligação diagonais ao eixo de simetria dos nanotubos armchair  $B_xC_yN_z$  em Å.

		Ligações										
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
(4,4)	$B_5C_2N_5$	1,454	1,452	1,450	1,452	1,513	1,425	1,405	1,467	1,457	1,458	1,456
	BCN	1,453	1,451	1,447	1,519	1,430	1,416	1,437	1,419	1,463	1,458	1,457
	$BC_2N$	1,451	1,449	1,519	1,415	1,417	1,438	1,422	1,423	1,418	1,465	1,457
	$BC_4N$	1,450	1,519	1,429	1,417	1,427	1,436	1,430	1,424	1,440	1,418	1,461
	$BC_{10}N$	1,523	1,424	1,415	1,433	1,429	1,418	1,431	1,436	1,421	1,429	1,413
(5,5)	$B_5C_2N_5$	1,452	1,450	1,447	1,450	1,511	1,415	1,403	1,466	1,454	1,455	1,453
	BCN	1,450	1,448	1,445	1,516	1,426	1,417	1,434	1,414	1,461	1,455	1,455
	$BC_2N$	1,448	1,446	1,517	1,414	1,416	1,435	1,422	1,423	1,415	1,463	1,454
	$BC_4N$	1,448	1,515	1,422	1,419	1,426	1,428	1,428	1,425	1,432	1,412	1,460
	$BC_{10}N$	1,520	1,422	1,416	1,430	1,427	1,418	1,428	1,433	1,422	1,427	1,409
(6,6)	$B_5C_2N_5$	1,450	1,449	1,445	1,449	1,510	1,411	1,402	1,465	1,452	1,454	1,452
	BCN	1,449	1,447	1,444	1,514	1,425	1,417	1,432	1,412	1,461	1,454	1,454
	$BC_2N$	1,447	1,445	1,515	1,413	1,416	1,433	1,421	1,422	1,413	1,462	1,453
	$BC_4N$	1,448	1,513	1,417	1,419	1,425	1,423	1,428	1,425	1,427	1,410	1,460
	$BC_{10}N$	1,518	1,421	1,416	1,428	1,425	1,419	1,426	1,431	1,422	1,426	1,406
(8,8)	$B_5C_2N_5$	1,449	1,447	1,444	1,447	1,509	1,409	1,401	1,464	1,451	1,453	1,451
	BCN	1,448	1,446	1,443	1,512	1,423	1,418	1,431	1,409	1,460	1,452	1,452
	$BC_2N$	1,446	1,443	1,514	1,413	1,416	1,432	1,421	1,422	1,411	1,461	1,452
	$BC_4N$	1,447	1,513	1,413	1,419	1,425	1,419	1,427	1,425	1,422	1,408	1,460
	$BC_{10}N$	1,516	1,419	1,417	1,427	1,424	1,419	1,425	1,430	1,422	1,425	1,404
Folha Plana	$B_5C_2N_5$	1,446	1,445	1,442	1,446	1,510	1,406	1,401	1,464	1,448	1,451	1,448
	BCN	1,443	1,442	1,440	1,511	1,422	1,421	1,431	1,406	1,459	1,448	1,448
	$BC_2N$	1,442	1,439	1,512	1,412	1,417	1,432	1,422	1,422	1,408	1,458	1,447
	$BC_4N$	1,442	1,510	1,411	1,419	1,425	1,418	1,428	1,425	1,420	1,405	1,456
	$BC_{10}N$	1,512	1,416	1,417	1,425	1,423	1,420	1,424	1,428	1,422	1,422	1,399

Tabela 3.14 - Comprimentos de ligação perpendiculares ao eixo de simetria dos nanotubos armchair  $B_xC_yN_z$  em Å.

		Ligações					
		l	m	n	o	p	q
(4,4)	$B_5C_2N_5$	1,456	1,455	1,471	1,423	1,446	1,456
	BCN	1,456	1,452	1,398	1,449	1,461	1,455
	$BC_2N$	1,455	1,459	1,459	1,430	1,413	1,450
	$BC_4N$	1,450	1,398	1,441	1,421	1,439	1,463
	$BC_{10}N$	1,457	1,452	1,420	1,439	1,437	1,405
(5,5)	$B_5C_2N_5$	1,454	1,453	1,464	1,429	1,443	1,453
	BCN	1,454	1,448	1,399	1,442	1,457	1,452
	$BC_2N$	1,453	1,455	1,450	1,426	1,410	1,447
	$BC_4N$	1,446	1,404	1,432	1,423	1,437	1,459
	$BC_{10}N$	1,453	1,443	1,419	1,432	1,431	1,404
(6,6)	$B_5C_2N_5$	1,452	1,451	1,461	1,429	1,442	1,452
	BCN	1,452	1,445	1,399	1,438	1,455	1,451
	$BC_2N$	1,451	1,453	1,446	1,424	1,408	1,446
	$BC_4N$	1,444	1,407	1,427	1,425	1,438	1,456
	$BC_{10}N$	1,450	1,439	1,418	1,429	1,428	1,403
(8,8)	$B_5C_2N_5$	1,450	1,450	1,458	1,429	1,440	1,450
	BCN	1,451	1,443	1,399	1,436	1,453	1,449
	$BC_2N$	1,449	1,451	1,442	1,422	1,407	1,444
	$BC_4N$	1,441	1,409	1,424	1,425	1,438	1,453
	$BC_{10}N$	1,447	1,437	1,417	1,426	1,426	1,403
Folha	$B_5C_2N_5$	1,445	1,445	1,458	1,432	1,438	1,445
Plana	BCN	1,441	1,437	1,405	1,442	1,452	1,440
h-	$BC_2N$	1,437	1,445	1,445	1,429	1,407	1,434
$B_xC_yN_z$	$BC_4N$	1,431	1,407	1,426	1,430	1,438	1,443
	$BC_{10}N$	1,438	1,431	1,420	1,426	1,424	1,400

Assim como acontece para os CNTs e BNNTs, os comprimentos de ligação dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  sofrem influência da curvatura. Tanto as ligações C-C quanto as ligações B-N são distorcidas em relação aos valores de 1,421 Å do grafeno e 1,448 Å do h-BN. No entanto, para esses nanotubos a análise é mais complicada, pois a interface entre os dois tipos de nanotubos possui ligações B-C e C-N que também distorcem a estrutura e influenciam no comportamento das ligações C-C e B-N e na sua relação com o diâmetro. Os comprimentos dessas ligações serão analisados em separado. Os resultados mostram que as estruturas originais são distorcidas na direção do eixo de simetria.

### 3.3.4.1 Ligações B-C e C-N nos nanotubos $B_xC_yN_z$ armchair

Para os nanotubos armchair, os comprimentos B-C e C-N são diagonais ao eixo do nanotubo (veja Figura 3.11). O gráfico da Figura 3.12 mostra a variação do comprimento dessas ligações com o aumento do diâmetro do nanotubo. Os comprimentos das ligações B-C e C-N obtidos para as respectivas folhas planas estão indicados como tendo o diâmetro infinito.

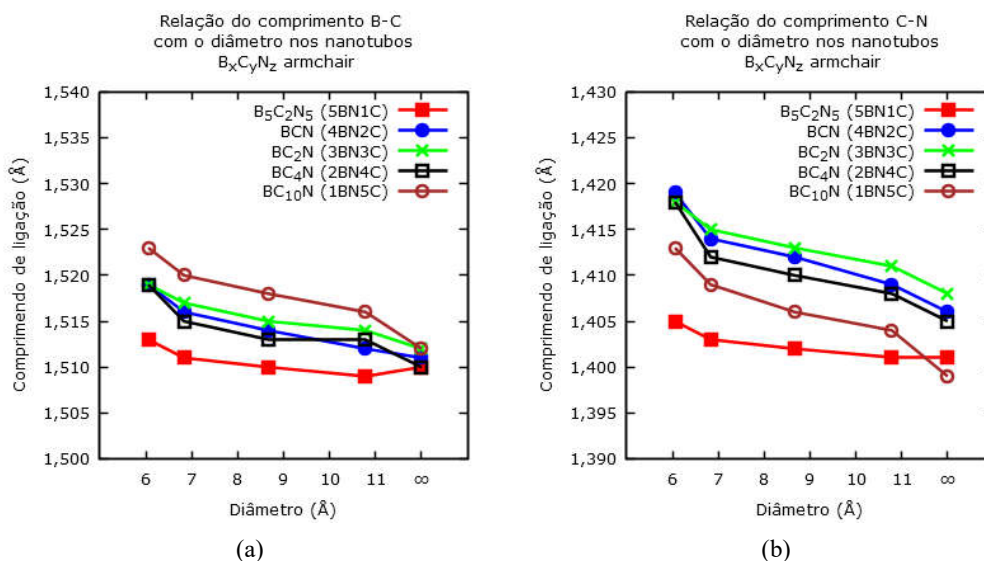


Figura 3.12 - Variação do comprimento de ligação (a) B-C e (b) C-N com o diâmetro para os nanotubos armchair  $B_xC_yN_z$ . As ligações B-C e C-N são ligações diagonais ao eixo de simetria do nanotubo armchair. O símbolo de infinito no gráfico representa o comprimento de ligação obtido para a folha plana com a mesma distribuição atômica do respectivo nanotubo.

Analisando o comprimento B-C nas folhas planas, nota-se que essa ligação varia entre 1,510 e 1,512 Å (uma variação de apenas 0,13%) quando a estequiometria muda. Essa é a variação causada somente pela variação na estequiometria da folha plana, pois não existe o efeito da curvatura. Quando um nanotubo é formado, a curvatura influencia nos comprimentos de ligação fazendo com que a estequiometria passe a mudar os comprimentos B-C do valor de 1,509 a 1,516 Å (uma variação de 0,46%) para o nanotubo (8,8). Essa variação aumenta para os nanotubos com diâmetros menores chegando a variar de 1,513 a 1,523 Å (uma variação de 0,66%) para o nanotubo com quiralidade (4,4). De acordo com os resultados o comprimento B-C é maior nos nanotubo que tem a maior concentração de átomos de carbono, que é o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C). Na Tabela 3.15 é mostrada a modificação na hibridização dos orbitais que formam as ligações  $\sigma_{BC}$  para os nanotubos com maior e com menor concentração de átomos de carbono.

Tabela 3.15 - Caráter  $s$  e  $p$  das ligações B-C para os nanotubos com menor concentração de átomos de C, o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) e para o nanotubo com maior concentração de átomos de carbono, o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C).

	Nanotubo	Ligação	Átomo B		Átomo C	
			$s$	$p_{xy}$	$s$	$p_{xy}$
(4,4)	$B_5C_2N_5$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,67})_B + 0,82(sp^{1,70})_C$	37,44%	62,56%	36,97%	63,03%
	$BC_{10}N$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,69})_B + 0,82(sp^{1,76})_C$	37,14%	62,86%	36,17%	63,83%
(5,5)	$B_5C_2N_5$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,67})_B + 0,82(sp^{1,71})_C$	37,45%	62,55%	36,86%	63,14%
	$BC_{10}N$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,69})_B + 0,82(sp^{1,76})_C$	37,15%	62,85%	36,26%	63,74%
(6,6)	$B_5C_2N_5$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,68})_B + 0,82(sp^{1,72})_C$	37,34%	62,66%	36,81%	63,19%
	$BC_{10}N$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,54})_B + 0,82(sp^{1,75})_C$	39,38%	60,62%	36,31%	63,69%
(8,8)	$B_5C_2N_5$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,68})_B + 0,82(sp^{1,72})_C$	37,29%	62,71%	36,77%	63,23%
	$BC_{10}N$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,69})_B + 0,82(sp^{1,75})_C$	37,15%	62,85%	36,42%	63,58%
Folha	$B_5C_2N_5$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,69})_B + 0,82(sp^{1,72})_C$	37,22%	62,78%	36,75%	63,25%
	$BC_{10}N$	$\sigma_{BC} = 0,57(sp^{1,52})_B + 0,82(sp^{1,75})_C$	39,63%	60,37%	36,42%	63,58%

Anteriormente foi visto que para o CNT com quiralidade (4,4) os átomos de carbono têm orbitais com hibridização  $sp^{2,02}$  e o diâmetro é de 5,54 Å. No BNNT de mesma quiralidade o átomo de B tem orbitais com hibridização  $sp^{2,11}$  e o átomo de N orbitais  $sp^{2,07}$ . O diâmetro B-B é de 5,56 Å e o diâmetro N-N de 5,67 Å, o que faz com que o átomo de N se localize mais pra fora da superfície do tubo. Para a ligação  $\sigma_{BC}$  no nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) o diâmetro B-B é 5,56 Å e o C-C de 5,62 Å. Portanto, o átomo de carbono está localizado mais para fora do que estaria em um CNT puro de mesma quiralidade. Isso acontece porque na ligação B-C o átomo de carbono tem um elétron  $\pi$  enquanto que todos os elétrons do átomo de B participam das ligações  $\sigma$ . Portanto o átomo de C tem uma carga negativa que repele os elétrons que formam as ligações  $\sigma$  fazendo com que o átomo de C se desloque para fora da superfície do tubo de forma semelhante ao que acontece com os átomos de N nos BNNTs. Para o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C) na ligação  $\sigma_{BC}$  o diâmetro B-B é de 5,54 Å e o C-C de 5,55 Å e os diâmetros têm pouca diferença em relação ao nanotubos originais enquanto que a ligação B-C fica mais longa. O fato da ligação se alongar alivia a repulsão eletrostática e diminui a ondulação encontrada nos BNNTs. Aumentar a quantidade de carbono na estrutura ajuda com que a região de átomos de carbono tenha o mesmo diâmetro que o CNT puro. O alongamento da ligação B-C em relação ao nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) armchair também auxilia a acomodação e a relaxação da região rica em átomos de carbono.

É importante notar que para os nanotubos estudados, quando a concentração de C é alta, a de BN é baixa, no entanto a região de BN não sofre uma influência tão grande a ponto de modificar seu diâmetro mesmo quando em concentrações baixas.

Os comprimentos C-N obtidos para as respectivas folhas planas, mostrou uma variação maior que a do comprimento B-C, com o comprimento da ligação variando entre 1,399 e 1,408 Å (variação de 0,64%) para folhas com estequiometrias diferentes. Apesar da menor ligação C-N aparecer no nanotubo que tem menor concentração de carbono, a maior ligação C-N não aparece no nanotubo que tem maior concentração de carbono, e sim nos nanotubos de concentração intermediária. Para os nanotubos com diâmetros maiores, o que é o caso do nanotubo com quiralidade (8,8), a variação foi de 1,401 a 1,411 Å (variação de 0,71%) e para nanotubos com diâmetros menores a variação é de 1,405 a 1,419 (variação de 0,99%). Portanto, a ligação C-N se mostrou mais sensível à mudança de estequiometria com uma variação maior que a do comprimento das ligações B-C quando o diâmetro varia. Na Tabela 3.16 é mostrado como a hibridização dos orbitais dos átomos C e N que formam a ligação C-N muda quando a concentração de carbono aumenta.

Tabela 3.16 - Caráter *s* e *p* das ligações C-N para os nanotubos com menor concentração de átomos de C, o nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) e para o nanotubo com maior concentração de átomos de carbono, o nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C).

		Ligação	Átomo C		Átomo N	
			<i>s</i>	<i>p<sub>xy</sub></i>	<i>s</i>	<i>p<sub>xy</sub></i>
(4,4)	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,61})_{C+} 0,79(sp^{2,37})_N$	27,66%	72,34%	29,66%	70,34%
	BC <sub>10</sub> N	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,60})_{C+} 0,78(sp^{2,09})_N$	27,75%	72,25%	32,39%	67,61%
(5,5)	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,62})_{C+} 0,79(sp^{2,37})_N$	27,62%	72,38%	29,72%	70,28%
	BC <sub>10</sub> N	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,60})_{C+} 0,79(sp^{2,07})_N$	27,79%	72,21%	32,58%	67,42%
(6,6)	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,62})_{C+} 0,79(sp^{2,37})_N$	27,62%	72,38%	29,71%	70,29%
	BC <sub>10</sub> N	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,59})_{C+} 0,79(sp^{2,06})_N$	27,82%	72,18%	32,67%	67,33%
(8,8)	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,62})_{C+} 0,79(sp^{2,37})_N$	27,62%	72,38%	29,70%	70,30%
	BC <sub>10</sub> N	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,59})_{C+} 0,79(sp^{2,06})_N$	27,87%	72,13%	32,71%	67,29%
Folha	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub>	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,62})_{C+} 0,79(sp^{2,37})_N$	27,60%	72,40%	29,68%	70,32%
	BC <sub>10</sub> N	$\sigma_{CN} = 0,62(sp^{2,59})_{C+} 0,79(sp^{2,04})_N$	27,87%	72,13%	32,87%	67,13%

Na ligação  $\sigma_{CN}$  do nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) o diâmetro C-C é de 5,53 Å e o diâmetro N-N é de 5,64 Å. Para o nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C) o diâmetro N-N é de 5,64 Å e o C-C de 5,52 Å. Para as duas estequiometrias, o diâmetro pouco difere dos nanotubos puros. A hibridização do átomo de C permanece aproximadamente  $sp^{2,60}$  para as duas estequiometrias enquanto que para o CNT puro de mesma quiralidade os orbitais são hibridizados com  $sp^{2,02}$ . Isso indica a deformação causada pela variação de diâmetro da região de C em relação a região de BN. Os orbitais do átomo de N na ligação  $\sigma_{CN}$  se hibridizam com  $sp^{2,37}$  para o nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) e com  $sp^{2,09}$  para o nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C) enquanto que nos BNNTs puros esse átomo aparece com hibridização  $sp^{2,07}$ . Portanto para maior concentração de átomos

de carbono, o átomo de N apresenta aproximadamente a mesma hibridização que nos BNNTs enquanto que a ligação  $\sigma_{CN}$  se alonga.

Desses resultados, observa-se então que o comprimento das ligações B-C e C-N sofrem influência tanto do diâmetro quanto da estequiometria do nanotubo. Como para diâmetros menores a modificação causada pela estequiometria é maior, faz sentido perguntar qual é a estequiometria que faz com que as ligações B-C e C-N sofram uma influência maior da curvatura do nanotubo. As variações no comprimento, tanto da ligação B-C quanto da ligação C-N, foram maiores nos nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C), que é o nanotubo que tem a maior concentração de átomos de carbono e menores nos nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) que tem a menor concentração de átomos de carbono. A variação do comprimento C-N se mostrou maior que o da ligação B-C em todos os casos analisados. Analisando os diâmetros da região de C e da região de BN, a única alteração encontrada em relação aos nanotubos puros foi para o átomo de C que forma a ligação  $\sigma_{BC}$  nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C).

#### 3.3.4.2 Ligações C-C nos nanotubos $B_xC_yN_z$ armchair

Sabendo o comportamento da interface entre a região de carbono e a região de BN, será analisado agora as ligações C-C na região de carbono. Nos nanotubos armchair estudados existem ligações C-C perpendiculares e diagonais ao eixo de simetria. Assim como foi feito para os CNTs e BNNTs, essas ligações serão analisadas separadamente. Será dado foco na região que faz a interface entre a região de C e a região de BN, pois é ali que acontece a maior distorção em relação aos valores encontrados nos nanotubos puros. Uma análise dos comprimentos de ligação C-C perpendiculares ao eixo de simetria, mostra que o menor comprimento é sempre o comprimento C-C onde um dos carbonos está ligado a um átomo de B ou N (que varia de acordo com a estequiometria do nanotubo). Essa ligação C-C é menor do que o valor encontrado para o grafeno (com exceção dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C)). No nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) essa ligação se refere ao comprimento “o” que é uma ligação C-C onde um dos carbonos está ligado a um átomo de B. Para o nanotubo BCN (4BN2C) é uma ligação C-C indicada por “n” onde um dos carbonos está ligado a um átomo de N, para o nanotubo  $BC_2N$  (3BN3C) é referente ao comprimento “p” com um dos carbonos ligado a um átomo de B, para o nanotubo  $BC_4N$  (2BN4C) é referente ao comprimento “m” com um dos carbonos ligado a um átomo de N e para o nanotubo  $BC_{10}N$  é referente ao comprimento “q” onde um dos carbonos está ligado a um átomo de B. Este fato mostra que a ligação C-C perpendicular ao eixo que tem maior distorção causada pelas ligações C-N e B-C são aquelas

mais próximas da região de interface. No gráfico da Figura 3.13 é mostrada a variação do comprimento dessas ligações C-C com o aumento do diâmetro para os nanotubos armchair, onde os símbolos cheios indicam que a ligação C-C possui um átomo ligado a um átomo de B e os símbolos vazados indicam que a ligação C-C possui um átomo ligado a um átomo de N.

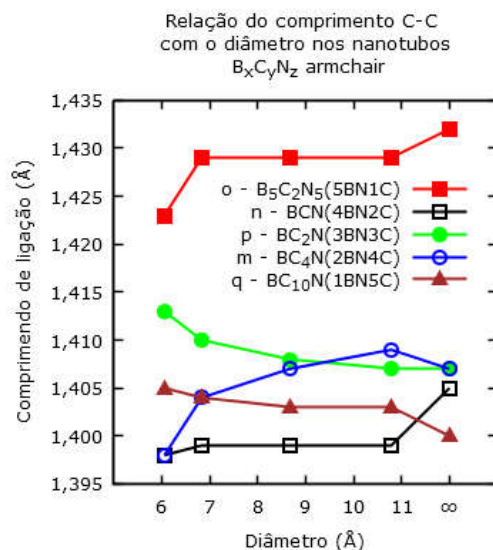


Figura 3.13 - Variação do comprimento de ligação C-C (perpendicular ao eixo de simetria) mais próxima da região de interface que faz a junção do CNT com BNNT. Os símbolos cheios são ligações C-C onde um dos carbonos realiza ligação B-C. Os símbolos vazados são ligações C-C onde um dos carbonos realiza ligação C-N. O símbolo de infinito indica o comprimento de ligação para a folha plana.

O comprimento de ligação C-C perpendicular sofre uma forte influência da região BN, e o comportamento dessas ligações quando o diâmetro aumenta se torna um tanto quanto imprevisível, diferente do que acontece para o CNTs onde o alongamento do comprimento de ligação C-C perpendicular ao eixo de simetria quando diâmetro aumenta é bem definido. No geral, pode-se dizer que o alongamento causado pela curvatura é compensado pelas distorções causadas pelas ligações C-N e B-C de forma que além da aleatoriedade os comprimentos da ligação C-C perpendicular variam pouco.

Para os comprimentos C-C diagonais próximos à região de interface entre os CNTs e BNNTs, existem duas possibilidades. Uma onde a ligação C-C possui um átomo de C ligado a um átomo de B (essa ligação será chamada de C-C(B)) e outra onde a ligação C-C tem um dos átomos ligados a um átomo de N (essa ligação será chamada de C-C(N)). A variação do comprimento da ligação C-C com o aumento do diâmetro está representada no gráfico da Figura 3.14 para as duas situações.

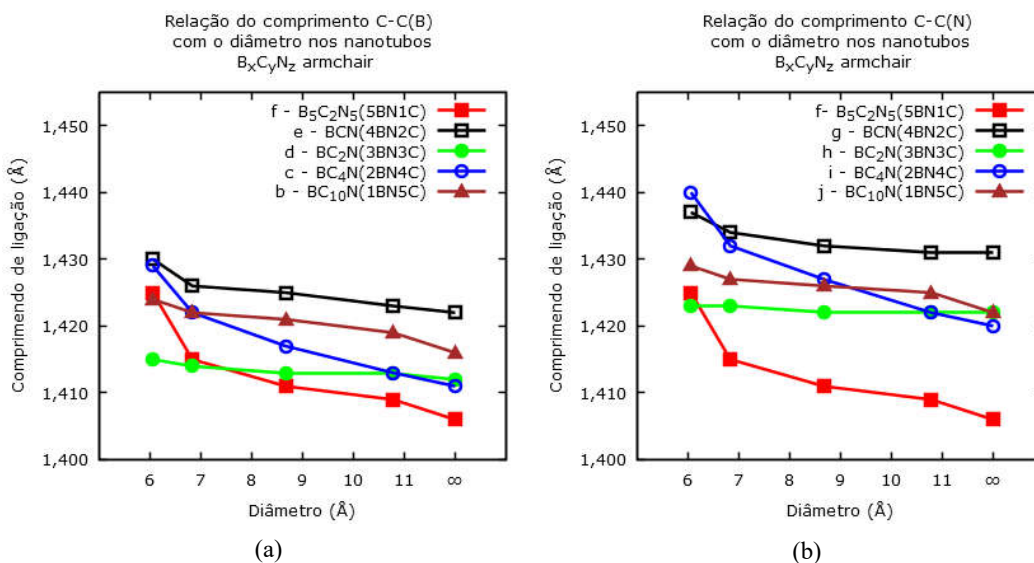


Figura 3.14 - Variação do comprimento de ligação C-C (diagonal ao eixo de simetria) mais próximos à região de interface. O gráfico (a) mostra a variação da ligação C-C onde um dos átomos está ligado a um átomo de B e o gráfico (b) mostra a variação do comprimento da ligação C-C onde um dos átomos está ligado a um átomo de N.

Para o caso C-C(B), o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) apresentou uma variação de 1,35%, o nanotubo BCN (4BN2C) uma variação de 0,56%, o nanotubo  $BC_2N$  (3BN3C) de 0,21%, o  $BC_4N$  (2BN4C) de 1,27% e o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C) de 0,56%. Para o caso C-C(N), o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) apresentou uma variação de 1,35%, o nanotubo BCN (4BN2C) de 0,42%, o nanotubo  $BC_2N$  (3BN3C) de 0,07%,  $BC_4N$  (2BN4C) de 1,40% e o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C) de 0,49%. Os resultados mostram que a variação do comprimento da ligação C-C diagonal ao eixo do nanotubo é maior para os nanotubos com estequiometria  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) e  $BC_4N$  (2BN4C). O nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) possui apenas uma faixa de carbono, fazendo com que a ligação C-C tenha um dos átomos ligado a um átomo de B e o outro ligado a um átomo de N. A ligação C-C(N) no nanotubo  $BC_4N$  (2BN4C) foi a que apresentou maior variação. Apesar de aumentar quando o diâmetro diminui, as ligações C-C diagonais não apresentaram um comportamento tão definido como os obtidos para os CNTs. Embora tenha valores de comprimentos de ligação diferentes, as ligações C-C(B) e C-C(N) variam aproximadamente da mesma maneira com o aumento do diâmetro.

### 3.3.4.3 Ligações B-N nos nanotubos $B_xC_yN_z$ armchair

Analisando agora a região de BN para os nanotubos armchair, nota-se que o maior comprimento perpendicular é o comprimento B-N onde um dos átomos está ligado a um átomo de carbono. Essa ligação é indicada pela letra “n” no nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) e é ligado ao



átomo de carbono pelo átomo de N, através de uma ligação N-C. Para o nanotubo BCN (4BN2C), essa ligação é indicada pela letra “p” e faz uma ligação B-C com um átomo de carbono. Para o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) é indicado pela letra “m” e faz uma ligação C-N. Para o nanotubo BC<sub>4</sub>N (2BN4C) é indicado por “q” e faz uma ligação B-C. Por fim, no nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C) é indicado pela letra “l” e faz uma ligação C-N. A variação do comprimento dessas ligações com o diâmetro do nanotubos é mostrado no gráfico da Figura 3.15.

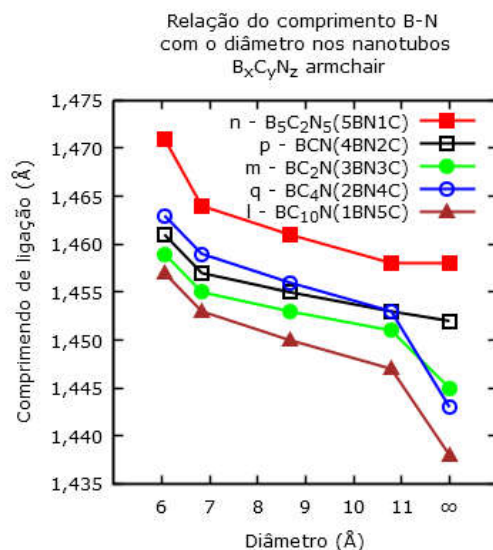


Figura 3.15 - Variação do comprimento B-N perpendicular. Os símbolos cheios representam ligação B-N onde o átomo N faz uma ligação N-C. Os símbolos vazados representam as ligações B-N onde o átomo de B faz uma ligação B-C.

Diferente dos comprimentos das ligações C-C perpendiculares, os comprimentos das ligações B-N perpendiculares se comportam de forma parecida com as ligações B-N em BNNTs, diminuindo quando o diâmetro do nanotubo aumenta.

Na Figura 3.16 é mostrada a variação do comprimento de ligação B-N diagonal ao eixo de simetria do nanotubo o átomo de B está ligado a um átomo de C (ligação indicada por (C)B-N) e onde um átomo de N está ligado a um átomo de C (ligação indicada por B-N(C)). Para o caso (C)B-N, o nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) apresentou uma variação de 0,41%, para o nanotubo BCN (4BN2C) uma variação de 0,48%, para o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) de 0,69% e para o BC<sub>4</sub>N (2BN4C) de 0,55%. Para o caso B-N(C), o nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) apresentou uma variação de 0,20%, o nanotubo BCN (4BN2C) de 0,27%, o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) de 0,48% e BC<sub>4</sub>N (2BN4C) de 0,34%.

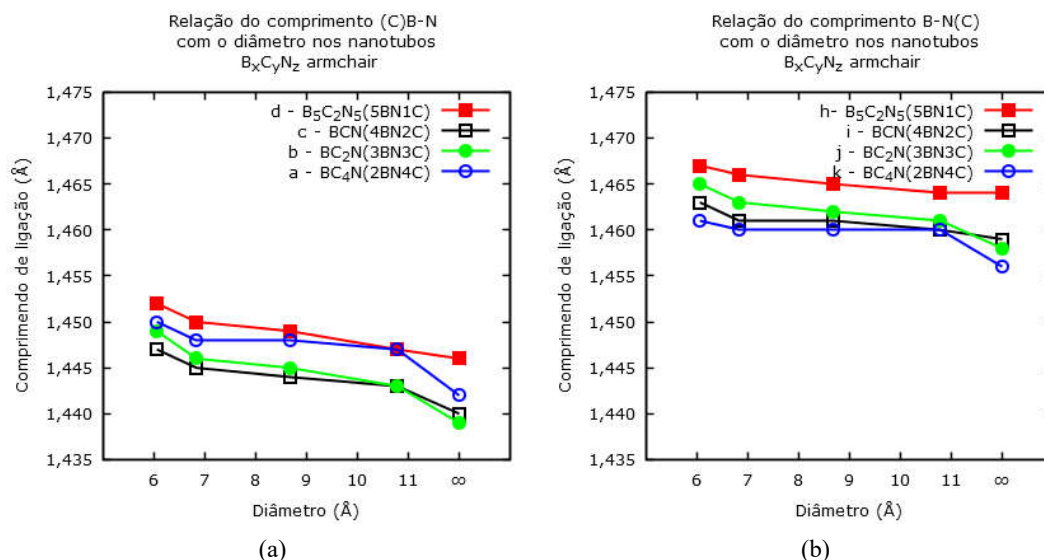


Figura 3.16 - Variação B-N (diagonal ao eixo de simetria) mais próxima à região de interface. O gráfico (a) mostra a variação para a ligação B-N onde o átomo de B está ligado a um átomo de C. O gráfico (b) mostra a variação da ligação B-N onde um átomo de N está ligado a um átomo de C.

As ligações B-N diagonais são menos flexíveis que as ligações C-C apresentando variações menores. Nota-se ainda, que nos nanotubos  $BC_2N$  (3BN3C) onde as ligações B-N apresentam as maiores variações para os comprimentos das ligações diagonais, é onde as ligações diagonais C-C apresentaram menor variação. O oposto também acontece, e nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) onde os comprimentos B-N variaram menos, os comprimentos C-C variaram mais.

Esses resultados mostram que as ligações BN são menos influenciadas pela estequiometria do que as ligações C-C. Esse comportamento pode ser explicado através da eletronegatividade do átomo de N que faz com que o elétron esteja mais próximo desse átomo e a ligação tenha um caráter iônico que faz com que ela seja menos susceptível à mudanças causada pelos átomos vizinhos.

### 3.3.5 Variação dos comprimentos de ligação no nanotubos $B_xC_yN_z$ zigzag

A estrutura dos nanotubos zigzag também é distorcida pela presença das ligações B-C e N-C. Os comprimentos de ligação indicados na Figura 3.17 estão listados na Tabela 3.17. Os nanotubo zigzag pertencem ao grupo pontual  $C_{nv}$ , com exceção do (12,0) que pertence ao grupo

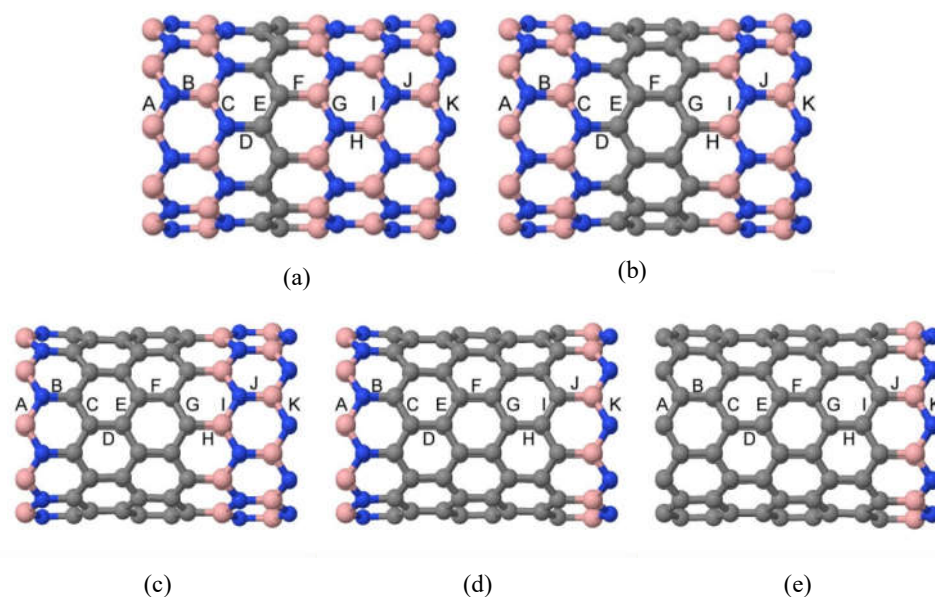


Figura 3.17 - Nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag (a)  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), (b) BCN (4BN2C), (c)  $BC_2N$  (3BN3C), (d)  $BC_4N$  (2BN4C) e (e)  $BC_{10}N$  (1BN5C). As indicações (letras de “A” à “K”) correspondem às ligações em que os comprimentos estão listados na Tabela 17.

Tabela 3.17 - Comprimentos de ligação nanotubos zigzag. Todos os valores são dados em Å e correspondem ao comprimento das ligações indicadas na Figura 3.17.

		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
(8,0)	$B_5C_2N_5$	1,462	1,435	1,451	1,403	1,427	1,528	1,461	1,439	1,462	1,438	1,462
	BCN	1,465	1,429	1,455	1,396	1,420	1,443	1,430	1,526	1,464	1,434	1,465
	$BC_2N$	1,458	1,391	1,422	1,435	1,423	1,438	1,433	1,522	1,468	1,428	1,468
	$BC_4N$	1,462	1,384	1,424	1,430	1,425	1,428	1,426	1,434	1,435	1,515	1,472
	$BC_{10}N$	1,428	1,421	1,430	1,420	1,430	1,420	1,431	1,425	1,439	1,500	1,468
(9,0)	$B_5C_2N_5$	1,459	1,436	1,449	1,404	1,425	1,529	1,458	1,440	1,460	1,439	1,460
	BCN	1,464	1,428	1,453	1,393	1,419	1,442	1,430	1,524	1,463	1,433	1,464
	$BC_2N$	1,457	1,388	1,421	1,432	1,423	1,435	1,432	1,519	1,467	1,426	1,467
	$BC_4N$	1,460	1,383	1,423	1,429	1,424	1,427	1,425	1,433	1,434	1,514	1,470
	$BC_{10}N$	1,425	1,426	1,426	1,424	1,426	1,424	1,427	1,429	1,435	1,504	1,463
(10,0)	$B_5C_2N_5$	1,457	1,436	1,448	1,404	1,424	1,529	1,456	1,441	1,458	1,439	1,459
	BCN	1,461	1,430	1,451	1,396	1,418	1,444	1,427	1,527	1,460	1,435	1,462
	$BC_2N$	1,455	1,390	1,419	1,435	1,421	1,438	1,430	1,522	1,464	1,428	1,465
	$BC_4N$	1,459	1,382	1,422	1,429	1,423	1,428	1,424	1,433	1,433	1,513	1,469
	$BC_{10}N$	1,424	1,424	1,425	1,422	1,426	1,423	1,426	1,427	1,434	1,503	1,462
(12,0)	$B_5C_2N_5$	1,455	1,437	1,446	1,404	1,422	1,530	1,454	1,441	1,456	1,440	1,456
	BCN	1,459	1,430	1,449	1,396	1,417	1,444	1,425	1,527	1,458	1,435	1,460
	$BC_2N$	1,453	1,389	1,418	1,435	1,419	1,438	1,428	1,522	1,463	1,428	1,463
	$BC_4N$	1,457	1,383	1,420	1,430	1,421	1,428	1,422	1,434	1,431	1,514	1,466
	$BC_{10}N$	1,422	1,426	1,423	1,424	1,423	1,425	1,424	1,430	1,431	1,505	1,459
Folha Plana	$B_5C_2N_5$	1,448	1,438	1,446	1,406	1,424	1,533	1,449	1,443	1,447	1,441	1,447
	BCN	1,448	1,431	1,446	1,397	1,423	1,447	1,425	1,530	1,448	1,436	1,447
	$BC_2N$	1,446	1,391	1,421	1,438	1,424	1,441	1,423	1,525	1,448	1,429	1,448
	$BC_4N$	1,447	1,384	1,420	1,433	1,422	1,432	1,422	1,437	1,422	1,518	1,449
	$BC_{10}N$	1,420	1,428	1,422	1,426	1,421	1,427	1,421	1,431	1,421	1,507	1,449

$C_n$ . Portanto, apesar dos nanotubos de maiores diâmetros serem menos simétricos, eles ainda mantêm a simetria de rotação em torno do eixo principal.

De acordo com a simetria dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag, as ligações indicadas na Figura 3.17 são suficientes para ter uma noção geral das ligações do nanotubo. Assim como feito anteriormente para os nanotubos armchair, primeiro serão analisados a variação dos comprimentos das ligações B-C e C-N.

### 3.3.5.1 Ligações B-C e C-N nos nanotubos $B_xC_yN_z$ zigzag

Quando a junção dos nanotubos CNTs e BNNT é feita para formar um nanotubo  $B_xC_yN_z$  zigzag, são formadas ligações B-C e C-N. Essas ligações são paralelas ao eixo de simetria. O gráfico da Figura 3.18 mostra a variação dos comprimentos dessas ligações quando o diâmetro aumenta. Os resultados mostram que o diâmetro não tem influência no comprimento dessas ligações que variam de tamanho somente devido à estequiometria do nanotubo.

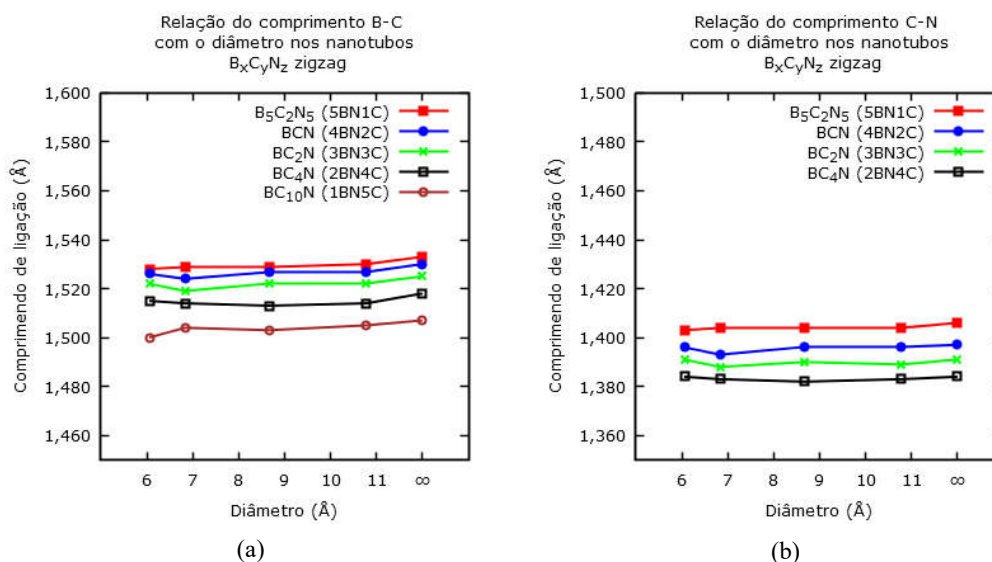


Figura 3.18 - Variação comprimentos de ligação B-C e C-N zigzag. Note, que por serem ligações paralelas ao eixo, a curvatura não tem influência e não modifica o comprimento de ligação.

Para o CNT com quiralidade (8,0) o diâmetro é de 6,37 Å. O BNNT de mesma quiralidade tem diâmetro B-B de 6,44 Å e diâmetro N-N de 6,53 Å o que causa uma ondulação na superfície. Nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) na ligação  $\sigma_{BC}$  o diâmetro B-B é de 6,41 Å e o diâmetro C-C de 6,45 Å. Portanto, o átomo de C está mais para fora do que estaria se tivesse em um CNT de mesma quiralidade. Esse efeito, já observado antes no nanotubo armchair, é causado devido a carga negativa do elétron  $\pi$  encontrado no átomo de C que repele as ligações  $\sigma$  levando o átomo de C mais para fora da superfície do nanotubo. Para o nanotubo  $BC_{10}N$

(1BN5C) com quiralidade (8,0) a densidade de carbono é maior e na ligação  $\sigma_{BC}$  o diâmetro B-B é de 6,43 Å e o diâmetro C-C de 6,46 Å. Ao contrário do que acontece com o nanotubo armchair, aumentar a concentração de carbono não faz com que o átomo de carbono que forma a ligação  $\sigma_{BC}$  sofra menos repulsão das ligações  $\sigma$

Nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com quiralidade (8,0), na ligação  $\sigma_{CN}$ , o diâmetro C-C é de 6,36 Å e o diâmetro N-N de 6,44 Å. Portanto o átomo de N está mais pra dentro do nanotubo do que estaria no BNNT, porém está mais pra fora que o carbono que participa da ligação, devido ao fato do N ser mais eletronegativo. Para o nanotubo  $BC_{10}N$  (1BN5C) diâmetro C-C é de Å 6,35 e o diâmetro N-N 6,44 de Å e tem os mesmos diâmetros que o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), portanto a estequiometria não altera o diâmetro.

Foram obtidos comprimentos de ligação B-C e C-N maiores quando as concentrações de carbono são menores, como foi o caso dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C). Esse comportamento é contrário ao que acontece para os nanotubos armchair.

### 3.3.5.2 Ligações C-C nos nanotubos $B_xC_yN_z$ zigzag

As ligações C-C paralelas ao eixo de simetria do nanotubo não variam significativamente quando o diâmetro do nanotubo aumenta, portanto, o foco aqui será as ligações C-C diagonais ao eixo de simetria. O gráfico da Figura 3.19 mostra a variação dos comprimentos das ligações com o aumento do diâmetro do nanotubo.

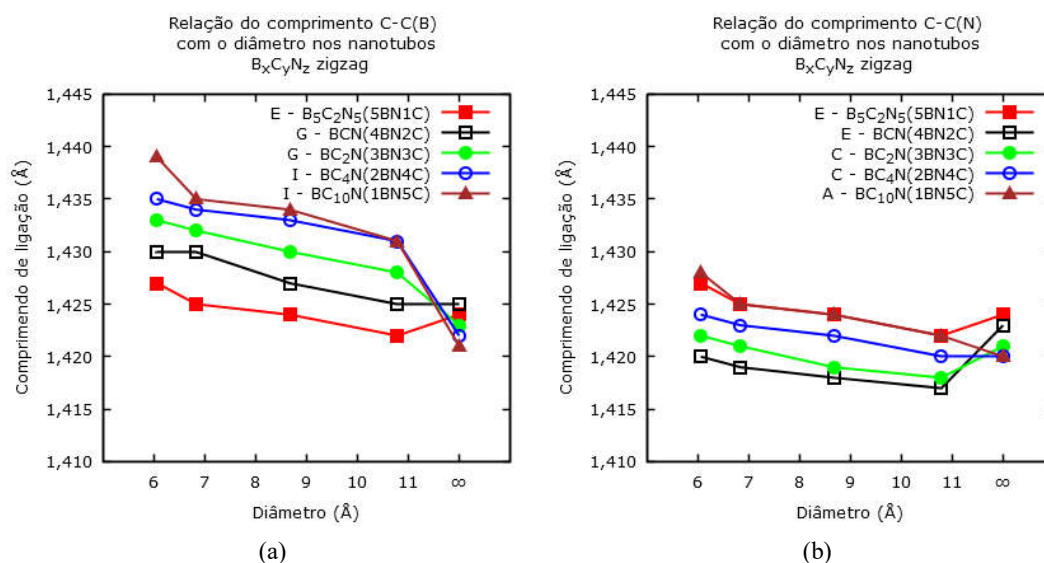


Figura 3.19 - Variação dos comprimentos das ligações C-C com o diâmetro para os nanotubos zigzag. As ligações C-C onde um dos átomos está ligado a um átomo de B foi chamada de C-C(B) e onde um dos átomos está ligado a um átomo de N foi chamada de C-C(N). O comprimento de ligação diminui quando o diâmetro aumenta.

Os resultados mostram que as ligações C-C em geral apresentam um comportamento esperado, parecido com o comportamento das ligações C-C nos CNTs, diminuindo o comprimento das ligações quando o diâmetro aumenta. No entanto, as ligações C-C onde um dos átomos está ligado a um átomo de N, formando uma ligação C-C-N tem o comprimento menor do que o comprimento C-C no grafeno. Nesse caso, o comportamento é o contrário do esperado para os CNTs e um aumento do comprimento de ligação acontece no caso das folhas planas. Os comprimentos C-C são menos influenciados pela curvatura quando a concentração de carbono é baixa.

### 3.3.5.3 Ligações B-N nos nanotubos $B_xC_yN_z$ zigzag

Os comprimentos das ligações B-N paralelas ao eixo também não apresentam variações consideráveis, por isso será apresentado apenas o resultado para as ligações diagonais. A variação do comprimento das ligações diagonais ao eixo é mostrada no gráfico da Figura 3.20.

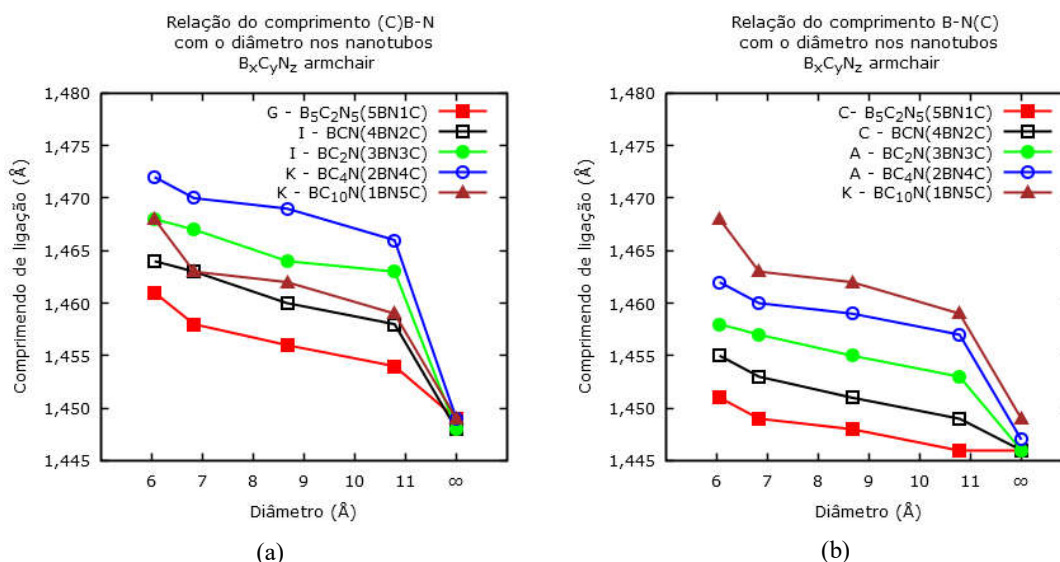


Figura 3.20 - Variação da ligação B-N diagonal para os nanotubos armchair. A ligação onde o átomo de B está liga a um átomo de C foi chamada de (C)B-N e a ligação onde o átomo de N está ligado a um átomo de C foi chamada de B-N(C). O gráfico mostra que as ligações diminuem de tamanho quando o diâmetro aumenta.

O comprimento das ligações B-N diagonais ao eixo se comporta como esperado e diminui quando o diâmetro do nanotubo aumenta. Nota-se que para a ligação B-N onde o átomo de B faz uma ligação B-C a variação em relação à folha plana é maior.

Foi visto que a hibridização causada pela curvatura dos nanotubos na região de carbono tem um impacto maior na energia de deformação do que a causada na região de BN. Analisando

os comprimentos de ligação foi mostrado que as ligações C-C são mais maleáveis e sofrem uma influência maior da estequiometria do que as ligações B-N e por isso a energia de deformação para os nanotubos híbridos se encontram entre a energia de deformação dos BNNTs e dos CNTs. Nota-se ainda que, o fato da curvatura distorcer mais os comprimentos de ligação C-C nos nanotubos armchair explica porque a energia de deformação tem uma variação maior nesses nanotubos do que nos nanotubos zigzag, de acordo com o observado na Figura 3.4.

### 3.3.6 Energia de coesão

Outro parâmetro frequentemente usado para indicar a estabilidade energética dos nanotubos é a energia de coesão que é definida como

$$E_{coh} = -\frac{[E_{tot} - \sum N_i E_i]}{N} \quad (3.4)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total do nanotubo,  $N_i$  é o número total de cada átomo individual,  $E_i$  é a energia correspondente de cada átomo individual e  $N$  é o número total de átomos no sistema. Os resultados obtidos em eV/átomo estão listados na Tabela 3.18. No gráfico da Figura 3.21 é mostrado a variação da energia de coesão com a estequiometria.

Tabela 3.18 - Energia de coesão em eV/átomo. As folhas planas h-B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> armchair e h-B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> zigzag se referem a folha plana com a distribuição atômica dos respectivos nanotubos. As folhas h-B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> quando formada por somente átomos de carbono é uma folha de grafeno e quando formada por átomos de B e N é uma folha de h-BN.

Quiralidade	BN	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (5BN1C)	BCN (4BN2C)	BC <sub>2</sub> N (3BN3C)	BC <sub>4</sub> N (2BN4C)	BC <sub>10</sub> N (1BN5C)	C
(4,4)	8,012	8,135	8,344	8,549	8,756	8,969	9,258
(5,5)	8,087	8,216	8,429	8,642	8,853	9,073	9,370
(6,6)	8,129	8,261	8,476	8,692	8,907	9,130	9,430
(8,8)	8,171	8,306	8,523	8,743	8,961	9,187	9,491
h-B <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub> armchair	8,229	8,367	8,585	8,809	9,031	9,260	9,568
(8,0)	8,062	8,180	8,374	8,578	8,790	9,015	9,339
(9,0)	8,096	8,217	8,411	8,619	8,836	9,063	9,384
(10,0)	8,121	8,243	8,440	8,648	8,865	9,096	9,421
(12,0)	8,153	8,278	8,476	8,687	8,907	9,140	9,465
h-B <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub> zigzag	8,229	8,359	8,560	8,776	9,000	9,238	9,568



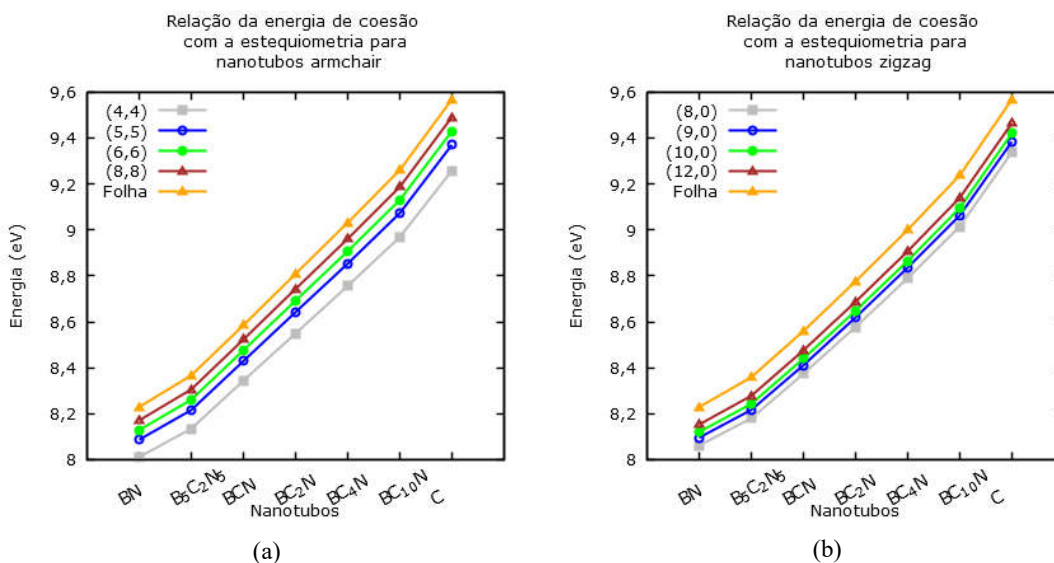


Figura 3.21 - Variação da energia de coesão com a estequiometria. Nota-se que o aumento da concentração de átomos de carbono aumenta a energia de coesão. A energia de coesão também é dependente do diâmetro, e pode ser visto no gráfico que as quiralidade com diâmetros maiores possuem uma maior energia de coesão.

Os resultados mostram que a energia de coesão dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  estão entre a energia de coesão dos nanotubos de carbono e de BN. É esperado que as energias de coesão das estruturas de carbono sejam maiores, pois de acordo com o resultado obtido da análise NBO, a sobreposição da função de onda que formam as ligações é maior nas ligações C-C por serem formadas por dois átomos de carbono e serem mais covalentes que a ligação B-N. Por isso, quanto maior a concentração de átomos de carbono, maior é a energia de coesão. A influência do diâmetro no valor da energia de coesão também pode ser explicada com os resultados obtidos nesse capítulo, pois o alongamento das ligações na direção perpendicular ao eixo de simetria do nanotubo, causada pelo efeito da curvatura, diminui a sobreposição dos orbitais que formam as ligações diminuindo, portanto, a energia de coesão.

### 3.4 Conclusões

Os resultados mostraram que os nanotubos  $B_xC_yN_z$  possuem energia de deformação e energia de coesão intermediárias aos CNTs e BNNTs, sendo ambas maiores nos casos dos CNTs. Além disso, um ajuste dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  para a relação  $E_{deformação} = \alpha/D^\beta$  mostrou que a energia de deformação obedece a regra do inverso do quadrado do diâmetro para os nanotubos zigzag, enquanto que para os nanotubos armchair a energia de deformação segue uma regra de aproximadamente  $\alpha/D^{2,30}$ . Esses resultados puderam ser explicados analisando o efeito da curvatura e da estequiometria nos comprimentos das ligações.



É conhecido que nos BNNTs uma ondulação acontece na superfície. Esse efeito é chamado de “*buckling*” e acontece devido à repulsão do par isolado no átomo de N com as ligações  $\sigma$  entre o átomo de N e os átomos de B adjacentes. O mesmo efeito foi observado na região de interface entre os domínios de C e BN nas ligações B-C e C-N. Uma análise dos comprimentos das ligações dos nanotubos armchair  $B_xC_yN_z$  mostrou que, na ligação B-C, essa ondulação acontece na parede do nanotubo com o átomo de carbono mais para fora levando a um diâmetro C-C maior do que nos CNTs puros de mesma estequiometria. Esse efeito acontece devido a presença do elétron  $\pi$  do átomo de carbono que repele as ligações  $\sigma$  formadas entre os átomos de B e C. A medida que a quantidade de carbono aumenta, a região de carbono aproxima-se de ter o diâmetro encontrado nos CNTs puros de mesma quiralidade. As ligações C-N nos nanotubos  $B_xC_yN_z$  armchair se mostraram mais sensíveis à mudança de estequiometria e apresentaram uma variação maior que a do comprimento das ligações B-C quando o diâmetro varia. Nessas ligações, o diâmetro C-C e N-N não apresentaram variações em relação aos diâmetros medidos nos CNTs e BNNTs puros. A ondulação também aparece na ligação C-N com o átomo de N localizado mais para fora da parede do nanotubo. Esse resultado independe da quantidade de carbonos encontrada nos nanotubos  $B_xC_yN_z$  analisados. A variação de comprimento de ligação C-N, em geral, foi maior que o da ligação B-C.

Para os nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag, as ligações paralelas ao eixo não sofrem influência da curvatura e se mantém constante quando o diâmetro diminui assim como foi previsto anteriormente para os CNTs e BNNTs zigzag. Portanto, essas ligações variam somente com a mudança de estequiometria do nanotubo. Na ligações B-C nota-se que o átomo de carbono é que está mais para fora da parede do nanotubo devido a carga negativa do elétron  $\pi$ , assim como acontece nos nanotubos armchair. Para a ligação C-N o diâmetro N-N é menor do que o encontrado no BNNT puro, no entanto o átomo de N se encontra mais para fora do que o átomo de carbono que participa da ligação devido a sua carga negativa. Nota-se ainda que a variação da estequiometria não modifica esses diâmetros. Nos nanotubos zigzag os comprimentos das ligações C-C se comportam de forma parecida com a dos CNTs puros, ao contrário do que acontece no nanotubo armchair, onde eles tiveram um comportamento mais aleatório. As ligações B-N também se comportam como o esperado, diminuindo o comprimento de ligação quando o diâmetro aumenta.

Portanto, a região de BN e a interface que faz a junção entre os CNTs e BNNTs – formada por ligações B-C e C-N - apresentaram ondulações na superfície. Essas ondulações causadas pela repulsão da carga dos átomos mais eletronegativos contribuem para a diminuição

da energia de deformação. A densidade eletrônica das ligações  $\pi$ , que se concentram nos átomos mais eletronegativo, também faz com que a energia de deformação diminua, pois a interação com os orbitais dos átomos vizinhos são menores. Por isso, a quantidade de carbono na estrutura dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  é fator determinante para a medida de energia de deformação, pois as ligações C-C são covalentes e a distorção de suas ligações causam um maior efeito na energia total do que as ligações B-N que tem um caráter iônico. As distorções nas ligações C-C foram maiores nos nanotubos armchair e por isso a energia de deformação para esses nanotubos tem uma maior variação.

As ligações covalentes C-C podem explicar o aumento da energia de coesão quando a quantidade de carbonos aumenta, pois a sobreposição dos orbitais que formam essas ligações são maiores que o das outras ligações do nanotubo. A covalência das ligações C-C também explica porque a energia de coesão aumenta com o diâmetro. A distorção causada devido a curvatura faz com que a sobreposição dos orbitais que formam as ligações C-C nos nanotubos de diâmetros pequenos sejam menores, diminuindo a energia de coesão.

Assim, pode-se concluir que a região de BN e suas ondulações, assim como as ondulações causadas pela interface entre a região de C e de BN, são energeticamente favoráveis em relação a energia de deformação. Com o aumento do número dessas ligações, a energia de deformação se torna menor, pois o caráter iônico dessas ligações faz com que as distorções causadas pela curvatura tenham menor impacto na energia total do nanotubo. Por outro lado, a energia de coesão é favorecida pelo tamanho da região de átomos de carbono, pois as ligações covalentes C-C apresentam uma sobreposição dos orbitais que formam a ligação maior do que o das ligações iônicas da região B-N. Portanto, ambas as regiões trazem contribuições energeticamente favoráveis à estabilidade do nanotubo  $B_xC_yN_z$ . Esse resultado pode estar ligado ao fato de que a estequiometria  $BC_2N$  é a mais encontrada experimentalmente no estudo desses nanotubos, pois essa estequiometria fornece de forma balanceada regiões de C e regiões de BN.

### 3.5 Referências

- [1] W. An e C. H. Turner, "Linking Carbon and Boron-Nitride Nanotubes: Heterojunction Energetics and Band Gap Tuning", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, nº 15, p. 2269–2273, ago. 2010.
- [2] S. Enouz, O. Stéphan, J.-L. Cochon, C. Colliex, e A. Loiseau, "C–BN Patterned Single-Walled Nanotubes Synthesized by Laser Vaporization", *Nano Lett.*, vol. 7, nº 7, p. 1856–1862, 2007.
- [3] S. Enouz-Védrenne, O. Stéphan, M. Glerup, J.-L. Cochon, C. Colliex, e A. Loiseau, "Effect of the Synthesis Method on the Distribution of C, B, and N Elements in Multiwall Nanotubes: A Spatially Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy Study", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, nº 42, p. 16422–16430,

- out. 2008.
- [4] K. Raidongia *et al.*, “Synthesis, structure and properties of homogeneous BC<sub>4</sub>N nanotubes”, *J. Mater. Chem.*, vol. 18, n° 1, p. 83–90, 2008.
  - [5] M. Mirzaei, “Calculation of chemical shielding in C-doped zigzag BN nanotubes”, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.*, vol. 140, n° 11, p. 1275–1278, nov. 2009.
  - [6] Y. Xie, H. Yu, H. Zhang, e H. Fu, “Tuning the band gaps and work functions via topology and carbon concentration: a first-principles investigation of C<sub>x</sub>(BN)<sub>y</sub> compounds”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, n° 13, p. 4391–4397, abr. 2012.
  - [7] L. L. Song, X. H. Zheng, H. Hao, J. Lan, X. L. Wang, e Z. Zeng, “Tuning the electronic and magnetic properties in zigzag boron nitride nanoribbons with carbon dopants”, *Comput. Mater. Sci.*, vol. 81, p. 551–555, jan. 2014.
  - [8] V. V. Ivanovskaya, A. Zobelli, O. Stephan, P. R. Briddon, e C. Colliex, “BN domains included into carbon nanotubes: role of interface”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 38, p. 16603–16609, jul. 2009.
  - [9] H. Xiao, C. Zhang, K. Zhang, L. Sun, e J. Zhong, “Tunable differential conductance of single wall C/BN nanotube heterostructure.”, *J. Mol. Model.*, vol. 19, n° 8, p. 2965–9, ago. 2013.
  - [10] C. Z. Pei Wang, P. Wang, e C. Zhang, “Doped ways of boron and nitrogen doped carbon nanotubes: A theoretical investigation”, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 955, n° 1–3, p. 84–90, 2010.
  - [11] M. Machado, T. Kar, e P. Piquini, “The influence of the stacking orientation of C and BN stripes in the structure, energetics, and electronic properties of BC<sub>2</sub>N nanotubes”, *Nanotechnology*, vol. 22, p. 205706, 2011.
  - [12] Y. Miyamoto, A. Rubio, M. L. Cohen, e S. G. Louie, “Chiral tubules of hexagonal BC<sub>2</sub>N.”, *Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 7, p. 4976–4979, ago. 1994.
  - [13] X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, e R. Car, “Theory of composite B<sub>[sub x]</sub>C<sub>[sub y]</sub>N<sub>[sub z]</sub> nanotube heterojunctions”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 2, p. 197, 1997.
  - [14] J. Choi, Y. Kim, K. J. Chang, e D. Toma, “Itinerant ferromagnetism in heterostructured C/BN nanotubes”, *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 1–5, 2003.
  - [15] H. Pan, Y. Feng, e J. Lin, “First-principles study of optical spectra of single-wall BC<sub>2</sub>N nanotubes”, *Phys. Rev. B*, vol. 73, n° 3, p. 35420, jan. 2006.
  - [16] S. Y. Kim, J. Park, H. C. Choi, J. P. Ahn, J. Q. Hou, e H. S. Kang, “X-ray photoelectron spectroscopy and first principles calculation of BCN nanotubes.”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, n° 6, p. 1705–16, fev. 2007.
  - [17] A. Du, Y. Chen, Z. Zhu, G. Lu, e S. C. Smith, “C-BN single-walled nanotubes from hybrid connection of BN/C nanoribbons: prediction by ab initio density functional calculations”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 5, p. 1682–1683, 2009.
  - [18] Z.-Y. Zhang, Z. Zhang, e W. Guo, “Stability and Electronic Properties of a Novel C-BN Heteronanotube from First-Principles Calculations”, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 30, p. 13108–13114, jul. 2009.
  - [19] The Jmol Team, “Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.”, *jmol.sourceforge.net*. 2007.
  - [20] S. Reich, C. Thomsen, e J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties*. 2003.
  - [21] G. M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09, Revision A. 1; Gaussian*. 2009, p. 2009–2009.
  - [22] S. Jinanhao, Z. Tong, L. Xuechao, e H. Meng, “First-principles calculation on electronic properties of B and N co-doping carbon nanotubes”, *J. Semicond.*, vol. 37, p. 1–4, 2016.
  - [23] J. Heyd e G. E. Scuseria, “Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 3, p. 1187,

2004.

- [24] T. Williams e C. Kelley, “Gnuplot 5.0: an interactive plotting program”, ... *Doc. Http//Sourceforge.Net/Projects/Gnuplot*, 2010.
- [25] D. Robertson, D. D. Brenner, e J. J. Mintmire, “Energetics of nanoscale graphitic tubules”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 21, p. 12592–12595, jun. 1992.
- [26] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, e M. L. Cohen, “Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes”, *Europhys. Lett.*, vol. 28, n° 5, p. 335–340, nov. 1994.
- [27] A. Freitas, S. Azevedo, M. Machado, e J. R. Kaschny, “First-principles calculations of BC<sub>4</sub>N nanostructures: stability and electronic structure”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 108, n° 1, p. 185–193, jul. 2012.
- [28] S. Azevedo, R. de Paiva, e J. R. Kaschny, “Stability and electronic structure of B<sub>x</sub>N<sub>y</sub>C<sub>z</sub> nanotubes”, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 18, n° 48, p. 10871–10879, dez. 2006.
- [29] C. S. Guo, W. J. Fan, e Z. H. Chen, “First-principles study of single-walled armchair C<sub>x</sub>(BN)<sub>y</sub> nanotubes”, *Solid State Commun.*, vol. 137, p. 549–552, 2006.
- [30] T. Benkert, K. Franke, e R. Standish, “SciDAVis”. .
- [31] M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. G. Ryabenko, S. H. Lin, e A. M. Mebel, “Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 407, n° 4–6, p. 266–271, 2005.
- [32] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, e R. Saito, “Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry”, *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 11, p. 6234–6242, mar. 1992.
- [33] E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. D. Reed, J. E. Carpenter, e F. Weinhold, “NBO 3.1”, *Theor. Chem. Institute, Univ. Wisconsin, Madison, WI*, 1996.

## 4 MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS NANOTUBOS $B_xC_yN_z$ ATRAVÉS DA CONCENTRAÇÃO DE ÁTOMOS DE C

### 4.1 Introdução

Desde sua proposta original diversos esforços foram realizados no sentido de compreender o comportamento eletrônico dos nanotubos de carbono (CNTs). É conhecido que os CNTs podem apresentar características condutoras ou semicondutoras dependendo de sua estrutura. Essa característica, aliada à suas propriedades estruturais e mecânicas (como sua baixa dimensionalidade) fazem deles possíveis candidatos à fabricação de nanodispositivos. No entanto, por não existir até o momento uma maneira prática de prever esse comportamento eletrônico durante o processo de fabricação, seu uso em larga escala se torna inviável. Os nanotubos de nitreto de boro (BNNTs) são estruturalmente similares aos CNTs e por serem energeticamente mais estáveis, são uma alternativa aos CNTs onde suas propriedades mecânicas sejam as desejadas. Os BNNTs foram previstos teoricamente em 1994 [1], [2] e sintetizados experimentalmente no ano seguinte [3]. Esses nanotubos são isolantes [1], [2], o que limita o seu uso em dispositivos eletrônicos. No entanto alguns trabalhos mostram que um campo elétrico transversal pode diminuir a largura do *gap* dos BNNTs indicando um possível uso na construção de componentes eletrônicos controlados por tensão externa ou transdutores [4], [5]. Os nanotubos BN ainda são úteis no armazenamento de  $H_2$  [6] e apresentam excelente condutividade térmica além de poderem ser facilmente funcionalizados.

Devido à similaridade de suas ligações químicas, é possível construir estruturas tubulares híbridas de B, C e N que apresentam comportamento eletrônico intermediário aos BNNTs e aos CNTs. Materiais formados por B, C e N oferecem, portanto, um vasto campo de pesquisa em ciência dos materiais. A habilidade de controlar o arranjo atômico desses compostos é de crucial importância para o desenvolvimento de novos materiais com diversos níveis de aplicações como, por exemplo, o uso de nanotubo  $B_xC_yN_z$  na construção de diodos [7], células solares [8], capacitores eletroquímicos [9] e de sensores de gás [10]–[12].

É esperado que as propriedades eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  se modifiquem em função de sua composição química [13], [14] o que permite que as estruturas de bandas eletrônicas possam ser controladas mudando sua composição e configuração atômica. Dessa forma, seria possível construir nanodispositivos eletrônicos com as características desejadas.

No entanto, o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  ainda não é bem compreendido. Desde sua proposta teórica e sua síntese experimental, diversos trabalhos foram publicados mostrando a possibilidade de controlar suas propriedades eletrônicas, mas pouco se conhece sobre como isso ocorre.

Nesse capítulo, foram analisadas as estruturas de bandas obtidas através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) para os nanotubos  $B_xC_yN_z$  e comparando-as com as obtidas para os CNTs e BNNTs com o mesmo método, procurou-se estabelecer um novo ponto de vista sobre o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$ . As densidades de estados também foram obtidas, complementando o trabalho de forma que fosse possível entender a importância e o papel de cada átomo na determinação de suas propriedades eletrônicas.

Os resultados mostraram que o aumento da concentração de átomos de carbono tem um papel fundamental nas características eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$ . Os nanotubos com concentrações menores de carbono apresentaram comportamento mais parecido com os BNNTs. Já aqueles em que as concentrações de carbono são maiores apresentaram o comportamento eletrônico dependente do diâmetro e da quiralidade de maneira similar aos CNTs.

## 4.2 Detalhes computacionais

Para a análise de como a concentração de átomos de carbono influencia nas propriedades eletrônicas dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  foram utilizadas as mesmas estruturas do capítulo anterior. Dessa maneira foram estudados os nanotubos com as estequiometrias  $B_5C_2N_5$ , BCN,  $BC_2N$ ,  $BC_4N$  e  $BC_{10}N$ . As estruturas estudadas tiveram as geometrias otimizadas através do funcional HSE06 [15], [16], usando funções de base 6-31G, e impondo condições de contorno com 35 pontos  $k$  para a amostra da primeira zona de Brillouin (BZ) através do *software* Gaussian 09 [17]. Segundo a seção anterior esse nível de teoria fornece resultados satisfatórios para a geometria dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  com razoável custo computacional. Os critérios de convergência usados foram a força máxima com limiar de  $4,5 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr, a força RMS com valor de  $3,00 \times 10^{-4}$  Hartree/Bohr, o deslocamento máximo com limiar de  $1,8 \times 10^{-3}$  Bohr e o deslocamento RMS com limiar de  $1,2 \times 10^{-3}$  Bohr. O critério de convergência SCF foi de  $1,0 \times 10^{-8}$  Hartree.

Com a estrutura otimizada foi realizado os cálculos *single point* para obter a função de onda que descreve a estrutura eletrônica a partir do mesmo funcional HSE06 agora com funções de base 6-31G(d), com 115 pontos k para a primeira zona de Brillouin e critério de convergência SCF de  $1,0 \times 10^{-6}$  Hartree. O *software* Gaussian 09 não permite que sejam escolhidos pontos k específicos por isso optou-se por usar um número grande de pontos k. Foi escolhido um número ímpar para que o ponto  $\Gamma$  fosse incluído no cálculo.

A estrutura de bandas foi gerada com o auxílio de um *script* escrito na linguagem de programação Python<sup>5</sup> que gera os *scripts* do Gnuplot 5.0 [18] que plotam as estruturas de bandas usando os autovalores fornecidos pelo Gaussian 09 para cada ponto k.

O Gaussian 09 só fornecem as autofunções para o ponto  $\Gamma$ . Por isso, só foi possível obter a densidade de estados projetada (PDOS, do inglês *Projected Density Of States*) para os estados obtidos nesse ponto. Para isso, foi usado o software Multiwfn 3.3.7 [19] e os arquivos .fchk do Gaussian. Utilizou-se o valor de 0,3 eV para a largura à meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) e convolução através de gaussianas.

Para obter as PDOS dos estados  $\sigma$  e  $\pi$  foi seguido um procedimento semelhante ao realizado por Belavin [20]. A componente  $\sigma$  corresponde aos estados nos quais os orbitais estão direcionados tangencialmente à superfície do nanotubo e a componente  $\pi$  aos estados direcionados perpendicularmente. Para separar essas componentes, o seguinte procedimento foi adotado: sabendo que o nanotubo tem seu eixo de simetria na direção x do sistema de coordenadas usado nos cálculos e que os eixos y e z são perpendiculares à superfície do nanotubo, as componentes dos orbitais atômicos  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  de cada átomo foram consideradas como componentes dos vetores e foram transformadas para um sistema de coordenadas locais onde o eixo x aponta na direção do eixo do nanotubo e o eixo z é perpendicular à superfície do nanotubo. Assim, os orbitais  $\sigma$  são os orbitais localizados, com hibridização de aproximadamente  $sp^2$  dado pela soma dos orbitais s,  $p_x$  e  $p_y$  e os orbitais  $\pi$  são dados pelos orbitais na direção z. Para separar as PDOS para cada átomo foram criados fragmentos com cada tipo de átomo no software Multiwfn (um *script* em Python foi escrito para separar os átomos usando a Matriz Z do resultado obtido pelo Gaussian 09). Assim foi possível obter as PDOS dos estados  $\sigma$  e  $\pi$  e para cada átomo de B, C e N.

---

<sup>5</sup> Todos os scripts escritos para realizar esse trabalho foram escritos pelo próprio autor se encontram nos Anexos.

As figuras das estruturas e dos orbitais foram todas geradas através do *software* Jmol 14.4.4 [21]

### 4.3 Resultados

As propriedades eletrônicas dos CNTs são bem documentadas na literatura. Seu comportamento eletrônico foi exaustivamente estudado desde que os primeiros CNTs foram propostos nos anos 1990. O modelo *zone-folding* foi inicialmente proposto com base na estrutura eletrônica do grafeno e é capaz de fornecer resultados satisfatórios para CNTs de grandes diâmetros. M. S. Dresselhaus e colaboradores [22] propuseram que nanotubos com quiralidade  $(n, m)$  quando  $2n + m = 3q$ , onde  $q$  é um inteiro, apresentariam comportamento metálico. N. Hamada e colaboradores [23] mostraram que os nanotubos zigzag considerados “metálicos” são na verdade semicondutores de *gap* estreito. Para nanotubos zigzag com diâmetros pequenos, Blasé [24] mostrou que uma rehibridização  $\sigma$ - $\pi$  modifica a estrutura eletrônica fazendo com que esses nanotubos tenham comportamento metálico, como foi mostrado para a quiralidade  $(6,0)$  com raio de 2,39 Å. Ouyang [25] mostrou experimentalmente que nanotubos zigzag possuem um *gap* que diminui proporcionalmente ao inverso do quadrado do raio e que nanotubos armchair não possuem *gap*, sendo sempre metálicos. Matsuda [26] comparou detalhes de resultados teóricos e experimentais em relação aos *gap* dos nanotubos com foco nos nanotubos zigzag. Budyka [27] mostrou como a curvatura dos CNTs armchair influencia no comprimento de ligação C-C e que o diâmetro real dos nanotubos é diferente daqueles previstos teoricamente, concluindo portanto, que os nanotubos não são cilindros perfeitos, mas sim poliedros. Até então os trabalhos teóricos utilizavam, em sua maioria, o valor de 1,421 Å encontrado no grafeno para os comprimentos das ligações C-C para modelar as propriedades dos nanotubos de carbono. Motavas [28] mostrou que existe uma relação entre a curvatura e os comprimentos das ligações C-C em nanotubos zigzag. Nota-se que as propriedades eletrônicas dos CNTs armchair são menos estudadas que as do zigzag, pois os CNTs armchair são condutores e suas propriedades eletrônicas não são dependentes da quiralidade e do diâmetro.

Os BNNTs são estruturalmente análogos aos CNTs – apesar disso, diferentemente dos CNTs onde as propriedades eletrônicas dependem da quiralidade, os BNNTs são frequentemente considerados como isolantes independentemente da sua quiralidade, diâmetro ou número de tubos [1], [2]. Porém, alguns trabalhos mostram que, quando o diâmetro dos



BNNTs é menor que  $9,5 \text{ \AA}$ , o *band gap* decresce rapidamente, sendo essa modificação proporcional à diminuição do diâmetro [1], [29], [30].

Sabe-se, portanto, que a curvatura pode influenciar nas propriedades eletrônicas dos CNTs e BNNTs quando o diâmetro é pequeno. Neste trabalho foram estudados nanotubos com diâmetros entre  $5,54$  e  $11,13 \text{ \AA}$ , conforme mostrado na Tabela 4.1. Estes valores estão próximos da faixa onde a curvatura começa a ter influência nas propriedades eletrônicas dos nanotubos.

Tabela 4.1 – Valores para os diâmetros das células unitárias em  $\text{Å}$  dos CNTs e BNNTs estudados nesse capítulo após a obtenção das geometrias otimizadas através do funcional HSE06/6-31G(d).

Quiralidades	Diâmetros dos CNTs ( $\text{Å}$ )	Diâmetros dos BNNTs ( $\text{Å}$ )
(4,4)	5,54	5,66
(5,5)	6,84	6,94
(6,6)	8,22	8,38
(8,8)	10,91	11,13
(8,0)	6,37	6,53
(9,0)	7,18	7,31
(10,0)	7,91	8,10
(12,0)	9,47	9,68

Para entender o comportamento eletrônico dos nanotubos híbridos, antes é preciso entender o comportamento eletrônico dos CNTs e dos BNNTs, pois os nanotubos híbridos estudados nesse trabalho nada mais são do que uma junção desses dois tipos de nanotubos. Por isso, primeiro serão apresentados os resultados obtidos nesse trabalho para os CNTs e BNNTs através do método utilizado. Em seguida, será feita uma análise comparativa para os sistemas  $B_xC_yN_z$ .

Optou-se em um primeiro momento apresentar os resultados e discussão para os nanotubo zigzag, pois suas propriedades são mais dependentes da curvatura e da quiralidade do que os nanotubos armchair. Após a discussão dos resultados dos nanotubos zigzag os resultados com os nanotubos armchair serão apresentados.

### 4.3.1 Propriedades eletrônicas do CNTs zigzag

O *gap* eletrônico dos CNTs zigzag são dependentes de sua estrutura atômica. Como já citado anteriormente, o modelo *zone-folding* prevê que nanotubos com quiralidade  $(n, 0)$  sejam semicondutores de *gap* estreito quando  $n$  é múltiplo de 3 e semicondutores de *gap* moderado em outros casos. No entanto sabe-se que esses resultados teóricos se tratam de uma aproximação por considerar apenas os orbitais  $\pi$  e por considerar o comprimento da ligação C-

C como tendo o valor do comprimento de ligação C-C no grafeno. O fato de usarmos uma célula unitária otimizada através do DFT resulta em pelo menos dois tipos de comprimentos de ligação C-C distintos e isso têm influência no valor obtido para o *gap*. Assim como o esperado, os resultados obtidos mostram que os *gaps* para os nanotubos previstos como semicondutores de *gap* estreito são menores do que aqueles previstos como semicondutores de *gap* moderado. Os valores encontrados para os *gaps* estão listados na Tabela 4.2. A variação do *gap* com o aumento do diâmetro é mostrada no gráfico da Figura 4.1.

Tabela 4.2 - Valores de *gap* em eV e diâmetros em Å para os CNTs zigzag, calculados via funcional HSE06 na base 6-31G(d).

Quiralidade	Diâmetro (Å)	Gap (eV)
(8,0)	6,34	1,04
(9,0)	7,18	0,18
(10,0)	7,91	0,95
(12,0)	9,44	0,09

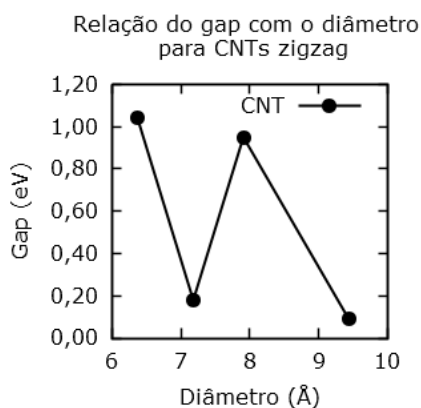


Figura 4.1 - Variação do *gap* dos CNTs em eV com o aumento do diâmetro (em Å) obtidos através do funcional HSE06/6-31G(d). O gráfico mostra a influência da quiralidade no valor de energia do *gap*.

Na Tabela 4.3 são mostrados os valores de energia para cada orbital cristalino no ponto  $\Gamma$  dos CNTs zigzag. Nesse ponto a banda de valência apresenta degenerescência dupla para quase todos os CNTs zigzag estudados. A exceção encontrada para o nanotubo (8,0), será explicada logo a seguir.

As estruturas de bandas para os CNTs zigzag estudados são mostradas na Figura 4.2. Para o nanotubo (12,0) acima da banda de condução existe outra banda com degenerescência dupla e acima dessa, uma banda com degenerescência simples com energia de 1,26 eV no ponto  $\Gamma$ . Essa banda é particularmente importante e será denominada nesse trabalho como banda  $\alpha$  e está destacada em negrito na Tabela 4.3 e apontada com uma seta nas estruturas de bandas da

Figura 4.2. Nota-se que para o nanotubo (10,0) essa banda cruza a segunda banda duplamente degenerada tornando-se a segunda banda acima do nível de Fermi para o nanotubo (10,0) com energia de 0,99 eV no ponto  $\Gamma$ . Com a diminuição do diâmetro essa banda continua descendo até que para o nanotubo com quiralidade (8,0) essa banda se torna a banda de condução, como pode ser observado. Este fato explica a quebra na degenerescência da banda de condução deste nanotubo zigzag.

Tabela 4.3 – Valores de energia (em eV) para os orbitais cristalinos dos CNTs zigzag via funcional HSE06/6-31G(d). Nessa tabela é mostrado as energias dos orbitais desde o orbital de valência HOCO-5 ao orbital de condução LUCO+5. As energias da banda  $\alpha$  estão destacadas em negrito.

Orbitais	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)
LUCO+5	1,12	0,92	1,21	1,35
LUCO+4	0,90	0,89	1,17	<b>1,26</b>
LUCO+3	0,90	0,89	1,17	0,96
LUCO+2	0,89	<b>0,64</b>	<b>0,99</b>	0,96
LUCO+1	0,89	0,09	0,47	0,04
LUCO	<b>0,52</b>	0,09	0,47	0,04
HOCO	-0,52	-0,09	-0,47	-0,04
HOCO-1	-0,52	-0,09	-0,47	-0,04
HOCO-2	-0,99	-1,59	-1,09	-1,25
HOCO-3	-0,99	-1,59	-1,09	-1,25
HOCO-4	-2,32	-2,01	-1,84	-1,51
HOCO-5	-2,32	-2,01	-1,84	-1,51

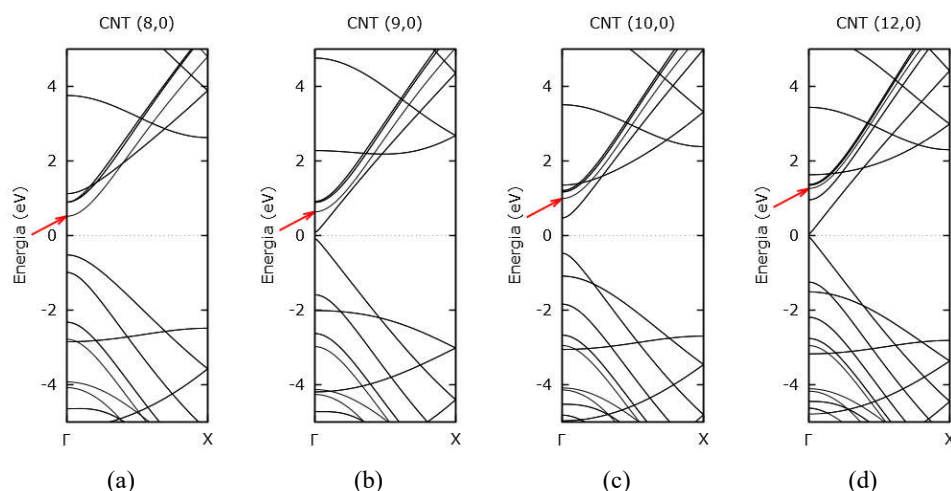


Figura 4.2 - Estruturas de bandas para os BNNTs com quiralidade (a) (8,0), (b) (9,0), (c) (10,0) e (d) (12,0) calculadas via funcional HSE06/6-31G(d) para os CNTs zigzag. Nesta figura pode-se notar o deslocamento da banda  $\alpha$  destacada com uma seta

O efeito da curvatura sobre essa banda foi previsto por Blase [24] que mostrou que para nanotubos de diâmetros pequenos essa banda faz com que nanotubos como o de quiralidade (6,0) apresentem comportamento metálico (as bandas de valência e condução se cruzam).

Segundo o autor esse efeito é causado pela mistura dos estados  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  que se repelem um ao outro resultando em uma diminuição da energia da banda originalmente pura  $\pi^*$ . Essa rehibridização pode ser observada através da densidade de estados para os CNTs zigzag na Figura 4.3 e qualitativamente através da Figura 4.4, onde são mostrados os orbitais cristalinos da banda  $\alpha$  no ponto  $\Gamma$ . Espera-se que um orbital puramente  $\pi$  seja antissimétrico em relação à superfície do nanotubo.

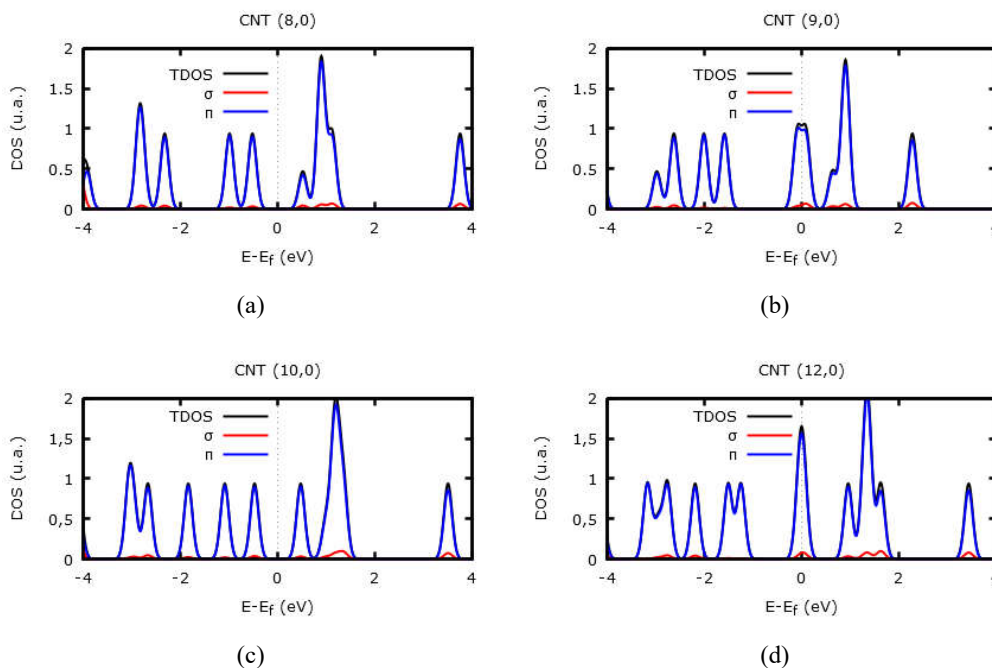


Figura 4.3 - Densidade de estados para os nanotubos zigzag obtidas via funcional HSE06/6-31G(d). As PDOS orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  estão indicadas na cor vermelha e para os orbitais  $\pi$  que estão indicados na cor azul. A densidade total está na cor preta.

A Figura 4.4 mostra que a densidade eletrônica se desloca para a região exterior do tubo e a assimetria aumenta à medida que o diâmetro do nanotubo diminui. Essa assimetria evidencia que os orbitais não são formados por orbitais puramente  $\pi$ . Numericamente essa hibridização pode ser calculada através das DOS da Figura 4.3 que mostra a densidade de estados  $\sigma$  em vermelho e a densidade total em azul no ponto  $\Gamma$ . Os resultados mostram que para o nanotubo de quiralidade (12,0) a banda  $\alpha$  é 3,95% composta de estados  $\sigma^*$ . A proporção de estados  $\sigma^*$  aumenta quando o diâmetro diminui, sendo de 5,39% para o nanotubo (10,0), de 7,09% para o nanotubo (9,0) e de 9,11% para o nanotubo (8,0).

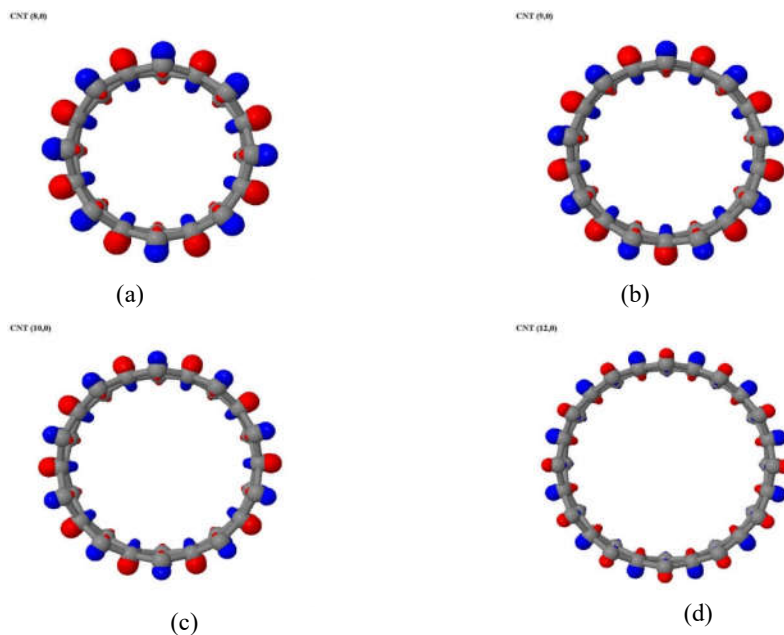


Figura 4.4 - Orbitais cristalinos da banda  $\alpha$  no ponto  $\Gamma$  da BZ para os CNTs com quiralidade (a) (8,0), (b) (9,0), (c) (10,0) e (d) (12,0). Nota-se que com a diminuição do diâmetro os orbitais se localizam mais para fora do nanotubo afastando da simetria de um orbital puramente  $\pi$ .

Os resultados mostram que para os CNTs zigzag o diâmetro do nanotubo tem uma grande influência nas propriedades eletrônicas sendo capaz de mudar seu comportamento eletrônico. Diâmetros reduzidos provocam uma rehibridização dos orbitais. Isso explica porque os nanotubos diâmetros pequenos não seguem a regra  $n - m = 3q$  prevista pelo modelo *zone-folding*. Portanto, o *gap* eletrônico é dependente do diâmetro além da quiralidade.

### 4.3.2 Propriedades eletrônicas dos BNNTs zigzag

A teoria *zone-folding* prevê que os BNNTs são isolantes com *gap* da ordem de 5 eV independentemente da quiralidade e da estrutura atômica dos nanotubos. Alguns trabalhos, no entanto, mostram que quando o diâmetro dos BNNTs é menor que  $9,5 \text{ \AA}$  o *band gap* decresce rapidamente com a diminuição do diâmetro devido ao efeito da curvatura [1], [29], [30]. Os resultados obtidos neste trabalho mostram esse efeito a partir da quiralidade (10,0) conforme mostra o gráfico da Figura 4.5 e os resultados listados na Tabela 4.4.

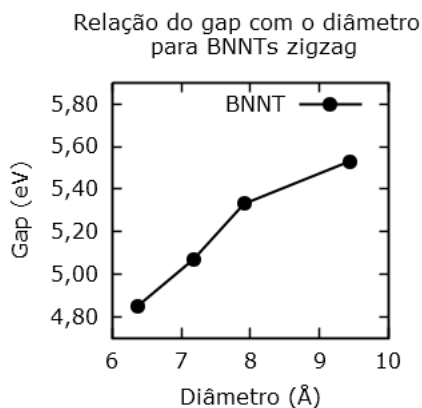


Figura 4.5 - Variação do *gap* com o aumento do diâmetro para os BNNTs zigzag. Note que diferentemente dos CNTs zigzag, o *gap* aumenta com o diâmetro.

Tabela 4.4 - Valores calculados para o *gap* eletrônico (em eV) e os diâmetros (em Å) para os BNNTs zigzag obtidos utilizando o funcional HSE06 na base 6-31G(d).

Quiralidade	Diâmetro (Å)	Gap (eV)
(8,0)	6,53	4,85
(9,0)	7,31	5,07
(10,0)	8,10	5,33
(12,0)	9,68	5,53

Para os BNNTs zigzag, o *gap* eletrônico ocorre no ponto  $\Gamma$  assim como nos CNTs zigzag (Figura 4.6). Blase e colaboradores [2] previram que para os BNNTs de diâmetro pequeno os orbitais  $\sigma$  causaria uma rehibridização de forma parecida com a que ocorre nos CNTs. As PDOS da Figura 4.7 mostram que os estados  $\sigma$  aparecem na região do *gap* quando o diâmetro diminui.

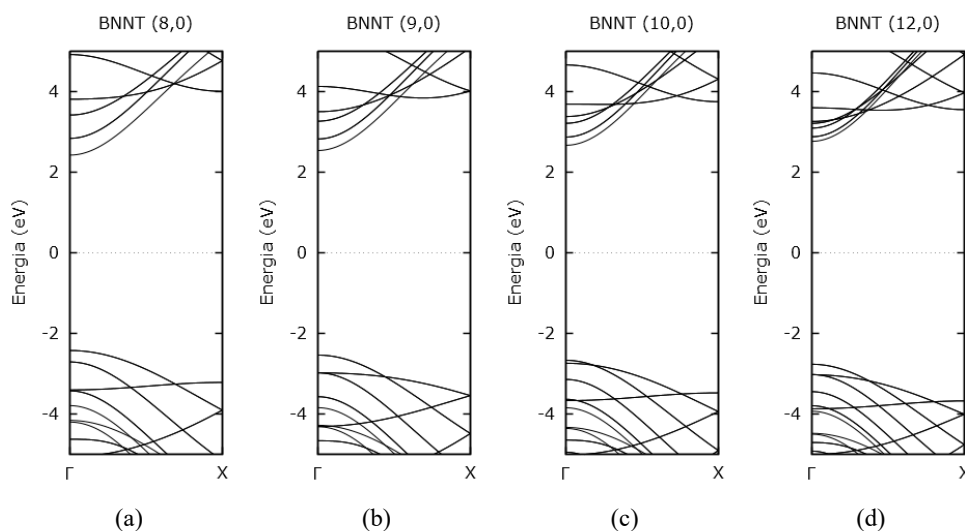


Figura 4.6 - Estrutura de bandas para os BNNTs zigzag com quiralidade (a) (8,0), (b) (9,0), (c) (10,0) e (d) (12,0) calculados via funcionaria HSE06/6-31G(d).

Pode ser verificado através dos resultados das DOS que a banda de valência é predominantemente composta por estados  $\pi$  provenientes dos átomos de N enquanto que a banda de condução os estados  $\pi$  fornecidos pelos átomos de B predominam. Este resultado é esperado, considerando que o átomo de N é o átomo mais eletronegativo.

Tabela 4.5 - Valores de energia dos orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  em relação ao nível de Fermi para os BNNTs zigzag obtidos via funcional HSE06/6-31G(d).

Orbitais	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)
LUCO+5	3,81	3,50	3,38	3,21
LUCO+4	3,42	3,26	3,21	3,09
LUCO+3	3,42	3,26	3,21	3,09
LUCO+2	2,84	2,82	2,87	2,88
LUCO+1	2,84	2,82	2,87	2,88
LUCO	2,42	2,54	2,67	2,76
HOCO	-2,42	-2,54	-2,67	-2,77
HOCO-1	-2,42	-2,54	-2,67	-2,77
HOCO-2	-2,71	-2,98	-2,74	-3,02
HOCO-3	-2,71	-2,98	-2,74	-3,02
HOCO-4	-3,40	-2,98	-3,14	-3,02
HOCO-5	-3,40	-2,98	-3,14	-3,02

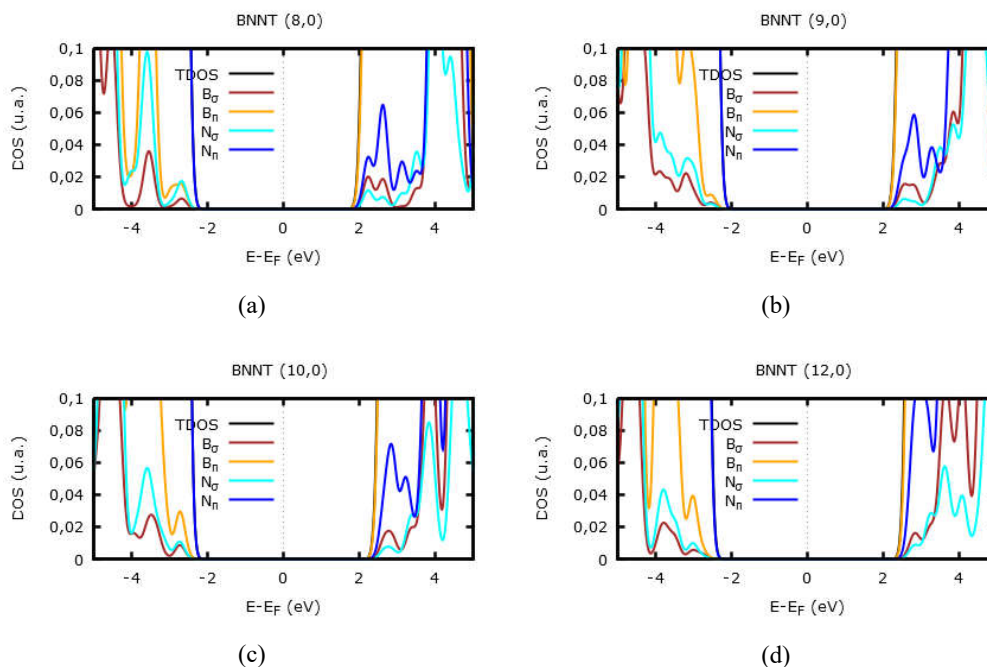


Figura 4.7 – Densidade de estados total para os BNNTs zigzag obtidas via funcional HSE06/6-31G(d) representados na curva de cor preta. A densidade de estados projetadas para as componentes  $\sigma$  estão representadas nas cores marrom para o átomo de B e azul claro para o átomo de N. As componentes  $\pi$  estão representadas nas cores amarelo para o átomo de B e azul escuro para o átomo de N. Note que quando o diâmetro diminui a densidade de estados  $\sigma$  aumenta próximo da região do *gap*.

As propriedades eletrônicas dos BNNTs se mostraram dependente do diâmetro, sendo que o valor da energia de *gap* eletrônico diminui consideravelmente devido a influência da curvatura. No entanto, diferente dos CNT o *gap* dos BNNTs independe da quiralidade. Considerando essas propriedades distintas, será investigado a seguir como se comporta a junção desses dois tipos de nanoestruturas ao formarem os nanotubos  $B_xC_yN_z$ .

### 4.3.3 Propriedades eletrônicas dos nanotubos $B_xC_yN_z$ zigzag

Os resultados até agora mostram que os CNTs zigzag têm o *gap* dependente do diâmetro e da quiralidade podendo ser semicondutores de *gap* estreito ou semicondutores de *gap* moderado. Se considerarmos somente os nanotubos de *gap* estreito ou somente os de *gap* moderado, sabemos que o valor do *gap* decresce quando o diâmetro aumenta à medida que o nanotubo aproxima-se de uma folha plana de grafeno. Sabemos também que para CNTs de diâmetro pequenos, a interação  $\sigma^*-\pi^*$  faz com que o *gap* seja menor do que o previsto pela teoria *zone-folding*. Em relação aos BNNTs zigzag, foi mostrado que enquanto o valor da energia de *gap* eletrônico permanece inalterada para os nanotubos com diâmetros grandes, os BNNTs de diâmetros pequenos possuem um *gap* menor devido a influencia da curvatura. Resta então, compreender como que essas propriedades distintas se comportam quando a junção de um CNT e um BNNT forma um nanotubo  $B_xC_yN_z$  de quiralidade zigzag.

Na Tabela 4.6 estão listados os valores dos *gaps* encontrado para os nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag estudados nesse capítulo. No gráfico da Figura 4.8 é mostrada a variação do *gap* de acordo com a estequiometria. Os resultados mostram que o aumento da concentração de átomos de carbono diminui o *gap*, no entanto esse comportamento não é bem definido e essa diminuição oscila entre valores maiores e menores dependendo da quiralidade, do diâmetro e da estequiometria. Nota-se que o diâmetro e a quiralidade agem de formas diferentes dependendo da estequiometria do nanotubo.

Tabela 4.6 – Valores do *gap* para os nanotubos  $B_xC_yN_z$  em eV obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Por esses resultados podemos verificar que o *band gap* pode variar tanto com a estequiometria como com o diâmetro.

Quiralidade	$B_5C_2N_5$ (5BN1C)	BCN (4BN2C)	$BC_2N$ (3BN3C)	$BC_4N$ (2BN4C)	$BC_{10}N$ (1BN5C)
(8,0)	2,37	1,60	1,31	0,98	0,80
(9,0)	2,74	1,38	0,96	1,07	1,00
(10,0)	2,36	1,57	1,08	0,74	1,19
(12,0)	2,35	1,53	0,88	0,78	1,00



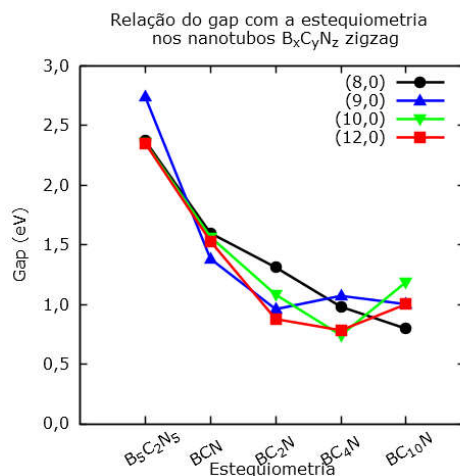


Figura 4.8 - Variação do *gap* para os nanotubos zigzag com a estequiometria do nanotubo obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota que, apesar da diminuição da energia de *gap* eletrônico com o aumento da concentração de carbono, este comportamento não é o mesmo para todas as quiralidades.

De acordo com os resultados percebe-se que o aumento da concentração de carbono diminui o *gap* dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag. No entanto o comportamento não é bem definido e cada estequiometria o diâmetro (ou a quiralidade) modifica o *gap* de forma diferente. Portanto, iremos analisar cada estequiometria em separado para tentar compreender como as estruturas de bandas se modificam em função do diâmetro e qual é a influência da estequiometria no *band gap*.

#### 4.3.3.1 Nanotubos zigzag $B_5C_2N_5$ (5BN1C)

Os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) tem a menor concentração de átomos de carbono entre os nanotubos estudados. Para investigar como a curvatura influencia as propriedades eletrônicas desse nanotubo foi traçado um gráfico da variação do *gap* em relação ao aumento do diâmetro do tubo (Figura 4.9). Como esse nanotubo possui uma concentração baixa de átomos de carbono, seria esperado que as propriedades dos BNNTs se sobressaíssem em relação às propriedades dos CNTs. Os resultados mostram que em parte isso é verdade. Com exceção do nanotubo (9,0), os *gaps* se mantiveram aproximadamente constante. O valor encontrado foi menor do que os respectivos BNNTs de mesma quiralidade, porém maiores que os respectivos CNTs. No entanto, o comportamento do nanotubo de quiralidade (9,0) afasta-se bastante dos outros valores encontrados.

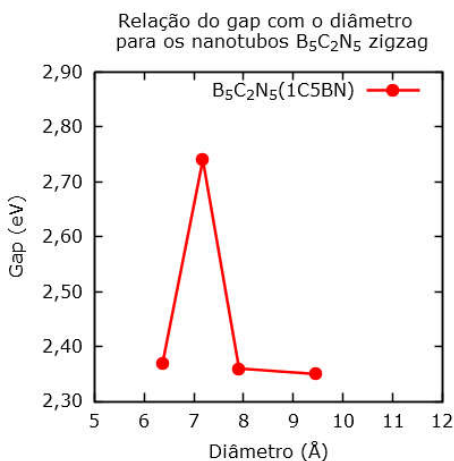


Figura 4.9 - Variação do *gap* com o aumento do diâmetro para o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) zigzag via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se o que o nanotubo com quiralidade (9,0) apresenta um valor de *gap* maior que os outros nanotubos de mesma estequiometria.

Para tentar compreender porque o nanotubo (9,0) apresenta um *gap* maior que os outros nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) foi investigada a densidade de estados total e as densidades de estados projetadas para cada átomo (Figura 4.10). Anteriormente, foi mostrado que para os BNNTs a banda de valência é predominantemente composta por estados fornecidos pelos átomos de N e a banda de condução por estados fornecidos pelos átomos de B. Essa característica dos BNNTs aparece nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) somente para estados abaixo de -2 eV e acima de +2 eV em relação ao nível de Fermi. Exatamente nessa região é onde estão localizadas a banda de valência e a banda de condução nos BNNTs. Portanto, pode-se se dizer que a dopagem dos BNNTs com átomos de carbono introduz estados na região do *gap* dos BNNTs. De acordo com a DOS, esses estados são primordialmente estados  $\pi$  vindo dos átomos de carbono, como era de se esperar devido ao fato dos orbitais de valência do C possuírem energia intermediária à dos orbitais de valência do B e do N. Alguns estados provenientes dos átomos de B aparecem na banda de valência dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) e alguns estados de N aparecem na banda de condução. Uma análise dos orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  mostra que a banda de valência é formada por orbitais ligantes  $\pi_{BC}$  e a banda de condução é formada por orbitais antiligantes  $\pi_{CN}^*$  (Figura 4.11).

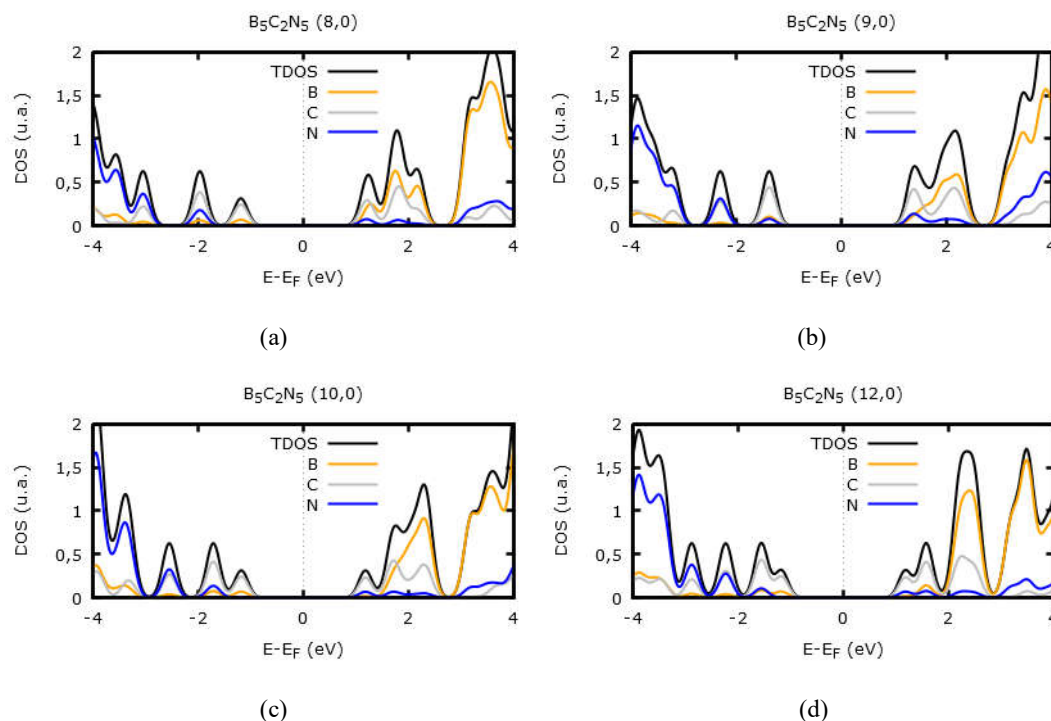


Figura 4.10 – Densidade de estados dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) zigzag via funcional HSE06/6-31G(d). A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As densidades de estados projetadas (PDOS) dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Nota-se que o nanotubo com quiralidade (9,0) apresentou quantidades iguais de estados de B e N próximo da região do *gap*. Isso pode explicar porque o *gap* é maior para essa quiralidade.

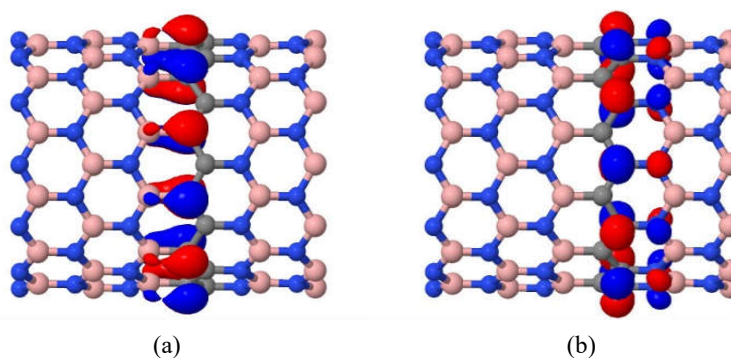


Figura 4.11 - Orbitais cristalinos dos nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com quiralidade (12,0) no ponto  $\Gamma$  da BZ. Ambos são orbitais localizados, como era de se esperar para orbitais de uma banda plana. O orbital (a) HOCO é um orbital ligante localizado nas ligações B-C com a maior parte da carga localizada no átomo de C. O orbital (b) LUCO é um orbital antiligante localizado nas ligações C-N. Ambos são simétricos para rotação  $C_n$  quando  $n$  é par e antissimétricos quando  $n$  é ímpar.

Foi mostrado que as bandas de valência e de condução dos CNTs apresentam degenerescência dupla. Pode-se entender que essa degenerescência é quebrada nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) ao formar as ligações  $\pi_{BC}$  e  $\pi_{CN}^*$ . Para o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com

quiralidade (9,0) a quantidade de átomos de B e N próximos da banda de valência e de condução são aproximadamente iguais (Figura 4.10(b)), e por isso essas bandas se mantêm duplamente degeneradas. Isso pode explicar o maior valor do *gap* para essa quiralidade.

A Figura 4.12 mostra a estrutura de bandas dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) onde pode-se notar que as bandas dos orbitais representados na Figura 4.11 são bandas planas como era de se esperar, pois os orbitais são localizados. Por se tratar de bandas com degenerescência simples, elas possuem simetria bem definidas em relação ao grupo pontual da célula unitária. Mais do que isso, as duas bandas no ponto  $\Gamma$  possuem orbitais com a mesma simetria. Esse resultado se repete para todos os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com exceção do nanotubo (9,0) onde as bandas de valência e de condução são duplamente degeneradas e por isso não possuem simetria bem definida. Através da estrutura de bandas mostrada na Figura 4.12 podemos obter detalhes das propriedades eletrônicas quando o diâmetro do nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) diminui. Na Tabela 4.7 são mostrados os valores de energia em relação ao nível de Fermi para os orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  e no ponto X da BZ para que facilite a localização das bandas na Figura 4.12. Todos os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) apresentaram a banda de valência e de condução planas.

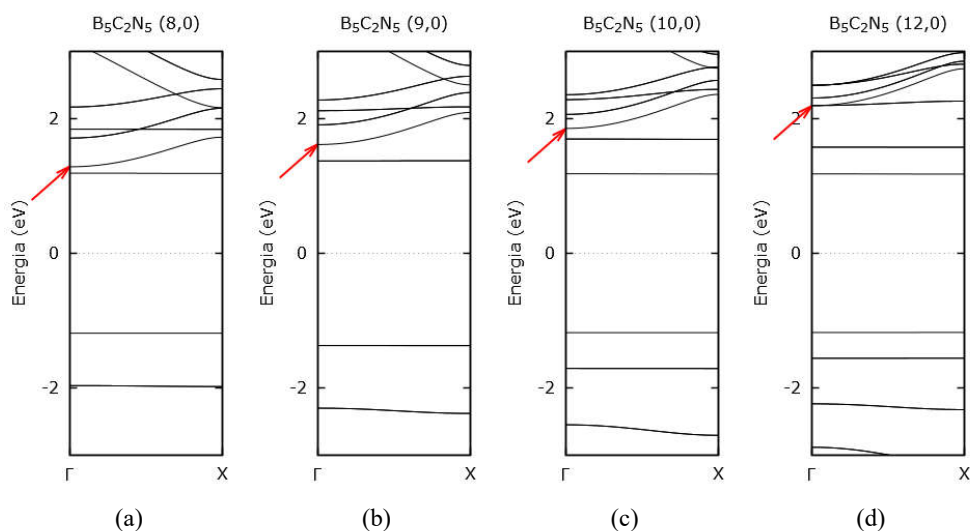


Figura 4.12 - Estrutura de bandas para os  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com quiralidade (8,0), (9,0), (10,0) e (12,0) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). A banda  $\alpha$  é indicada através de uma seta para facilitar a sua localização.

Tabela 4.7 - Valores de energia dos orbitais cristalinos (em eV) em relação ao nível de Fermi em eV para o  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Os valores de energia da banda  $\alpha$  no ponto  $\Gamma$  estão destacados em negrito.

Orbitais	Ponto $\Gamma$				Ponto X			
	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)
LUCO+5	1,84	2,12	2,06	<b>2,19</b>	2,15	2,39	2,43	2,74
LUCO+4	1,84	1,91	2,06	2,19	2,15	2,17	2,43	2,26
LUCO+3	1,71	1,91	<b>1,85</b>	2,19	1,84	2,17	2,36	2,26
LUCO+2	1,71	<b>1,62</b>	1,70	1,58	1,84	2,09	1,69	1,58
LUCO+1	<b>1,29</b>	1,37	1,70	1,58	1,72	1,38	1,69	1,58
LUCO	1,19	1,37	1,18	1,18	1,19	1,37	1,18	1,18
HOCO	-1,19	-1,37	-1,18	-1,18	-1,19	-1,37	-1,18	-1,18
HOCO-1	-1,96	-1,37	-1,71	-1,56	-1,98	-1,37	-1,71	-1,56
HOCO-2	-1,96	-2,30	-1,71	-1,56	-1,98	-2,38	-1,71	-1,56
HOCO-3	-3,05	-2,30	-2,55	-2,24	-3,29	-2,38	-2,70	-2,32
HOCO-4	-3,05	-3,20	-2,55	-2,24	-3,29	-3,46	-2,70	-2,32
HOCO-5	-3,52	-3,20	-3,32	-2,88	-3,42	-3,46	-3,37	-3,16

Analisando como as bandas se alteram quando o diâmetro diminui, os resultados mostram que para o nanotubo (12,0) a banda de condução possui energia de 1,18 eV acima do nível de Fermi e acima dela uma banda plana com degenerescência dupla aparece com 1,58 eV. Acima dessas duas bandas aparece uma banda curva duplamente degenerada que vai do valor 2,19 eV no ponto  $\Gamma$  ao 2,26 eV no ponto X. Ainda acima dessa banda existe uma banda com degenerescência simples e curva. Essa banda vai do valor 2,19 eV no ponto  $\Gamma$  ao 2,74 eV no ponto X. Essa banda será chamada de banda  $\alpha$  e está a 1,01 eV de acima da banda de condução. Os valores de energia dos orbitais da banda  $\alpha$  no ponto  $\Gamma$  estão destacados em negrito na Tabela 4.7 e a banda está indicada por uma seta na Figura 4.12. Acima da banda  $\alpha$  existem mais duas bandas curvas, cada uma delas duplamente degeneradas.

A banda  $\alpha$  desloca-se para baixo quando o diâmetro do nanotubo diminui. Esse deslocamento faz com que a curvatura tenha consequência diretas na medida do *band gap* dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  e é semelhante ao efeito previsto por Blase para os CNTs [24]. No nanotubo (10,0) a banda  $\alpha$  desce o suficiente para que no ponto  $\Gamma$  ela esteja entre as duas bandas duplamente degeneradas. A banda  $\alpha$  aparece então em 1,85 eV no ponto  $\Gamma$  e 2,36 eV no ponto X entre duas bandas duplamente degeneradas e planas. Isso faz com que agora a banda  $\alpha$  esteja a 0,67 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (9,0) a banda  $\alpha$  continua entre as duas bandas duplamente degeneradas. No entanto, uma dessas bandas é a banda de condução. Para esse nanotubo, a banda de valência também passa a ser duplamente degenerada. A banda  $\alpha$  no nanotubo (9,0) está 0,25 eV acima da banda de condução (em 1,62 eV no ponto  $\Gamma$ ). Para o (8,0) a banda  $\alpha$  se aproxima ainda mais da banda de condução ficando a 0,10 eV (em 1,29 eV no

ponto  $\Gamma$ ) acima dessa banda que agora volta a apresentar degenerescência simples assim como a banda de valência. Os resultados indicam que para nanotubos com diâmetros menores que os do (8,0) essa banda poderia cruzar a banda plana que está abaixo dela se tornando a banda de valência e diminuindo ainda mais o *gap* para os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) no ponto  $\Gamma$ .

A Figura 4.13 mostra os orbitais cristalinos representados no ponto  $\Gamma$  para as bandas de condução (o orbital LUCO) e para a banda  $\alpha$  no nanotubo de quiralidade (8,0). O orbital LUCO é um orbital antiligante e está localizado na ligação C-N enquanto que o orbital da banda  $\alpha$  está localizado predominantemente nos átomos de carbono. Como os orbitais representados apresentam degenerescência simples, ambos possuem simetria bem definidas. O orbital LUCO é simétrico para rotação  $C_n$  quando  $n$  é par e antissimétrico quando  $n$  é ímpar. O orbital da banda  $\alpha$  é simétrico em relação a qualquer operação de rotação do grupo pontual da célula unitária. Como esses orbitais possuem simetrias diferentes, é possível que essas bandas se cruzem para nanotubos com diâmetros menores que o do (8,0).

O fato de os orbitais da banda  $\alpha$  estarem localizados predominantemente nos átomos de carbono pode explicar o comportamento parecido com o encontrado nos CNTs nessa banda quando o diâmetro diminui, pois os orbitais do carbono sofrem o mesmo tipo de rehibridização devido à interação dos orbitais  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ .

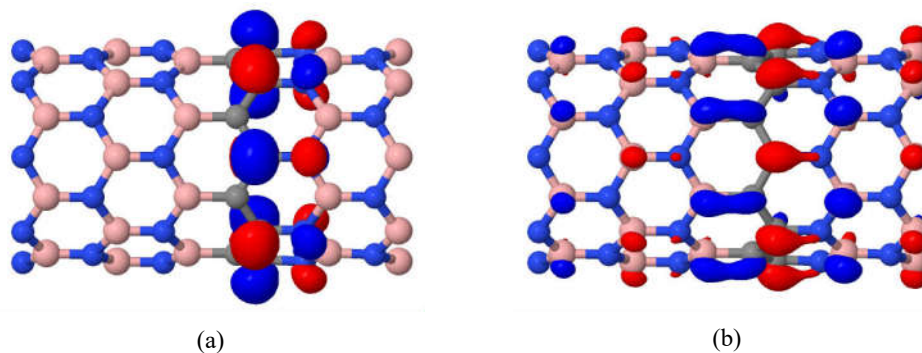


Figura 4.13 - Orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  da BZ para o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com quiralidade (8,0). As figuras mostram a localização dos orbitais (a) LUCO e (b) o orbital da banda  $\alpha$  (LUCO+1). Nota-se que o orbital LUCO é um orbital antiligante localizado nas ligações C-N.

Ainda em relação às estruturas de bandas, podemos obter algumas informações em relação à mobilidade dos portadores de cargas. Sabemos que a massa efetiva ( $m^*$ ) é inversamente proporcional à curvatura da banda e definida como

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\epsilon}{dk^2} \quad (4.1)$$

onde  $\hbar$  é a constante reduzida de Planck [31]. Portanto, uma banda plana como as bandas de valência e de condução do nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) levam a uma massa efetiva infinita anulando a mobilidade dos portadores de cargas. No entanto, para nanotubos com diâmetros menores que o (8,0) é esperado que a banda  $\alpha$  cruze a banda plana que é a banda de condução, e, portanto, a banda de condução passaria a ter uma certa dispersão, aumentando a mobilidade.

Em resumo, o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com diâmetros maiores que o (8,0) é regido pela densidade de estados provenientes dos átomos de B e N nas bandas de valência e de condução. O comportamento do nanotubo de quiralidade (9,0) é justificado pela presença da mesma quantidade de estados de ambos os átomos, tanto na banda de valência quanto na banda de condução, o que faz com que o valor do *gap* não diminua como acontece nos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) de outras quiralidade. Apesar da banda  $\alpha$  se deslocar quando o diâmetro diminui, ela não chega a provocar alterações no valor do *gap* para os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) com diâmetros maiores que o nanotubo com quiralidade (8,0).

#### 4.3.3.2 Nanotubo zigzag BCN (4BN2C)

Os resultados obtidos mostram que, diferente do  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), o nanotubo BCN (4BN2C) com quiralidade (9,0) possui um *gap* eletrônico menor do que os outros nanotubos de mesma estequiometria. A variação do *gap* com o aumento do diâmetro está mostrada no gráfico da Figura 4.14, onde pode ser observado que com exceção da quiralidade (9,0) o *gap* é aproximadamente constante. Assim como no  $B_5C_2N_5$  (5BN1C), isso demonstra que as propriedades dos BNNTs sobressaem em relação às dos CNTs.

As DOS da Figura 4.15 mostram novamente que na região aproximadamente entre -2 e +2 eV a maioria dos estados são provenientes dos átomos de carbono embora exista alguns estados provenientes dos átomos de B e N. Os resultados mostram que a quiralidade (9,0) é a única onde somente estados de B e C aparecem na banda de valência e estados de N e C na banda de condução. A presença desses estados pode explicar o fato de que o *gap* para essa quiralidade é menor do que para os outros nanotubos BCN (4BN2C) estudados além de evidenciar que a presença de estados provenientes dos átomos de B e N alteram o tamanho do *gap*.

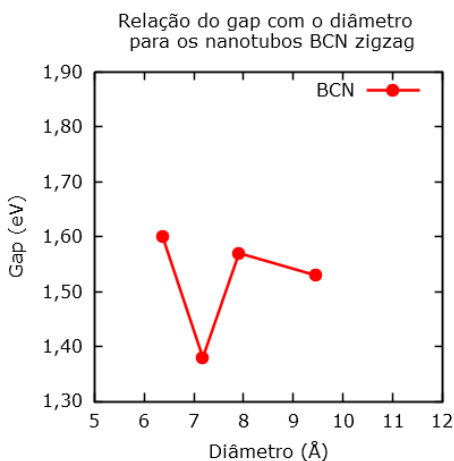


Figura 4.14 - Variação do *gap* com o aumento do diâmetro para o nanotubo BCN (4BN2C) zigzag. Nota-se que novamente o nanotubo com quiralidade (9,0) apresentou um comportamento eletrônico diferente dos outros nanotubos de mesma estequiometria, sendo que desta vez o valor do *gap* foi menor do que os demais.

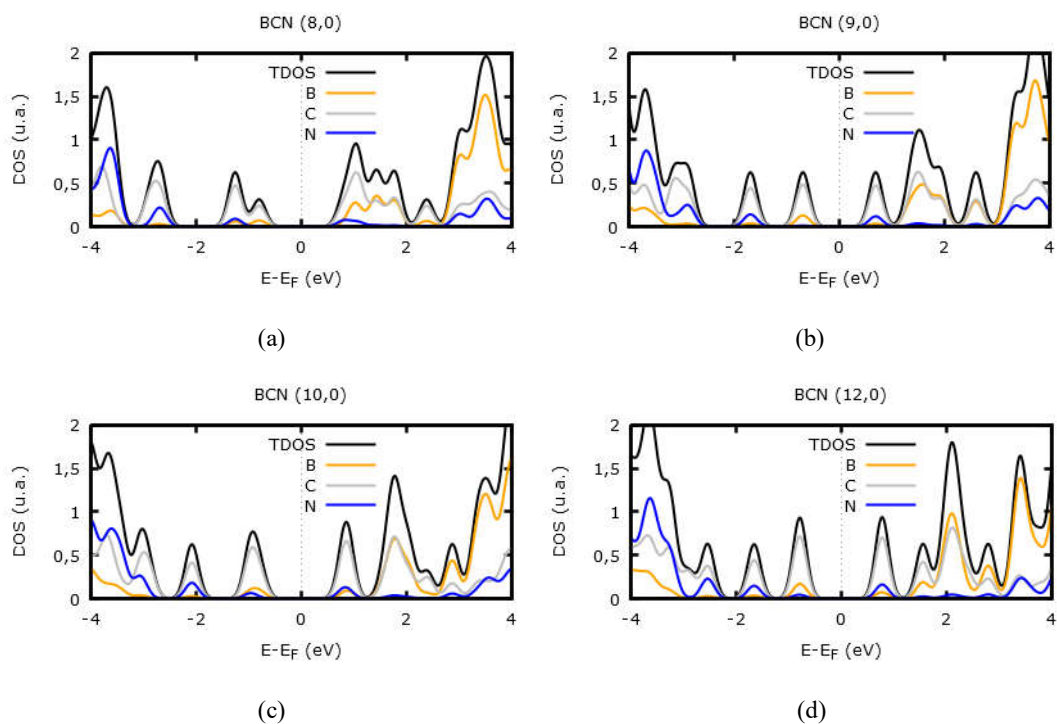


Figura 4.15 - Densidade de estados dos nanotubos BCN (4BN2C) zigzag. A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As densidades de estados projetadas (PDOS) dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Nota-se que o nanotubo com quiralidade (9,0) é o único que apresenta uma maior quantidade de estados do átomo de B na banda de valência e de N na banda de condução. Esse fato pode explicar o motivo pelo qual esse nanotubo apresentou um valor do *gap* menor do que os outros nanotubos de mesma estequiometria.



Os valores de energia para os orbitais cristalinos nos pontos  $\Gamma$  e X estão listados na Tabela 4.8 e as bandas estão representadas na Figura 4.16. As bandas de condução são duplamente degeneradas para os nanotubos com quiralidade (9,0) e (12,0). Portanto para essas quiralidade os orbitais da banda de condução não possuem simetria bem definida como pode ser verificado na representação gráfica dos orbitais para o nanotubo (12,0) no ponto  $\Gamma$  na Figura 4.17. Quando a banda de valência é uma banda plana com degenerescência simples, os orbitais no ponto  $\Gamma$  são orbitais localizados como foi mostrado na Figura 4.11(a) do nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) e os orbitais da banda de condução são orbitais antiligantes como na Figura 4.11(b) do nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C). No caso do nanotubo BCN (4BN2C) com quiralidade (12,0) a banda de valência apresenta degenerescência simples (Figura 4.17(a)) e a banda de condução é duplamente degenerada (Figura 4.17 (b) e Figura 4.17 (c)). Portanto, os orbitais da banda de condução não têm simetria bem definida e o orbital antiligante localizado na ligação C-N aparece no orbital LUCO+2 acima da banda de condução (Figura 4.17(d)). Através da representação gráfica desses orbitais, pode-se notar que os orbitais das bandas que são duplamente degeneradas possuem alguns estados nos átomos de carbono. Esse resultado é importante, pois ajudará a explicar as propriedades eletrônicas quando a concentração dos átomos de carbono aumenta.

Tabela 4.8 - Valores de energia dos orbitais cristalinos (em eV) em relação ao nível de Fermi para o nanotubo BCN (4BN2C). Os valores de energia da banda  $\alpha$  no ponto  $\Gamma$  estão destacados em negrito.

	Ponto $\Gamma$				Ponto X			
	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)
LUCO+5	1,43	1,63	1,75	<b>1,94</b>	1,87	2,12	2,09	2,38
LUCO+4	1,43	1,47	1,75	1,55	1,87	1,81	1,91	1,63
LUCO+3	1,08	1,47	<b>1,59</b>	1,55	1,43	1,54	1,91	1,63
LUCO+2	1,08	<b>1,34</b>	0,88	0,79	1,08	1,54	0,88	0,78
LUCO+1	<b>0,99</b>	0,69	0,88	0,77	1,08	0,69	0,88	0,76
LUCO	0,81	0,69	0,79	0,77	0,80	0,69	0,78	0,76
HOCO	-0,80	-0,69	-0,78	-0,77	-0,80	-0,69	-0,78	-0,76
HOCO-1	-1,26	-0,69	-0,96	-0,80	-1,27	-0,69	-0,96	-0,80
HOCO-2	-1,26	-1,69	-0,96	-0,80	-1,27	-1,77	-0,96	-0,80
HOCO-3	-2,69	-1,69	-2,08	-1,66	-2,88	-1,77	-2,22	-1,74
HOCO-4	-2,69	-2,87	-2,08	-1,66	-2,91	-3,14	-2,22	-1,74
HOCO-5	-2,88	-2,87	-2,90	-2,54	-2,91	-3,14	-2,90	-2,79

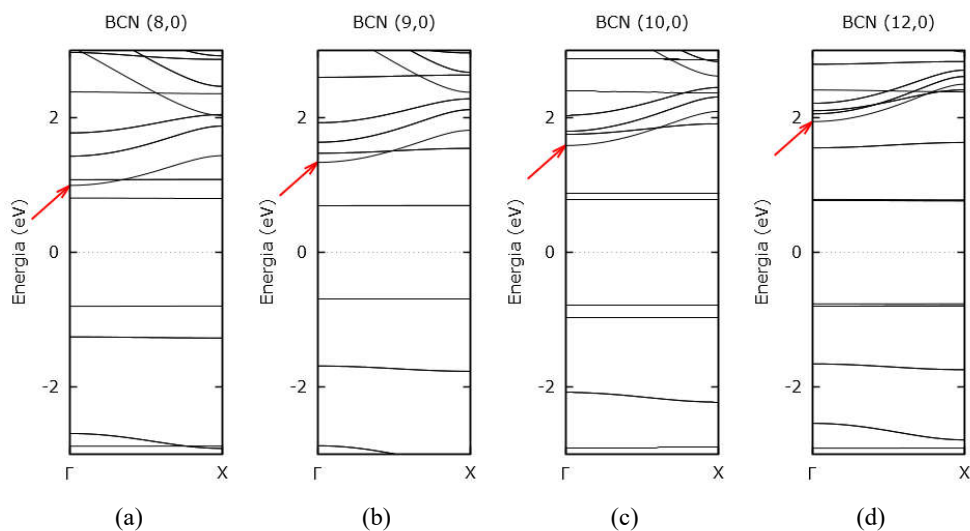


Figura 4.16 - Estrutura de bandas para os nanotubos BCN (4BN2C) com quiralidade (8,0), (9,0), (10,0) e (12,0). A localização da banda  $\alpha$  está indicada através de uma seta.

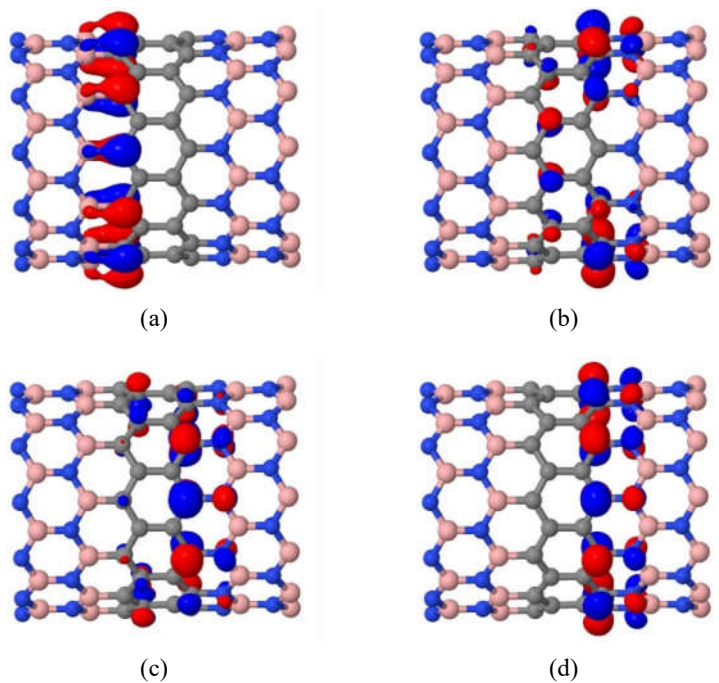


Figura 4.17 - Orbitais do nanotubo BCN (4BN2C) com quiralidade (12,0) no ponto  $\Gamma$ . O orbital (a) HOCO é um orbital com degenerescência simples da banda valência e localizado na ligação B-C. Os orbitais (b) LUCO e (c) LUCO+1 são os orbitais da banda de condução que é duplamente degenerada e não possui simetria bem definida. O orbital (d) LUCO+2 pertence a banda acima da banda de condução e é um orbital antiligante com degenerescência simples. Esse último orbital citado é semelhante aos orbitais da banda de condução dos nanotubos que tem a banda de condução com degenerescência simples.

Mais uma vez a banda com degenerescência simples identificada como banda  $\alpha$  aparece acima da banda de condução e se desloca para baixo quando o diâmetro do nanotubo diminui. Analisando os orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$ , vemos que para o nanotubo (12,0) a banda de condução é uma banda plana duplamente degenerada no (0,77 eV) e acima dela existe uma banda também plana com degenerescência simples (0,79 eV), porém tão próxima que é difícil identificar no diagrama de bandas (ver Tabela 4.8). Acima dessas, uma banda curva duplamente degenerada aparece com energia de 1,55 eV, e a banda identificada como banda  $\alpha$  com degenerescência simples aparece com energia de 1,94 eV e fica 1,17 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (10,0) a banda de condução passa a ter degenerescência simples (0,79 eV) seguida de uma banda duplamente degenerada (0,88 eV). A banda  $\alpha$  aparece em seguida com 0,80 eV acima da banda de condução (1,59 eV). Para o nanotubo (9,0) a banda de condução apresenta degenerescência dupla (0,69 eV) e é seguida da banda  $\alpha$  (1,34 eV) que fica 0,65 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (8,0) a banda de condução apresenta degenerescência simples (0,81 eV) e é seguida pela banda  $\alpha$  que está 0,18 eV acima da banda de condução (0,99 eV). Portanto, mais uma vez a banda  $\alpha$  se aproxima da banda de condução quando o diâmetro do nanotubo diminui, porém, não chegando a cruzar a banda de condução para nanotubos com diâmetros maiores ou iguais ao do (8,0).

Nota-se também que, para todas as quiralidade as bandas de valência e de condução são planas, levando a uma  $m^*$  infinita. Percebe-se também que o aumento da concentração de átomos de carbono em relação ao  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) faz com que os nanotubos com quiralidades (9,0) e (12,0) apresentem bandas de condução duplamente degeneradas com alguns estados localizados nos átomos de carbono. O valor do *gap* é regido pela densidade de estados e apesar do deslocamento da banda  $\alpha$  quando o diâmetro diminui essa banda não tem influência sobre o valor do *gap*.

#### 4.3.3.3 Nanotubo zigzag $BC_2N$ (3BN3C)

A estequiometria  $BC_2N$  é normalmente a mais estudada e geralmente apontada como a estequiometria mais provável. Nota-se que o comportamento eletrônico dos nanotubos  $BC_2N$  (3BN3C) zigzag são qualitativamente semelhantes aos dos CNTs puros. Os nanotubos com quiralidade (9,0) e (12,0) tem os menores *gaps* e os valores diminuem com o aumento do diâmetro. Os valores estão entre os valores de *gap* do BNNTs e CNTs, como era o esperado. A variação do *gap* com o aumento do diâmetro é mostrada na Figura 4.18.

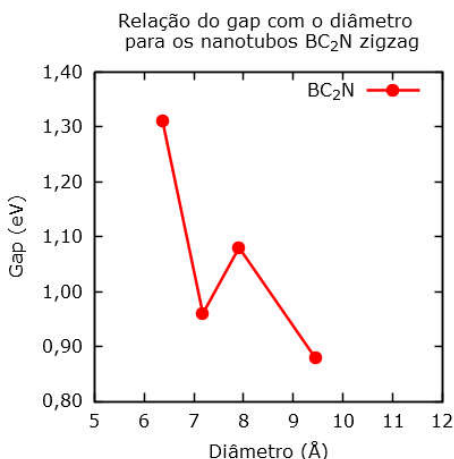


Figura 4.18 - Variação do *gap* com o diâmetro para o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o comportamento eletrônico desse nanotubo é qualitativamente semelhante ao dos CNTs zigzag. Os nanotubos com quiralidade (3*n*, 0) apresentaram valores de *gap* menores.

Assim como foi feito para os nanotubos anteriores, a estrutura de bandas foi investigada para compreender como que a curvatura influencia nas propriedades eletrônicas desses nanotubos (Figura 4.19). Para o nanotubo (12,0) a banda de condução é duplamente degenerada em 0,45 eV seguida por uma banda com degenerescência simples em 0,59 eV. Essas duas bandas são aproximadamente planas. Acima delas existe uma banda com degenerescência dupla que vai do valor de 1,14 eV no ponto  $\Gamma$  a 1,29 eV no ponto X. Acima dessas, aparece a banda  $\alpha$  com degenerescência simples que vai do valor de 1,75 eV no ponto  $\Gamma$  a 2,12 eV no ponto X. A banda  $\alpha$  está a 1,30 eV acima da banda de condução no ponto  $\Gamma$ . Para o nanotubo (10,0) a banda de condução é duplamente degenerada em 0,54 eV, seguida de uma banda com degenerescência simples em 0,64 eV (o orbital dessa banda no ponto  $\Gamma$  está representado na Figura 4.21(a)) e outra banda duplamente degenerada em 1,41 eV (orbitais no ponto  $\Gamma$  representado na Figura 4.21(b) e na Figura 4.21(c)). Acima dessa, está a banda  $\alpha$  que vai de 1,41 eV no ponto  $\Gamma$  a 1,98 eV no ponto X (orbital no ponto  $\Gamma$  representado na Figura 4.21(d)). A banda  $\alpha$  aqui está a 0,87 eV acima da banda de condução. Com a quiralidade (9,0) a banda de condução é duplamente degenerada em 0,48 eV seguida de uma banda com degenerescência dupla em 1,05 eV.

A banda  $\alpha$  aparece em 1,11 eV no ponto  $\Gamma$  e 1,65 eV no ponto X, ficando com 0,63 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (8,0) a banda de condução apresenta degenerescência simples em 0,66 eV seguida de uma duplamente degenerada em 0,69 eV. Acima dessas aparece a banda  $\alpha$  que tem 0,79 eV no ponto  $\Gamma$  e 1,29 no ponto X. Portanto, ela está a apenas 0,13 eV acima da banda de condução. Nota-se, portanto que em relação aos

nanotubos anteriores, o aumento da concentração de átomos de carbono faz com que a banda  $\alpha$  se aproxime cada vez mais da banda de condução.

As DOS (Figura 4.20) mostram que mais uma vez os nanotubos onde os *gaps* são menores são aqueles onde a banda de valência apresentou estados do átomo de B e a banda de condução estados de N. Nesse caso esses nanotubos são os BC<sub>2</sub>N (3BN3C) com quiralidades (9,0) e (12,0).

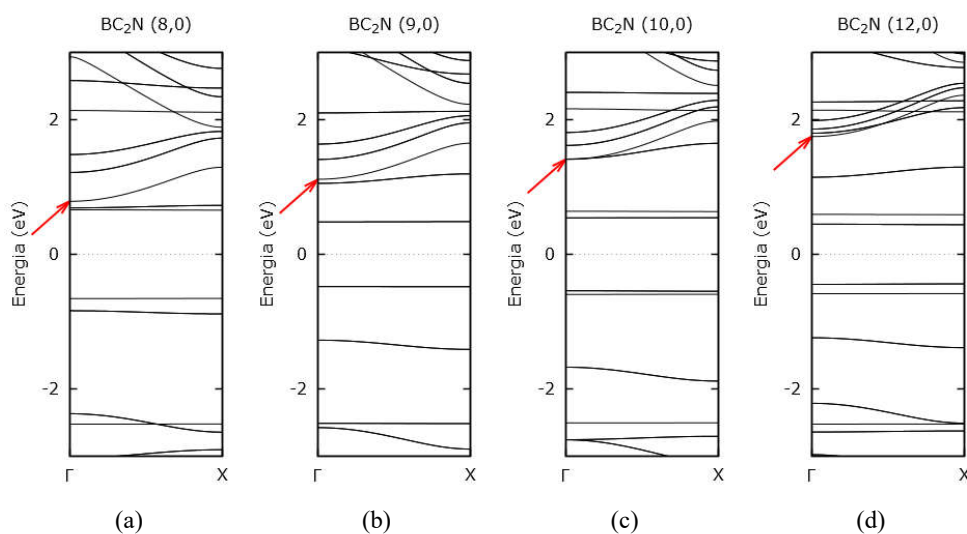


Figura 4.19 - Estrutura de bandas para os nanotubos BC<sub>2</sub>N (3BN3C) com quiralidade (8,0), (9,0), (10,0) e (12,0) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d).

Tabela 4.9 - Valores de energia dos orbitais cristalinos em relação ao nível de Fermi para os nanotubos BC<sub>2</sub>N (3BN3C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d).

	Ponto $\Gamma$				Ponto X			
	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)
LUCO+5	1,22	1,41	<b>1,41</b>	<b>1,75</b>	1,73	1,95	1,98	2,12
LUCO+4	1,22	<b>1,11</b>	1,41	1,14	1,73	1,65	1,65	1,29
LUCO+3	<b>0,79</b>	1,05	1,41	1,14	1,29	1,19	1,65	1,29
LUCO+2	0,69	1,05	0,64	0,59	0,73	1,19	0,63	0,59
LUCO+1	0,69	0,48	0,54	0,45	0,73	0,48	0,54	0,44
LUCO	0,66	0,48	0,54	0,45	0,66	0,48	0,54	0,44
HOCO	-0,66	-0,48	-0,54	-0,45	-0,66	-0,48	-0,55	-0,44
HOCO-1	-0,84	-0,48	-0,54	-0,45	-0,88	-0,48	-0,55	-0,44
HOCO-2	-0,84	-1,28	-0,60	-0,59	-0,89	-1,41	-0,59	-0,58
HOCO-3	-2,37	-1,28	-1,68	-1,24	-2,52	-1,41	-1,88	-1,39
HOCO-4	-2,37	-2,51	-1,68	-1,24	-2,64	-2,51	-1,88	-1,39
HOCO-5	-2,52	-2,51	-2,50	-2,21	-2,64	-2,51	-2,50	-2,51

Para o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) foi observado um comportamento que não ocorreu nos nanotubos anteriores. No nanotubo com quiralidade (10,0) a banda  $\alpha$  não cruza banda curva

que aparece abaixo dela. Analisando os orbitais dessas bandas no ponto  $\Gamma$  (Figura 4.21) nota-se que as bandas que não se cruzam têm os orbitais localizados predominantemente nos átomos de carbono. Sabe-se através dos estudos de teoria de grupos que bandas de mesma simetria não se cruzam. Esse resultado, conhecido como “regra do não cruzamento” (do inglês, *non-crossing rule*) é explicado por Naqvi para estruturas poliatômicas [32]. No entanto, essas bandas não têm a mesma simetria como pode ser notado pelo fato de uma delas ser duplamente degenerada (não é simétrica nem antissimétrica em relação às operações de simetria do grupo) e a outra ter degenerescência simples (é simétrica em relação as operações de simetria do grupo). A semelhança entre elas é somente o fato de que ambas possuem os estados localizados nos átomos de carbono. Essa propriedade será observada em alguns dos nanotubos seguintes, e é um fator determinante do valor do *gap* dos nanotubos  $B_xC_yN_z$ .

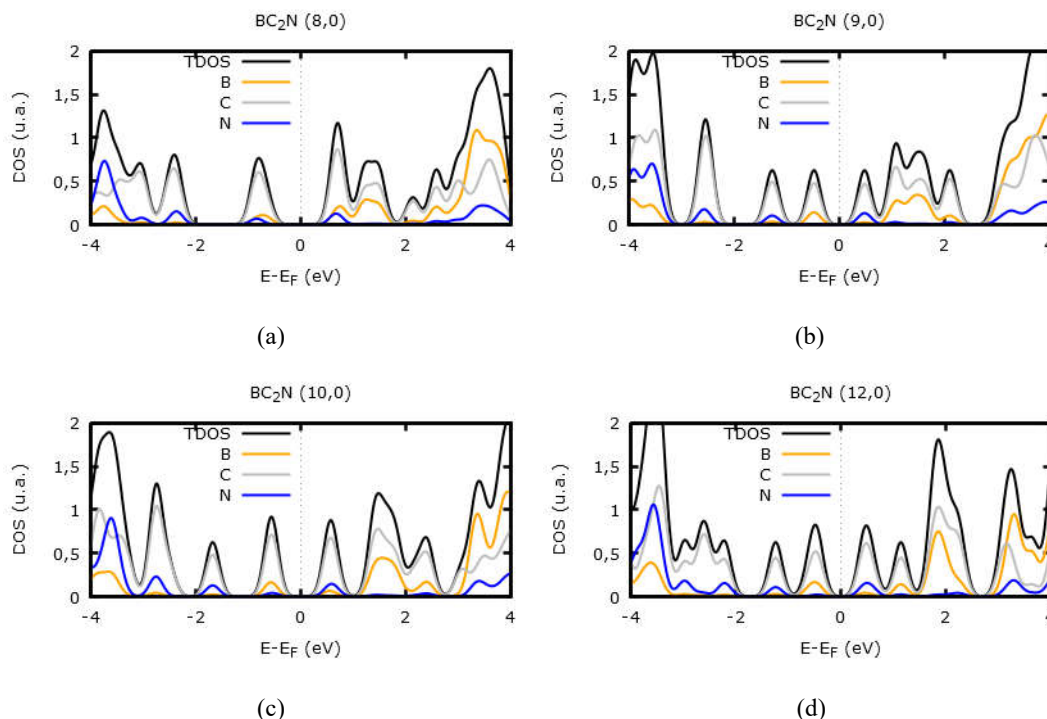


Figura 4.20 - Densidade de estados dos nanotubos  $BC_2N$  ( $3B_3N_3C$ ) zigzag. A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As densidades de estados projetadas (PDOS) dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Nota-se que assim como para os nanotubos anteriores o *gap* é menor para os nanotubos que apresentaram estado de B na banda de valência e estados de N na banda de condução.

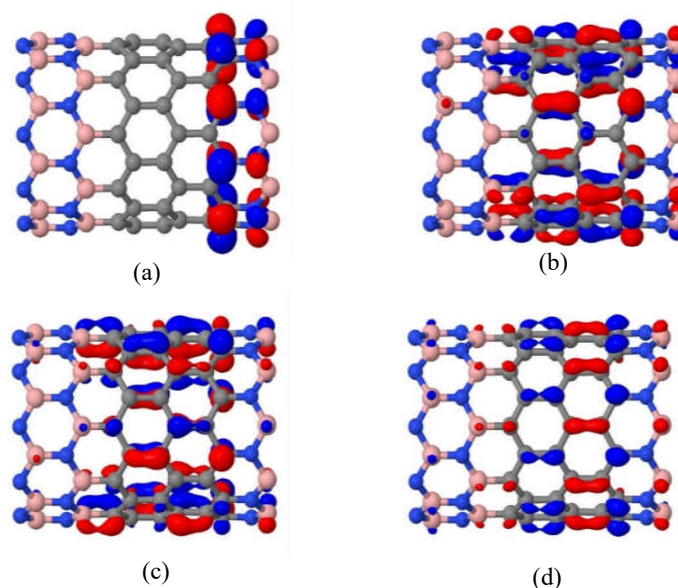


Figura 4.21 - Orbitais do nanotubo  $BC_2N$  ( $3BN3C$ ) com quiralidade  $(10,0)$  no ponto  $\Gamma$ . O orbital (a) LUCO+2 é o orbital antiligante localizado na ligação C-N e é a primeira banda acima da banda da banda de condução. Os orbitais (b) LUCO+3 e (c) LUCO+4 são os orbitais da banda duplamente degenerada no ponto  $\Gamma$  e acima dela está a banda  $\alpha$  com o orbital (d) LUCO+5. Nota-se que a banda  $\alpha$  repele a banda duplamente degenerada dos orbitais LUCO+3 e LUCO+4 impedindo que essas bandas se cruzem.

Portanto, apesar da banda  $\alpha$  se deslocar e causar modificações no nanotubo  $BC_2N$  ( $3BN3C$ ) com quiralidade  $(10,0)$ , o comportamento eletrônico desses nanotubos ainda é definido de acordo com a quantidade de estados de B e N que se encontra na banda de valência e de condução. Ou seja, o comportamento da região de BN ainda se sobrepõe ao da região de carbono.

#### 4.3.3.4 Nanotubo zigzag $BC_4N$ ( $2BN4C$ )

A variação do *gap* com o aumento do diâmetro nos nanotubos  $BC_4N$  ( $2BN4C$ ) oscila de acordo com a quiralidade. O *gap* do nanotubo  $(9,0)$  aumenta em relação ao nanotubo  $(8,0)$  e o *gap* do nanotubo  $(12,0)$  aumenta em relação ao do  $(10,0)$ . A variação do *gap* com o aumento do diâmetro é mostrada na Figura 4.22.

As DOS dos nanotubos  $BC_4N$  ( $2BN4C$ ) mostradas na Figura 4.23 reproduz para quase todas as quiralidades o comportamento esperado de que a densidade de estados provenientes dos átomos de B e N próximo da região do *gap* controla a sua largura. A exceção fica por conta do nanotubo com quiralidade  $(8,0)$ . Comparando a densidade de estados do  $(8,0)$  com o  $(9,0)$  vemos que o  $(8,0)$  tem quantidades iguais de estados B e N na banda de valência e na banda de

condução, o que deveria fazer com que esse nanotubo tivesse um *gap* maior que o nanotubo (9,0). Esse resultado será explicado através da estrutura de bandas (Figura 4.24).

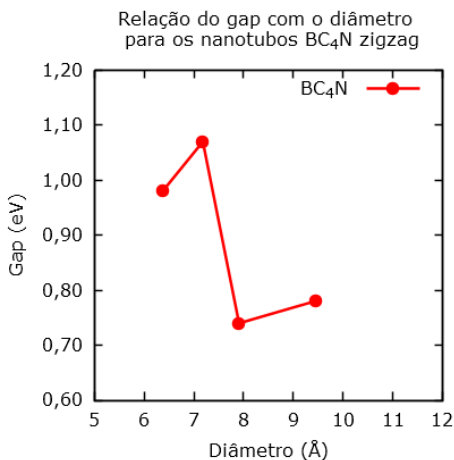


Figura 4.22 - Variação do *gap* com o diâmetro para o nanotubo BC<sub>4</sub>N (2BN4C). Note, que o *gap* oscila quando a quiralidade muda.

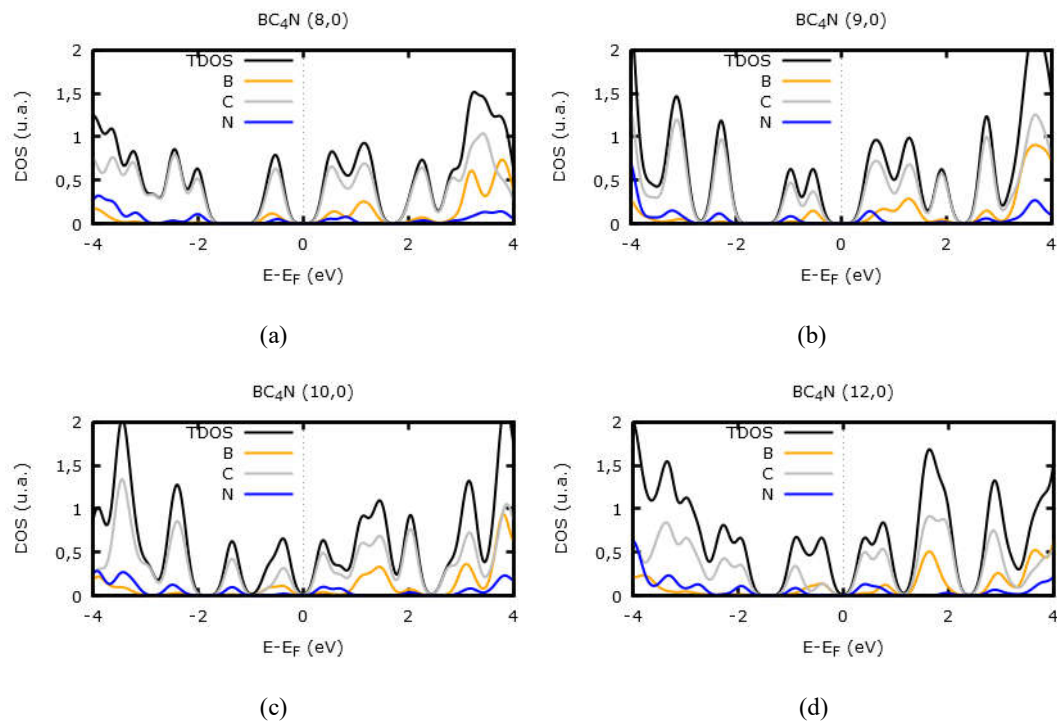


Figura 4.23 - Densidade de estados dos nanotubos BC<sub>4</sub>N (2BN4C) zigzag. A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As densidades de estados projetadas (PDOS) dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. A densidade de estado explica a largura do *gap* para todas as quiralidades, exceto para a (8,0) que é explicada através da estrutura de bandas.



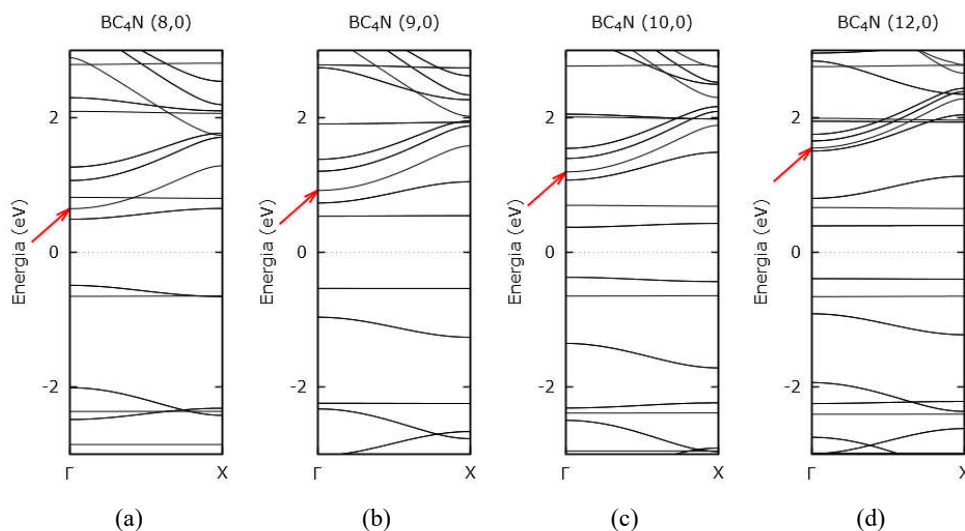


Figura 4.24 - Estrutura de bandas para os nanotubos BC<sub>4</sub>N (2BN4C) com quiralidade (8,0), (9,0), (10,0) e (12,0). Nota-se que para o nanotubo com quiralidade (8,0) a banda de condução é deformada pela proximidade da banda  $\alpha$ .

Para o nanotubo (12,0) a banda de condução é uma banda duplamente degenerada aproximadamente plana em 0,39 eV. Acima dela existe outra banda aproximadamente plana com degenerescência simples, seguida de duas bandas curvas com degenerescência dupla em 0,80 eV e 1,50 eV, respectivamente, no ponto  $\Gamma$ . Acima destas, está localizada a banda  $\alpha$  com degenerescência simples em 1,55 eV no ponto  $\Gamma$  e 1,96 no ponto X. Nesse nanotubo a banda  $\alpha$  se localiza 1,16 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (10,0) a banda de condução é duplamente degenerada em 0,37 eV seguida de uma banda com degenerescência simples em 0,70 eV e uma banda curva duplamente degenerada em 1,07 eV no ponto  $\Gamma$ . Acima dessas a banda  $\alpha$  aparece com 1,19 eV no ponto  $\Gamma$  e 1,89 no ponto X. Aqui a banda  $\alpha$  está 0,82 eV acima da banda de condução no ponto  $\Gamma$ . Para o nanotubo (9,0) a banda de condução é plana e duplamente degenerada em 0,54 eV e seguida de uma banda também duplamente degenerada porém curva em 0,73 eV no ponto  $\Gamma$ . Acima delas a banda  $\alpha$  aparece com 0,92 eV no ponto  $\Gamma$  e 1,58 eV no ponto X, ficando 0,38 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (8,0) a banda de condução é duplamente degenerada em 0,49 eV e aproximadamente curva. No ponto  $\Gamma$ , a banda de condução é seguida pela banda  $\alpha$  que apresenta o valor de 0,65 eV nesse ponto e 1,28 eV no ponto X, ficando aqui 0,16 eV acima da banda de condução. Aqui nota-se que para o nanotubo com quiralidade (8,0) a banda  $\alpha$  cruza a banda aproximadamente plana e fica acima da banda de condução que pela primeira vez aparece aproximadamente curva. Como foi dito anteriormente, o *gap* para esse nanotubo não pôde ser explicado com as DOS como os

nanotubos anteriores. Essa dispersão da banda de condução sugere que para esse nanotubo um novo fenômeno ocorre. Os orbitais da banda de condução, da banda  $\alpha$  e da banda acima da banda  $\alpha$  no ponto  $\Gamma$  são mostrados graficamente Figura 4.25.

Tabela 4.10 - Valores de energia dos orbitais cristalinos em relação ao nível de Fermi, BC<sub>4</sub>N (2BN4C).

	Ponto $\Gamma$			Ponto X				
	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)	
LUCO+7	1,27	1,38	1,40	<b>1,55</b>	1,77	1,93	1,98	1,96
LUCO+6	1,27	1,20	1,39	1,50	1,74	1,88	1,98	1,93
LUCO+5	1,07	1,20	<b>1,19</b>	1,50	1,71	1,87	1,89	1,93
LUCO+4	1,07	<b>0,92</b>	1,07	0,80	1,71	1,58	1,49	1,13
LUCO+3	0,82	0,73	1,07	0,80	1,28	1,05	1,49	1,13
LUCO+2	<b>0,65</b>	0,73	0,70	0,66	0,80	1,05	0,68	0,65
LUCO+1	0,49	0,54	0,37	0,39	0,65	0,54	0,43	0,40
LUCO	0,49	0,54	0,37	0,39	0,65	0,54	0,43	0,40
HOCO	-0,49	-0,54	-0,37	-0,39	-0,65	-0,54	-0,43	-0,40
HOCO-1	-0,49	-0,54	-0,37	-0,39	-0,66	-0,54	-0,43	-0,40
HOCO-2	-0,65	-0,96	-0,65	-0,66	-0,66	-1,26	-0,64	-0,65
HOCO-3	-2,01	-0,96	-1,35	-0,91	-2,32	-1,26	-1,72	-1,22
HOCO-4	-2,01	-2,24	-1,35	-0,91	-2,32	-2,25	-1,72	-1,22
HOCO-5	-2,36	-2,24	-2,31	-1,94	-2,36	-2,25	-2,24	-2,22
HOCO-6	-2,48	-2,33	-2,31	-1,94	-2,42	-2,66	-2,24	-2,22
HOCO-7	-2,48	-2,33	-2,39	-2,25	-2,42	-2,66	-2,38	-2,36

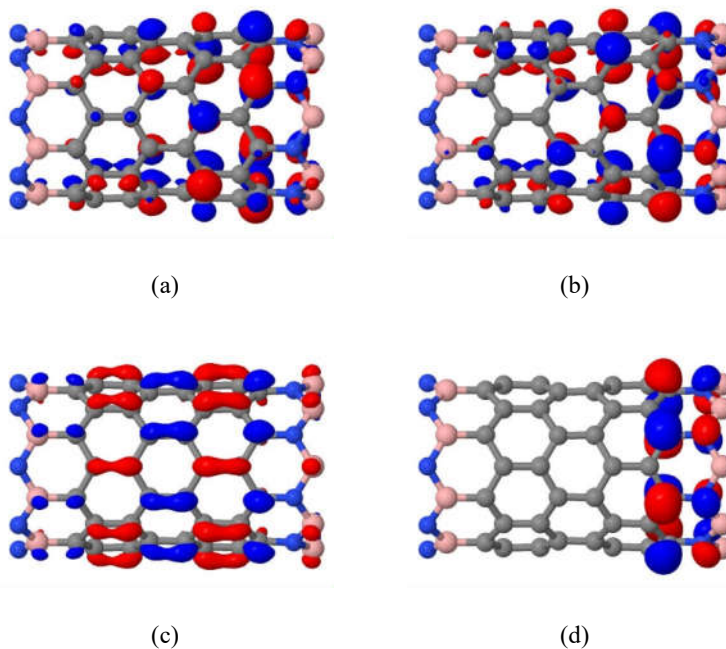


Figura 4.25 - Orbitais (a) LUCO, (b) LUCO+1, (c) LUCO +2 e (d) LUCO+3 do nanotubo BC<sub>4</sub>N (2BN4C) com quiralidade (8,0) no ponto  $\Gamma$ . Nota-se, que diferente do que acontece para os nanotubos anteriores, os orbitais antiligante está no LUCO+3 e não mais no orbital LUCO. A banda inferior à banda  $\alpha$  é uma banda duplamente degenerada com orbitais localizados no carbono, o que impede que essas bandas se cruzem. Isso leva a distorção da banda de condução que deixa de ser plana e se torna curva, como pode ser visto nas estruturas de bandas.

Analisando os orbitais da Figura 4.25, percebe-se que a banda de condução é uma banda duplamente degenerada e localizada nos átomos de carbono (Figura 4.25(a) e Figura 4.25(b)). Os orbitais antiligantes que para os outros nanotubos investigados anteriormente fazia parte da banda de condução no ponto  $\Gamma$ , agora aparece acima da banda  $\alpha$  (Figura 4.25(d)). Portanto, a banda  $\alpha$  mais uma vez não cruza a banda inferior quando essa tem seus orbitais localizados nos átomos de carbono assim como foi observado para o nanotubo  $BC_2N$  ( $3BN3C$ ) com quiralidade  $(10,0)$ . No entanto, no nanotubo  $BC_2N$  ( $3BN3C$ ) isso ocorre muito acima da banda de condução e não tem influência direta no *gap* como acontece para o nanotubo  $BC_4N$  ( $2BN4C$ ) com quiralidade  $(8,0)$ . Para o nanotubo  $BC_4N$  ( $2BN4C$ ) com quiralidade  $(8,0)$  a banda  $\alpha$  repele a banda de condução, modificando o seu formato. Por isso o *gap* desse nanotubo não tem o valor esperado ao considerar somente a influência dos estados dos átomos de B e N. Esse comportamento evidencia que o aumento da concentração de átomos de carbono tem influência na relação do valor do *gap* com o diâmetro.

#### 4.3.3.5 Nanotubo zigzag $BC_{10}N$ ( $1BN5C$ )

Os nanotubos  $BC_{10}N$  ( $1BN5C$ ) são os nanotubos zigzag com maior concentração de carbono entre os nanotubos zigzag estudados nesse trabalho. O menor *gap* foi encontrado no nanotubo  $(8,0)$  e o maior *gap* no nanotubo  $(10,0)$ . Comparando com as outras estequiometrias, pode-se notar que o aumento da concentração de átomos de carbono diminui o *gap*. A variação do *gap* com o aumento do diâmetro é mostrada na Figura 4.26.

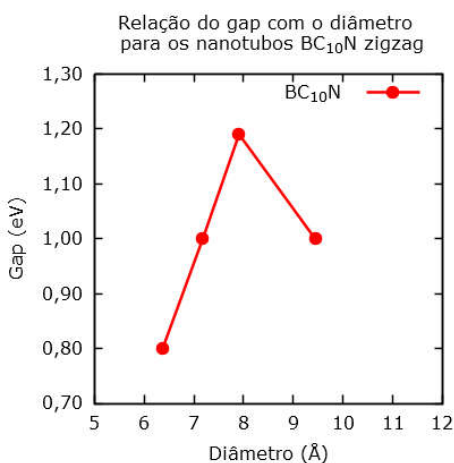


Figura 4.26 - Variação do *gap* com o diâmetro para o nanotubo  $BC_{10}N$  ( $1BN5C$ ). Note que o *gap* do nanotubo com quiralidade  $(8,0)$  é menor do que os outros de mesma estequiometria como consequência do deslocamento da banda  $\alpha$  que repele a banda de condução desse nanotubo diminuindo o valor do *gap*.

Assim como foi feito para os nanotubos anteriores uma análise da DOS foi feita (Figura 4.27). Diferentemente dos nanotubos anteriores, o *gap* não apresentou nenhuma relação com a densidade de estados de B na banda de valência ou com a densidade de estados de N na banda de condução. Esse resultado indica que o valor encontrado para o *gap* seja consequência de alguma outra propriedade desses nanotubos. Uma análise das estruturas de bandas (Figura 4.28) mostra que diferente dos nanotubos zigzag analisados anteriormente a banda de condução é sempre curva e, portanto, uma análise das estruturas de bandas deve explicar o comportamento eletrônico melhor do que as DOS.

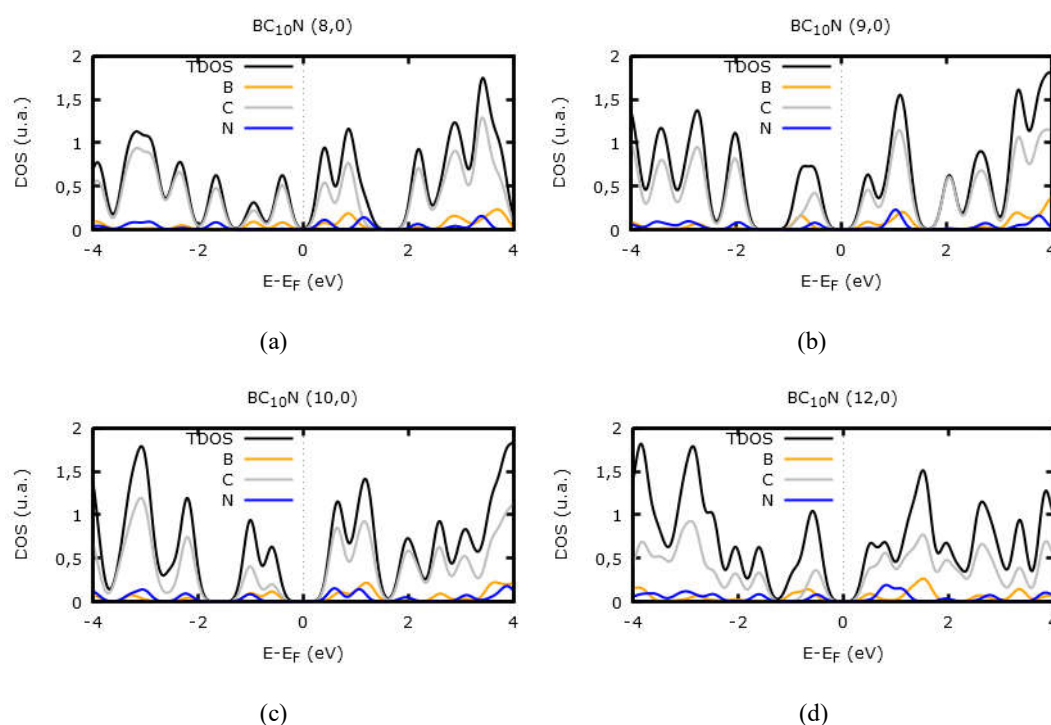


Figura 4.27 - Densidade de estados dos nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) zigzag. A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As densidades de estados projetadas (PDOS) dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas.

Para o nanotubo (12,0) a banda de condução é duplamente degenerada, curva e vai de 0,50 eV no ponto  $\Gamma$  a 1,25 eV no ponto X. Acima dela duas bandas aproximadamente planas aparecem, uma duplamente degenerada com 0,80 eV e uma com degenerescência simples em 1,11 eV que é um orbital antiligante. Acima dessas, uma banda curva aparece em 1,28 eV no ponto  $\Gamma$ . Acima dela em 1,43 eV aparece a banda  $\alpha$ . Para o nanotubo (12,0) a banda  $\alpha$  se encontra 0,93 eV acima da banda de condução. No nanotubo com quiralidade (10,0) a banda de condução no ponto  $\Gamma$  é duplamente degenerada em 0,59 eV e é seguida por uma banda também

duplamente degenerada e curva que vai de 0,70 no ponto  $\Gamma$  a 1,48 no ponto X. A banda  $\alpha$  está acima dessas bandas e vai de 0,99 no ponto  $\Gamma$  até 1,88 no ponto X. No ponto  $\Gamma$  a banda  $\alpha$  está 0,40 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo (9,0) a banda de condução é a banda curva e duplamente degenerada que vai de 0,50 eV a 1,22 eV no ponto X. Acima dessa banda no ponto  $\Gamma$  está a banda  $\alpha$  que vai de 0,85 no ponto  $\Gamma$  a 1,72 eV no ponto X. No ponto  $\Gamma$  a banda  $\alpha$  está 0,35 eV acima da banda de condução. Para o nanotubo com quiralidade (8,0) a banda  $\alpha$  tem o mesmo valor da banda de condução no ponto  $\Gamma$ . Essa degenerescência segue até mais ou menos a metade da BZ.

Tabela 4.11 - Valores de energia dos orbitais cristalinos em relação ao nível de Fermi,  $BC_{10}N$  (1BN5C).

	Ponto $\Gamma$				Ponto X			
	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)	(8,0)	(9,0)	(10,0)	(12,0)
LUCO+7	1,15	1,24	1,17	<b>1,43</b>	1,73	1,96	1,88	1,98
LUCO+6	0,91	1,12	1,17	1,28	1,67	1,96	1,75	1,87
LUCO+5	0,91	1,12	1,06	1,28	1,67	1,90	1,75	1,87
LUCO+4	0,80	1,03	<b>0,99</b>	1,11	1,47	1,72	1,48	1,25
LUCO+3	0,80	1,03	0,70	0,80	1,25	1,22	1,48	1,25
LUCO+2	<b>0,40</b>	<b>0,85</b>	0,70	0,80	1,13	1,22	1,05	1,09
LUCO+1	0,40	0,50	0,59	0,50	0,80	1,03	0,71	0,82
LUCO	0,40	0,50	0,59	0,50	0,80	1,03	0,71	0,82
HOCO	-0,40	-0,50	-0,59	-0,50	-0,81	-0,76	-0,73	-0,69
HOCO-1	-0,40	-0,50	-0,59	-0,50	-0,81	-0,76	-0,73	-0,69
HOCO-2	-0,94	-0,77	-0,99	-0,66	-0,94	-1,21	-0,99	-0,94
HOCO-3	-1,66	-0,77	-1,01	-0,66	-1,92	-1,21	-1,74	-1,22
HOCO-4	-1,66	-1,96	-1,01	-0,94	-1,92	-2,07	-1,74	-1,22
HOCO-5	-2,30	-1,96	-2,16	-1,60	-2,38	-2,07	-1,95	-1,94
HOCO-6	-2,30	-2,08	-2,16	-1,60	-2,38	-2,07	-1,95	-1,94
HOCO-7	-2,48	-2,08	-2,24	-2,05	-2,47	-2,07	-2,45	-2,09

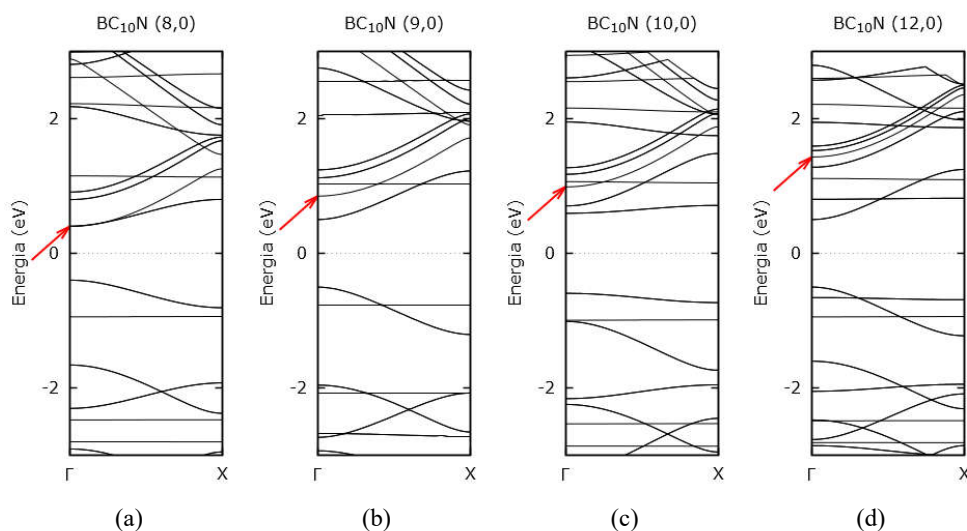


Figura 4.28 - Estrutura de bandas para os nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) com quiralidade (8,0), (9,0), (10,0) e (12,0).

O comportamento eletrônico dos nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) podem então ser explicados através do formato das bandas e das representações gráficas dos orbitais no ponto  $\Gamma$  apresentados na Figura 4.29. Para os nanotubos com quiralidades (9,0) e (12,0) os estados da banda de condução estão distribuídos nos átomos de carbono como pode ser observado na Figura 4.29(e) e na Figura 4.29(f) para o nanotubo com quiralidade (9,0) e na Figura 4.29(g) e na Figura 4.29(h) para o nanotubo com quiralidade (12,0). Esse fato, faz com que as bandas de condução para essas quiralidades apresentem uma certa dispersão como pode ser verificado na Figura 4.28 que mostra que a banda de condução para essas quiralidades são curvas. A Figura 4.29 também mostra os orbitais da banda de condução para os nanotubos com quiralidades (8,0) e (10,0). Para essas quiralidades, nota-se que os orbitais no ponto  $\Gamma$  não são tão dispersos pelos átomos de carbono, sendo as suas componentes mais localizadas nas ligações C-N. Através das bandas da Figura 4.28, pode-se notar que a banda de condução dos nanotubos com essas quiralidades a princípio não são curvas. Ambas, apresentam uma leve curvatura próxima ao ponto  $\Gamma$  causada pela banda imediatamente acima delas.

Para o nanotubo (10,0) a banda de condução é duplamente degenerada e acima dela existe uma banda duplamente degenerada com os orbitais localizados no carbono. Essa banda é seguida da banda  $\alpha$  e da banda reta que possui os orbitais antiligantes localizados nas ligações C-N. Portanto, para o nanotubo (10,0) a banda de condução não sofre influência direta da banda  $\alpha$ , mas de uma banda que tem a mesma simetria da banda  $\alpha$  e por isso se torna aproximadamente curva próximo ao ponto  $\Gamma$ .

Já para o nanotubo com quiralidade (8,0) a banda de condução sofre influência direta da banda  $\alpha$  que apresenta degenerescência com a banda de condução até mais ou menos o meio da BZ, fazendo que a banda de condução se torne curva. Nota-se que para esse nanotubo as quiralidades (9,0) e (12,0) possuem características bem diferentes das (8,0) e (10,0), indicando que as características dos CNTs se sobressai em relação às do BNNTs.

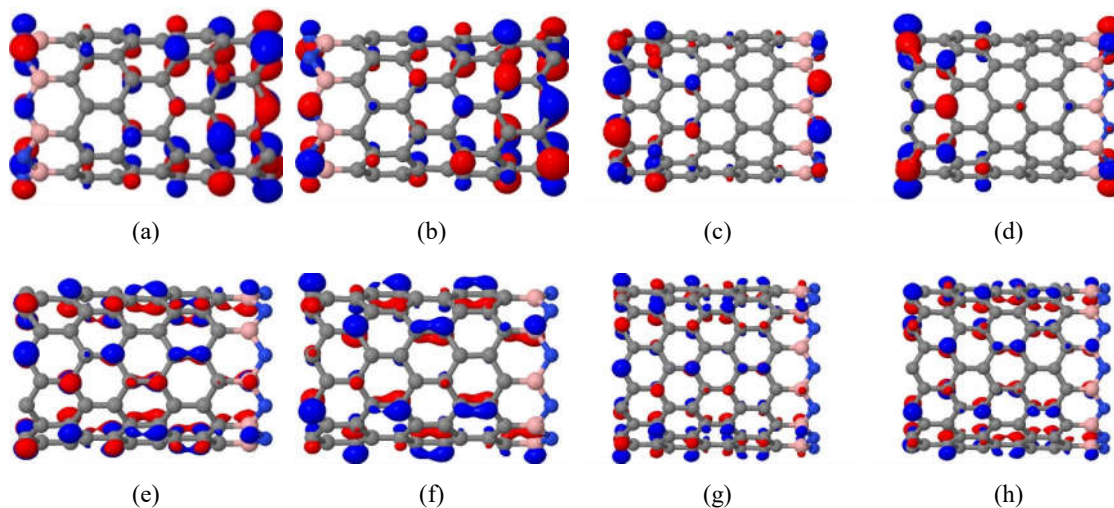


Figura 4.29 – Orbitais dos nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) com quiralidade (a) LUCO e (b) LUCO+1 com quiralidade (8,0), (c) LUCO e (d) LUCO+1 com quiralidade (10,0), (e) LUCO e (f) LUCO+1 com quiralidade (9,0) e (g) LUCO e (h) LUCO+1 com quiralidade (12,0).

Em resumo, os nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) com quiralidade (9,0) e (12,0) possuem a banda de condução curvas. Os CNTs com essas quiralidades são semicondutores de *gap* estreito. Os nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) com quiralidade (8,0) e (10,0) possuem bandas de condução que a princípio seriam aproximadamente retas. Os CNTs com essas quiralidade quiralidade são semicondutores de *gap* moderado. Isso demonstra, que o aumento da concentração de átomos de carbono faz com que as características dos CNTs comecem a sobressair. No entanto, a presença de bandas próximas da banda de condução dos nanotubos com quiralidade (8,0) e (10,0) modificam o formato delas. Mais especificamente, o nanotubo com quiralidade (8,0) tem o menor *gap* entre os nanotubos estudados com essa estequiometria, devido a presença da banda  $\alpha$  que distorce a banda de condução.

Portanto, devido a concentração de átomos de carbono, o comportamento eletrônico dos nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) se torna mais dependente da quiralidade e para nanotubos com quiralidade  $(3n, 0)$  e diâmetros grandes, a banda de condução apresentou uma maior dispersão e *gap* menores. Para o nanotubo (8,0) o deslocamento da banda  $\alpha$  modifica o formato da banda de condução fazendo com o que o *gap* diminua de valor.

Assim, quando a concentração de átomos de carbono é pequena, o *gap* é definido pelos estados fornecidos pelos átomos de B e N. Quando a concentração de átomos de carbono aumenta, o comportamento eletrônico passa a ser influenciado pela quiralidade, pois as características dos CNTs passam a sobressair em relação a dos BNNTs.



### 4.3.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS CNTs ARMCHAIR

Do mesmo modo que foi feito para os nanotubos zigzag, será analisado primeiro os CNTs e BNNTs armchair. As estruturas de bandas da Figura 4.30 mostram que para os nanotubos armchair a banda de condução cruza a banda de valência no meio da primeira zona de Brillouin próximo de  $k = \frac{4\pi}{3a}$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede (esse ponto será chamado arbitrariamente de ponto K). Portanto, todos os CNTs armchair apresentam comportamento condutor, independentemente de sua quiralidade. Na Tabela 4.12 estão listados os valores de energia dos orbitais cristalinos do HOCO-5 ao LUCO+5 no ponto  $\Gamma$ .

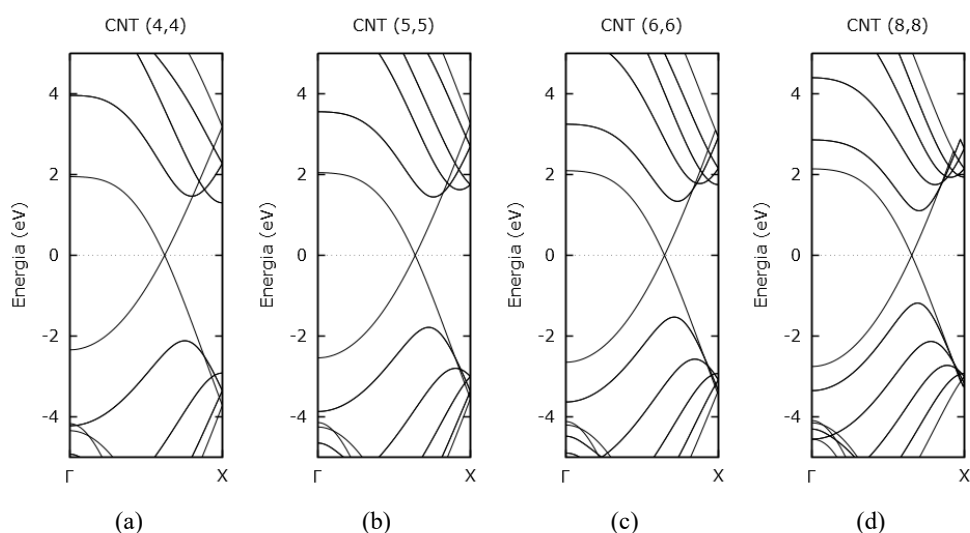


Figura 4.30 - Estruturas de bandas para os CNTs armchair, para as quiralidade (a) (4,4), (b) (5,5), (c) (6,6) e (8,8) calculadas via funcional HSE06/6-31G(d).

Podemos notar que a variação do diâmetro causa algumas modificações nas estruturas de bandas. Analisando os resultados vemos que para o nanotubo (8,8) a banda de valência aparece como banda simples em -2,75 eV no ponto  $\Gamma$  e abaixo dela existe uma banda duplamente degenerada com -3,35 eV. Ainda abaixo dessa banda, existe uma banda com degenerescência simples em -4,09 eV no ponto  $\Gamma$ . Quando o diâmetro do nanotubo diminui a banda duplamente degenerada em -3,35 eV tem sua energia diminuída e passa a ter 3,63 eV para o nanotubo (6,6) e -3,87 eV para o nanotubo (5,5), até que para o nanotubo (4,4) essa banda cruza a banda com degenerescência simples que passa a ser o orbital HOCO-1 para o ponto  $\Gamma$  com energia de -4,17 eV enquanto a banda com degenerescência dupla agora tem -4,22 eV no ponto  $\Gamma$ . Portanto, a curvatura age invertendo a ordem dessas bandas que estão abaixo da banda



de valência. Além disso, nota-se que a energia da banda de condução diminui e a energia da banda de valência aumenta no ponto  $\Gamma$  quando o diâmetro diminui.

Tabela 4.12 - Valores de energia dos orbitais cristalinos em relação ao nível de Fermi em eV para os CNTs armchair.

<b>Orbitais</b>	<b>(4,4)</b>	<b>(5,5)</b>	<b>(6,6)</b>	<b>(8,8)</b>
LUCO+5	6,27	6,88	7,16	6,11
LUCO+4	6,27	5,91	5,34	4,40
LUCO+3	5,84	5,91	5,34	4,40
LUCO+2	3,96	3,55	3,24	2,86
LUCO+1	3,96	3,55	3,24	2,86
LUCO	1,95	2,04	2,09	2,14
HOCO	-2,34	-2,54	-2,65	-2,75
HOCO-1	-4,17	-3,87	-3,63	-3,35
HOCO-2	-4,22	-3,87	-3,63	-3,35
HOCO-3	-4,22	-4,14	-4,12	-4,09
HOCO-4	-4,34	-4,25	-4,20	-4,15
HOCO-5	-4,92	-4,65	-4,48	-4,30

Através da DOS mostrada na Figura 4.31 podemos investigar os detalhes de como acontece essas modificações observadas nas bandas dos CNTs zigzag. Como o Gaussian 09 só fornece as autofunções para o ponto  $\Gamma$ , para gerar as densidades de estados de forma que pudesse ser obtida alguma informação dos estados próximo à região do *gap*, a célula unitária fundamental foi replicada seis vezes e um cálculo *single point* foi feito. Sabe-se que aumentar a célula unitária modifica a estrutura de bandas, no entanto nenhuma propriedade física é alterada. Dessa forma, obtemos mais estados no ponto  $\Gamma$  e a densidade de estados obtida com os resultados do Gaussian fornecem uma descrição melhor da região onde o *gap* ocorre. As DOS obtidas estão Figura 4.31 onde pode ser observado a existência de estados  $\sigma$  na banda de condução que diminui a sua energia e desloca o ponto onde as bandas se cruzam.

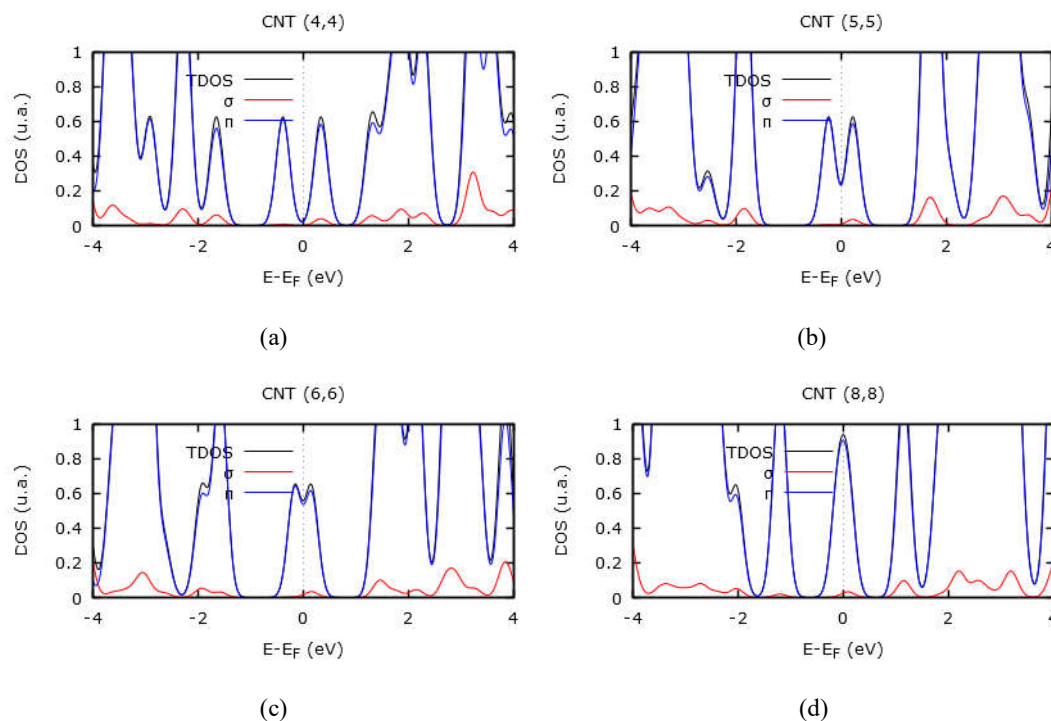


Figura 4.31 – Densidade de estados para os CNTs armchair no ponto  $\Gamma$  para as quiralidade (a) (4,4), (b) (5,5), (c) (6,6) e (8,8). As PDOS dos orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  estão indicadas na cor vermelha e as dos orbitais  $\pi$  que estão indicados na cor azul. A densidade total está na cor preta. Nota-se que a predominância na região do nível de Fermi é de orbitais  $\pi$ , embora a curvatura induza a presença de alguns orbitais  $\sigma$  na banda de condução, que aumenta relativamente quando o diâmetro diminui.

Apesar de o diâmetro modificar a estrutura de bandas, as características eletrônicas dos CNTs armchair não são modificadas porque a banda de valência cruza a banda de condução e independente dessas modificações os CNTs armchair terão sempre um comportamento condutor. No entanto, conhecer como o diâmetro altera sua estrutura de bandas pode ser útil na análise dos nanotubos híbridos que são o objeto de estudo desse trabalho.

### 4.3.5 Propriedades eletrônicas dos BNNTs armchair

Blase e colaboradores [2] observaram que BNNTs armchair possui *gaps* indiretos. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que os *gaps* são indiretos apenas para os nanotubos com diâmetros menores que (8,8). Na Tabela 4.13 são mostrados os valores obtidos para os *gaps* diretos e indiretos para cada BNNTs armchair estudado e os seus respectivos diâmetros. A variação do *gap* com o aumento do diâmetro é mostrado no gráfico da Figura 4.32 onde se pode notar que para nanotubos com diâmetro menor que o nanotubo com quiralidade (5,5) o *gap* decresce rapidamente como previsto na literatura.

Tabela 4.13 – Valores do *gap* e dos diâmetros obtidos para os BNNTs armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d).

Quiralidade	Diâmetro (Å)	Gap Direto (eV)	Gap Indireto (eV)
(4,4)	5,66	6,01	5,58
(5,5)	6,94	6,01	5,84
(6,6)	8,38	6,01	5,90
(8,8)	11,13	6,01	6,01

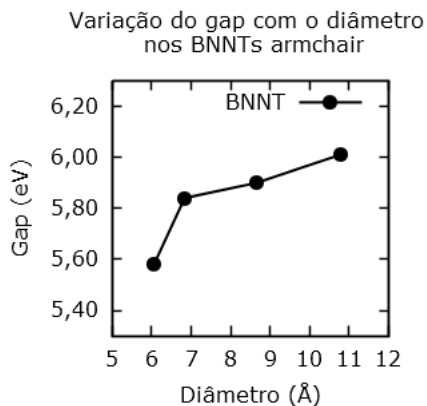


Figura 4.32 - Variação do *gap* com o aumento do diâmetro para os BNNTs armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o valor do *gap* diminui bruscamente no nanotubo com quiralidade (4,4).

Através da Tabela 4.14 e da estrutura de bandas (Figura 4.33) é possível obter detalhes do comportamento eletrônico dos BNNTs armchair. Podemos ver que a base da banda de condução se localiza no mesmo ponto  $k$  onde ocorrem os *gaps* dos CNTs armchair (aproximadamente  $k = \frac{4\pi}{3a}$ ). No entanto, o topo da banda de valência desloca para a esquerda quando o diâmetro diminui tornando o *gap* indireto e diminuindo seu valor. É esse deslocamento que causa a diminuição do *gap* para BNNTs armchair de diâmetros pequenos e faz com que os *gaps* se tornem indiretos.

Tabela 4.14 - Valores de energia dos orbitais cristalinos em relação ao nível de Fermi em eV obtidos via funcional HSE06/6-31G(d) para os BNNTs armchair no ponto  $\Gamma$ .

Orbitais	(4,4)	(5,5)	(6,6)	(8,8)
LUCO+5	5,84	5,66	5,36	5,60
LUCO+4	5,46	5,66	5,27	4,64
LUCO+3	4,44	5,06	5,27	4,64
LUCO+2	4,31	4,06	3,86	3,62
LUCO+1	4,31	4,06	3,86	3,62
LUCO	3,21	3,19	3,19	3,20
HOCO	-3,71	-3,80	-3,85	-3,91
HOCO-1	-4,80	-4,60	-4,44	-4,26
HOCO-2	-4,84	-4,60	-4,44	-4,26
HOCO-3	-4,84	-4,76	-4,74	-4,72
HOCO-4	-4,85	-4,79	-4,76	-4,72
HOCO-5	-5,39	-5,15	-5,02	-4,87

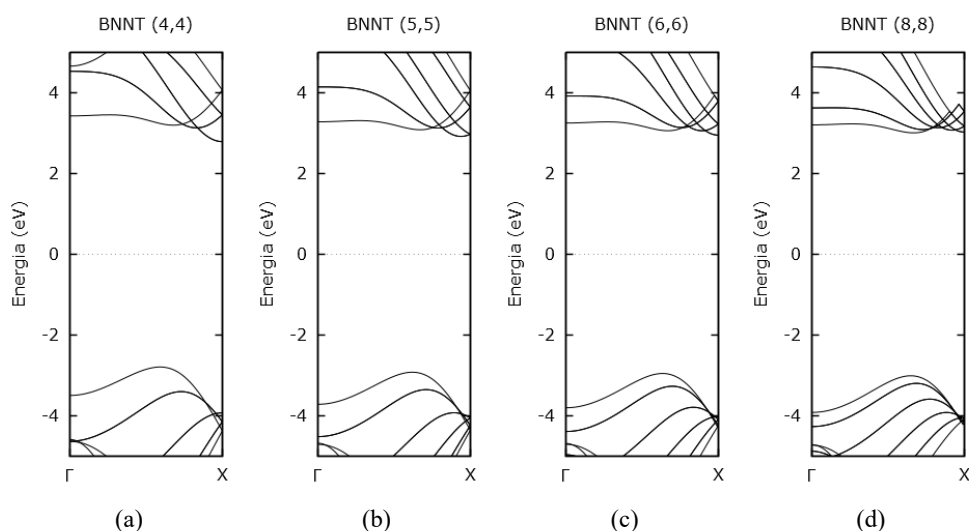


Figura 4.33 - Estrutura de bandas para os BNNTs armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que a banda de valência se desloca à medida que o diâmetro diminui, fazendo com que o *gap* se torne indireto.

Da mesma forma que foi feita para os CNTs armchair, as células unitárias dos BNNTs foram replicadas seis vezes para gerar as DOS da Figura 4.34 que mostram que os estados da banda de valência são primordialmente estados  $\pi$  provenientes dos átomos de N e os estados da banda de condução são estados  $\pi^*$  provenientes de átomos de B. Pode ser observado também que a curvatura induz a presença de estados  $\sigma$  do átomo de N na banda de valência do nanotubo com quiralidade (4,4). Esses estados diminuem a energia da banda de valência no ponto  $\Gamma$  e pode ser responsável pelo deslocamento do topo da banda. Para confirmar essa suposição seria necessário obter detalhes da composição dos orbitais no ponto  $k$  onde o *gap* ocorre, coisa que não é possível obter dos resultados fornecidos pelo software Gaussian 09.

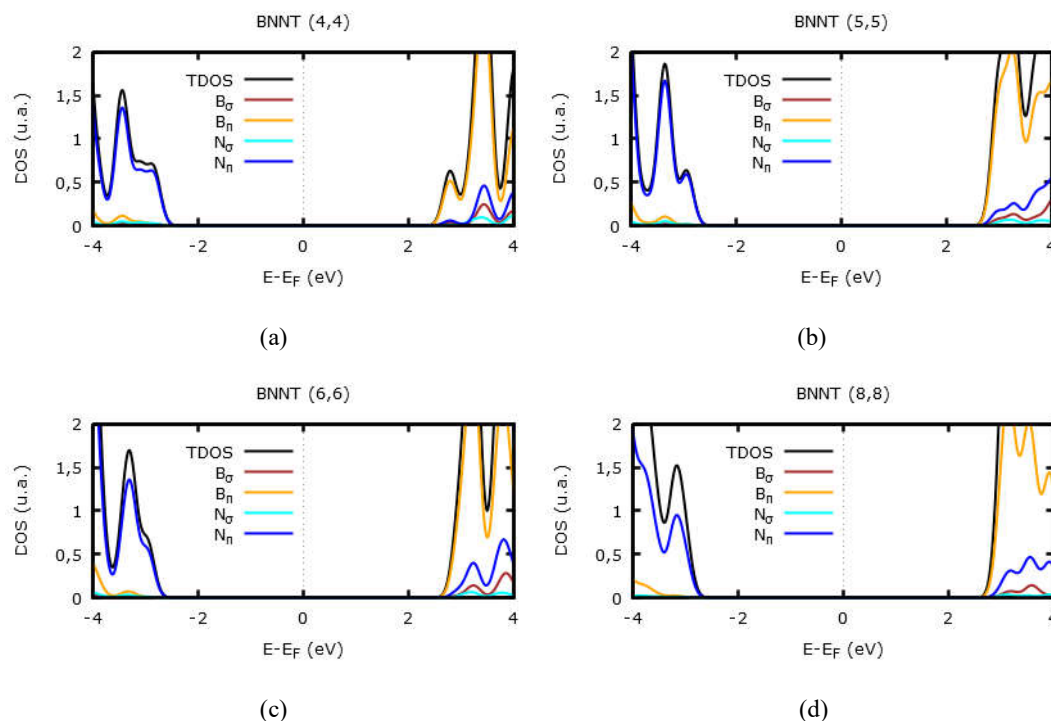


Figura 4.34 – Densidade de estados para os BNNTs armchair no ponto  $\Gamma$  obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). A densidade de estados projetadas para as componentes  $\sigma$  estão representadas nas cores marrom para o átomo de B e azul claro para o átomo de N. As componentes  $\pi$  estão representadas nas cores amarelo para o átomo de B e azul escuro para o átomo de N. A TDOS está representada na cor preta.

Das análises dos CNTs e BNNTs conclui-se que a diminuição do diâmetro dos BNNTs armchair influencia no valor do *gap* através do deslocamento do topo da banda de valência, enquanto que para os CNTs armchair o diâmetro modifica as bandas abaixo da banda de valência, porém sem efeito no *gap* devido ao fato de que as bandas de valência e de condução se cruzam. Conhecendo então as propriedades eletrônicas dos CNTs e BNNTs armchair, resta saber como se comportam as junções dessas duas estruturas ao formar nanotubos  $B_xC_yN_z$  armchair.

#### 4.3.6 Propriedades eletrônicas dos nanotubos $B_xC_yN_z$ armchair

Os *gaps* para os nanotubos armchair  $B_xC_yN_z$  estão listados na Tabela 4.15 e a variação do *gap* pela estequiometria é mostrada no gráfico da Figura 4.35. Os resultados mostram que em geral a quantidade átomos de carbono diminui o *gap* dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  armchair. No entanto o comportamento do *gap* oscila e não segue um padrão bem definido quando a estequiometria muda.

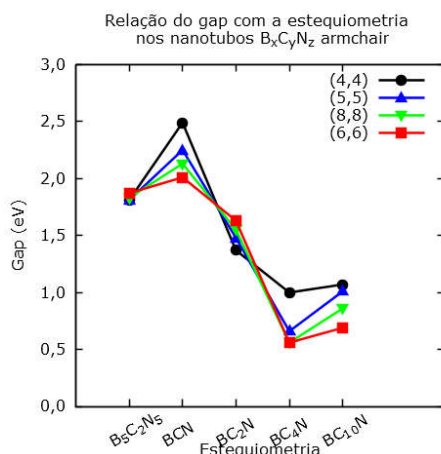


Figura 4.35 - Variação do gap para os nanotubos armchair com a estequiometria do nanotubo obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que a estequiometria altera o valor do *gap* de forma oscilatória apesar de apresentar uma tendência em diminuir o valor do *gap* quando a concentração de átomos de carbono aumenta.

Tabela 4.15 – Valores do *gap* para os nanotubos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> obtidos via funcional HSE06/6-31G(d) em eV.

Quiralidade	B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> N <sub>5</sub> (5BN1C)	BCN (4BN2C)	BC <sub>2</sub> N (3BN3C)	BC <sub>4</sub> N (2BN4C)	BC <sub>10</sub> N (1BN5C)
(4,4)	1,81	2,49	1,37	1,00	1,07
(5,5)	1,81	2,25	1,48	0,66	1,02
(6,6)	1,83	2,13	1,55	0,56	0,86
(8,8)	1,88	2,01	1,63	0,56	0,69

Assim como feito anteriormente para os nanotubos zigzag, cada estequiometria será estudada separadamente para tentar compreender o seu papel na modificação do *gap*.

#### 4.3.6.1 Nanotubo armchair B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub>(5BN1C)

Na Figura 4.36 é mostrada a variação do *gap* dos nanotubos B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C) armchair quando o diâmetro aumenta. Esse nanotubo é o que tem menor concentração de átomos de carbono entre os nanotubos armchair estudados nesse capítulo. Nota-se que o *gap* aumenta ligeiramente quando o diâmetro do nanotubo cresce. Isso sugere que de alguma forma o nanotubo mantém as características de um BNNT. De acordo com a Figura 4.37, as bandas desse nanotubo são bandas planas e a curvatura não causa grandes modificações próximas da região do *gap* devido à distância em que as outras bandas estão dessa região. Os *gaps* são diretos e ocorrem no ponto  $\Gamma$  apesar das bandas dos CNTs armchair se cruzarem no meio da BZ e dos BNNT terem *gaps* indiretos.

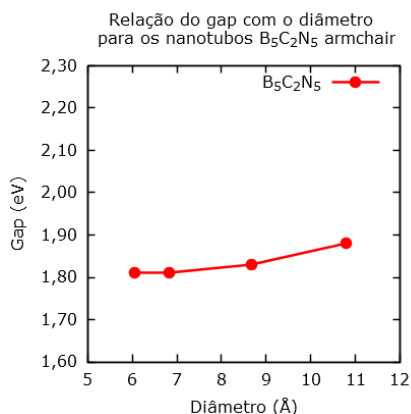


Figura 4.36 - Variação do *gap* com o diâmetro para o nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o *gap* permanece aproximadamente constante, indicando que as características dos BNNTs se sobressaem devido à baixa concentração de átomos de carbono.

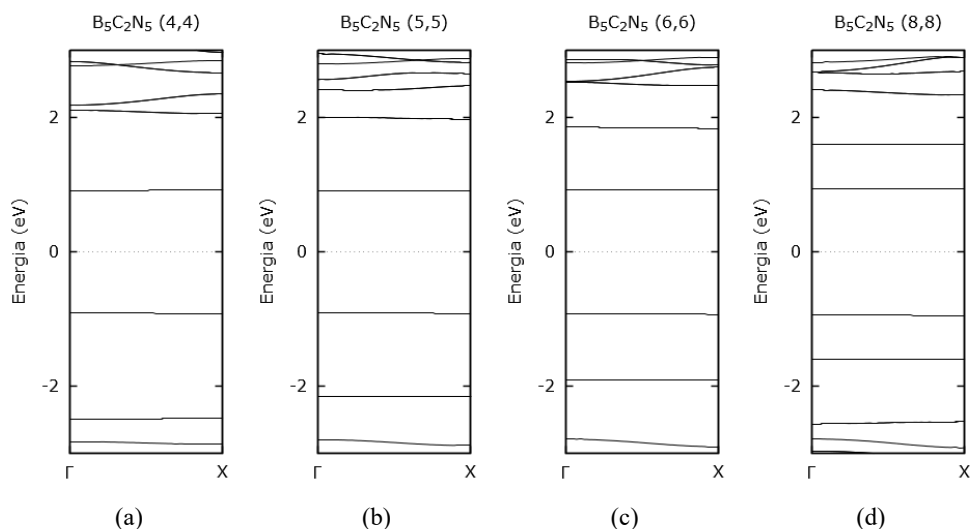


Figura 4.37 - Estrutura de bandas para os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que as bandas dos nanotubos são aproximadamente planas e a curvatura não causa modificações nas bandas de valência e de condução devido à distância que elas estão das outras bandas.

As densidades de estados (Figura 4.38) mostram que, assim como foi observado para os nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag, estados  $\pi$  são introduzidos pelos átomos de C na região correspondente ao *band gap* dos BNNTs puros, que é a região entre -2 eV e +2 eV. São observados também alguns poucos estados fornecidos pelos átomos de B e N nas bandas de valência e de condução. Esses estados aparecem em quantidades praticamente iguais e por isso não exercem influência sobre o valor do *gap*. Nota-se também que a densidade de carbono na região do *gap* não muda significativamente quando o diâmetro aumenta. Por isso, de acordo com o gráfico da Figura 4.36 o *gap* permanece aproximadamente constante.

O fato de as bandas de valência e de condução serem retas indicam que os estados são localizados como pode ser observado graficamente na Figura 4.39 para o nanotubo com quiralidade (4,4).

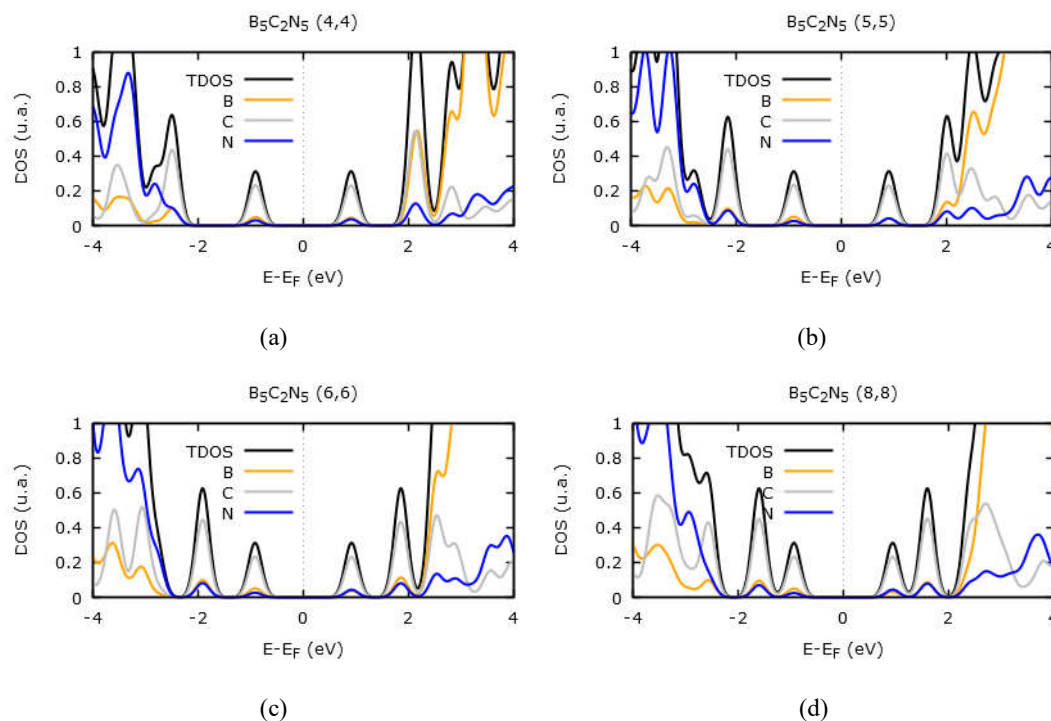
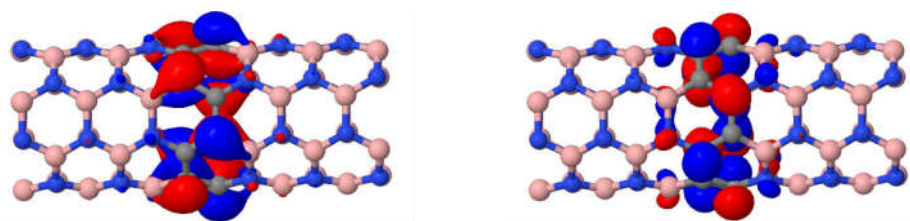


Figura 4.38 – Densidade de estados dos nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As PDOS dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Nota-se que existem estados dos átomos de B e N em quantidades iguais nas bandas de valência e de condução. Portanto, esses estados não causam grandes modificações no *band gap*.



(a)

(b)

Figura 4.39 - Orbitais do nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) armchair com quiralidade (4,4) no ponto  $\Gamma$  obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Note que ambos são localizados, de acordo com o previsto nas estruturas de bandas que mostra que a banda de valência e a banda de condução são bandas retas. O orbital (a) HOCO é um orbital ligante, localizado na ligação B-C com a carga quase toda concentrada no átomo de C. O orbital (b) LUCO é um orbital antiligante localizado na ligação N-C. Ambos possuem degenerescência simples e são simétricos em relação a rotação.



Portanto, como os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) possuem uma concentração baixa de átomos de carbono, as características dos BNNTs se sobressaem em relação às dos CNTs. Apesar de aparecerem estados de átomos de B e N na região próxima ao *gap*, o fato de esses estados aparecerem em quantidades iguais faz com que eles não tenham influência no valor obtido para o *gap*.

#### 4.3.6.2 Nanotubo armchair BCN (4BN2C)

A Figura 4.40 mostra que para os nanotubos BCN (4BN2C) o *gap* diminui quando o diâmetro aumenta. Nota-se um comportamento bastante diferente em relação ao nanotubo  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) armchair devido ao aumento da concentração de átomos de carbono. As estruturas de bandas são mostradas na Figura 4.41. Assim como os nanotubos  $B_5C_2N_5$  (5BN1C) os nanotubos BCN (4BN2C) possuem os estados da banda de valência e de condução bem localizados o que faz com que essas bandas sejam bandas planas.

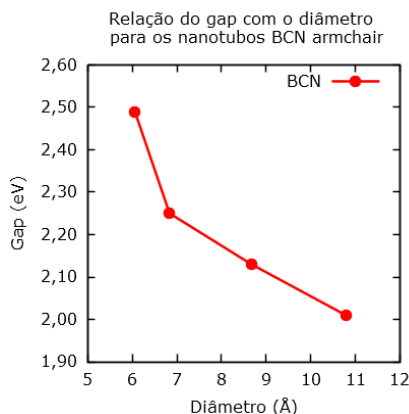


Figura 4.40 - Variação do *gap* com o diâmetro para os nanotubos BCN (4BN2C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o *gap* diminui quando o diâmetro aumenta.

As densidades de estados mostram que para esse nanotubo, assim como os anteriores, a maioria dos estados próximos da região do *gap* são estados fornecidos pelos átomos de carbono (Figura 4.42). No entanto, dessa vez a contribuição dos estados fornecidos pelos átomos de B e N na região do *gap* não é em mesmo número. Existem mais estados fornecidos pelo átomo de N na banda de valência e mais estados fornecidos pelo átomo de B na banda de condução, diferentemente dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag onde foi observado estados dos átomos de B na banda de valência e de N na banda de condução. Na Figura 4.43 são mostrados os orbitais da banda de valência e da banda de condução no ponto  $\Gamma$ . Nota-se que como essas bandas têm degenerescência simples e são planas, os estados são simétricos e localizados.

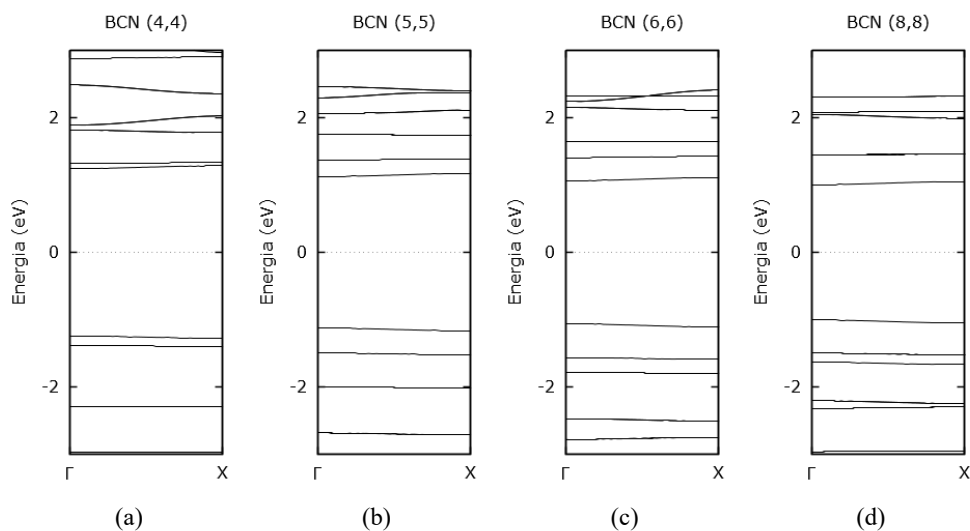


Figura 4.41 - Estrutura de bandas para os nanotubos BCN (4BN2C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). As bandas obtidas são praticamente planas e a diminuição do diâmetro não tem influência na região do *gap* devido a distância em que as outras bandas estão.

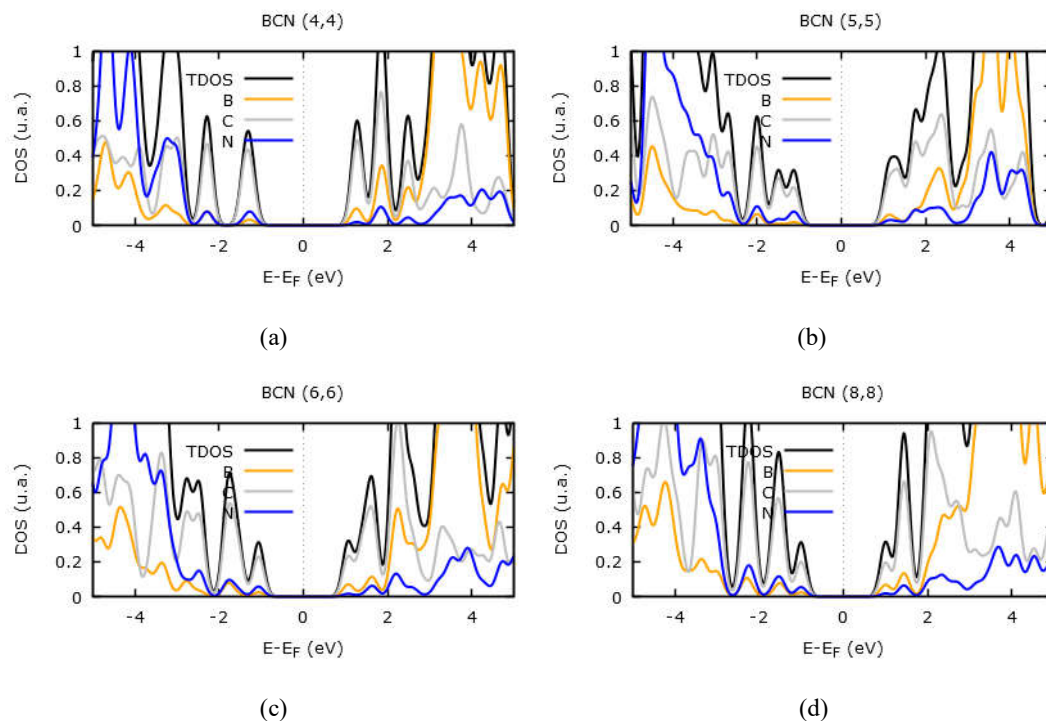


Figura 4.42 – Densidade de estados dos nanotubos BCN (4BN2C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As PDOS dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Nota-se a presença de estados de átomos de N na banda de valência e de B na banda de condução. A presença desses estados modifica o *gap*.

Considerando que os CNTs armchair são condutores, podemos entender que os estados fornecidos pelos átomos de N abaixam a energia da banda de valência enquanto os estados

fornecidos pelos átomos de B aumentam a energia da banda de condução, fazendo assim com que o nanotubo BCN (4BN2C) tenha características semicondutoras. Esse comportamento é reforçado pelo fato de que esses estados aparecem em maior quantidade no nanotubo de quiralidade (4,4) causando um aumento do *gap* em relação aos nanotubos BCN (4BN2C) armchair com outras quiralidades. A diminuição do *gap* também pode ser explicada através do aumento da densidade de estados dos átomos de carbono, observada nas densidades de estados da Figura 4.42.

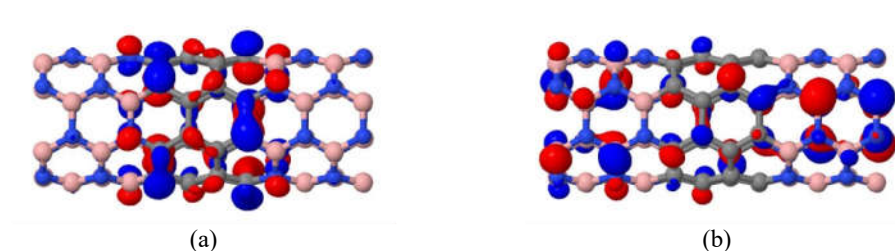


Figura 4.43 - Orbitais (a) HOCO e (b) LUCO do nanotubo BCN (4BN2C) com quiralidade (4,4) no ponto  $\Gamma$ . Nota-se que assim como previsto pela densidade de estados o orbital (a) HOCO possui estados localizados nos átomos de N e o orbital (b) possui estados localizados nos átomos de B.

Portanto, para os nanotubos BCN (4BN2C) a presença de estados dos átomos de N na banda de valência e de B na banda de condução altera o valor do *gap*. Este *gap* apresenta um comportamento parecido com o dos CNTs devido aos estados das bandas de valência e de condução estarem localizados primordialmente nos átomos de carbono.

#### 4.3.6.3 Nanotubo armchair BC<sub>2</sub>N (3BN3C)

Para o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) o comportamento se inverte em relação ao nanotubo anterior e agora o *gap* passa a aumentar quando o diâmetro aumenta (Figura 4.44). Mais uma vez, essa característica demonstra uma possível sobreposição das características dos BNNTs sobre as características dos CNTs, assim como para o nanotubo B<sub>5</sub>C<sub>2</sub>N<sub>5</sub> (5BN1C). Da mesma forma que os nanotubos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> armchair anteriores, as estruturas de bandas não mostram grandes modificações na região do *gap*, indicando que a variação do *gap* é totalmente devido à densidade de estados. As bandas de valência e condução são aproximadamente planas aumentando em cerca de apenas 0,05 eV o valor do ponto X em relação ao ponto  $\Gamma$  (Figura 4.45).

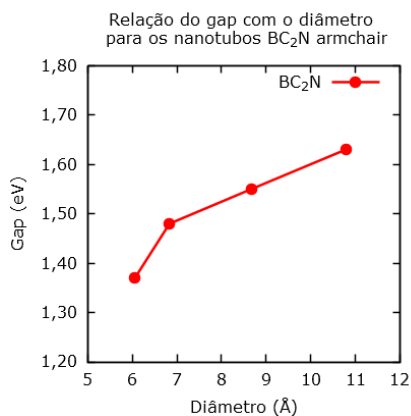


Figura 4.44 - Variação do *gap* com o diâmetro para o nanotubo BC<sub>2</sub>N (3BN3C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o valor do *gap* aumenta quando o diâmetro aumenta.

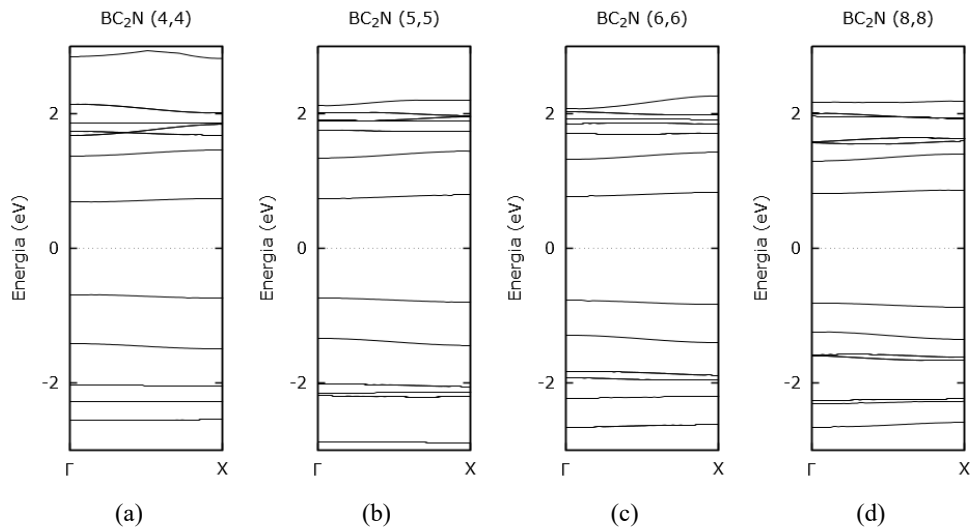


Figura 4.45 - Estrutura de bandas para os nanotubos BC<sub>2</sub>N (3BN3C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que as bandas não apresentaram grandes modificações devido a curvatura do nanotubo.

Mais uma vez as densidades de estados mostram que os principais estados da região do *gap* são estados  $\pi$  provenientes dos átomos de carbono (Figura 4.46). Nota-se que proporcionalmente o nanotubo (8,8) tem mais estados dos átomos B e N em relação aos estados de C do que os outros nanotubos. Essa proporção diminui quando o diâmetro diminui. Portanto o *gap* aumenta quando o diâmetro aumenta. Este fato reforça o papel desses átomos na modificação da largura do *band gap*.

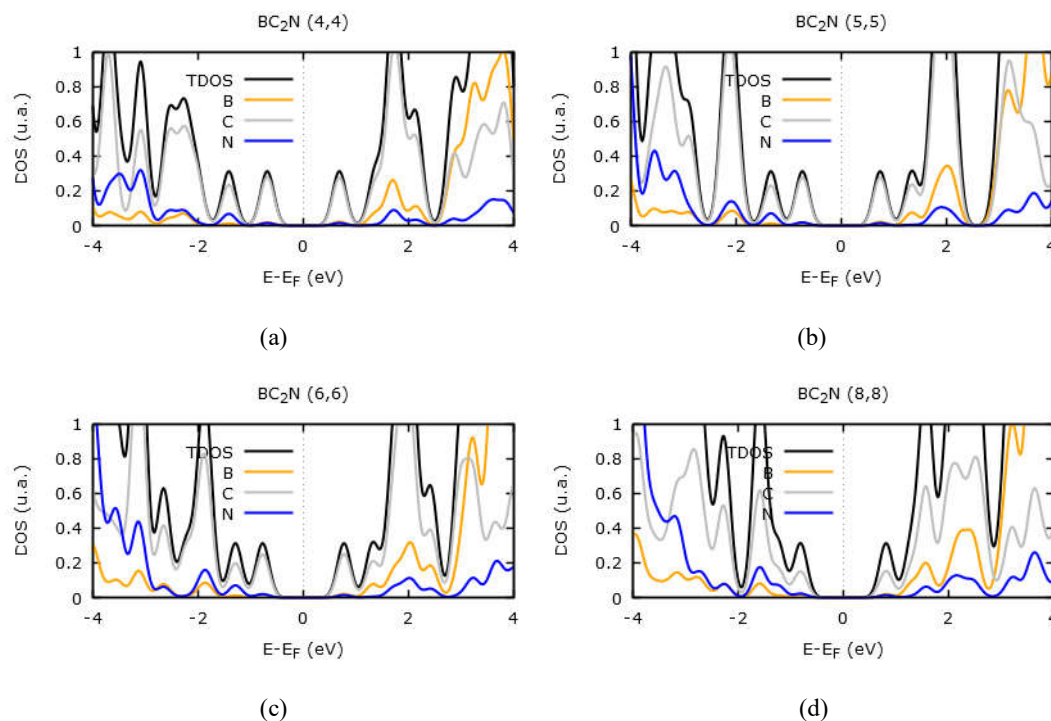


Figura 4.46 – Densidade de estados dos nanotubos  $BC_2N$  (3BN3C). A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As PDOS dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Note que o nanotubo com quiralidade (8,8) possui mais estados de B e N e por consequência tem o maior *gap*.

Portanto, assim como para os nanotubos armchair anteriores, o *gap* do nanotubos  $BC_2N$  (3BN3C) se mostrou dependente da quantidade de estados dos átomos de B e N na região do *gap*. Indicando que para essa estequiometria, as características do BNNT ainda predominam.

#### 4.3.6.4 Nanotubo armchair $BC_4N$ (2BN4C)

Assim como acontece com o nanotubo BCN (4BN2C), o nanotubo  $BC_4N$  (2BN4C) também diminui o valor do *gap* quando o diâmetro do nanotubo aumenta (Figura 4.47). De acordo com as estruturas de bandas para esse nanotubo, a banda de valência e a banda de condução começam a tomar uma forma curva (Figura 4.48), iniciando uma pequena dispersão. No entanto, nenhuma outra banda está próxima da banda de valência e de condução, portanto essa modificação do formato da banda se deve apenas aos estados presentes e não a uma possível influência de outra banda. A Figura 4.50 mostra os orbitais HOCO e LUCO no ponto  $\Gamma$ . Percebe-se que os estados são distribuídos pela região de carbono.

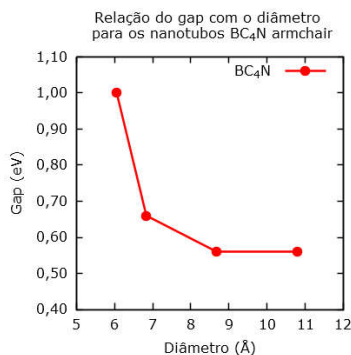


Figura 4.47 - Variação do gap com o diâmetro para o nanotubo BC<sub>4</sub>N (2BN4C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o valor do *gap* diminui quando o diâmetro aumenta.

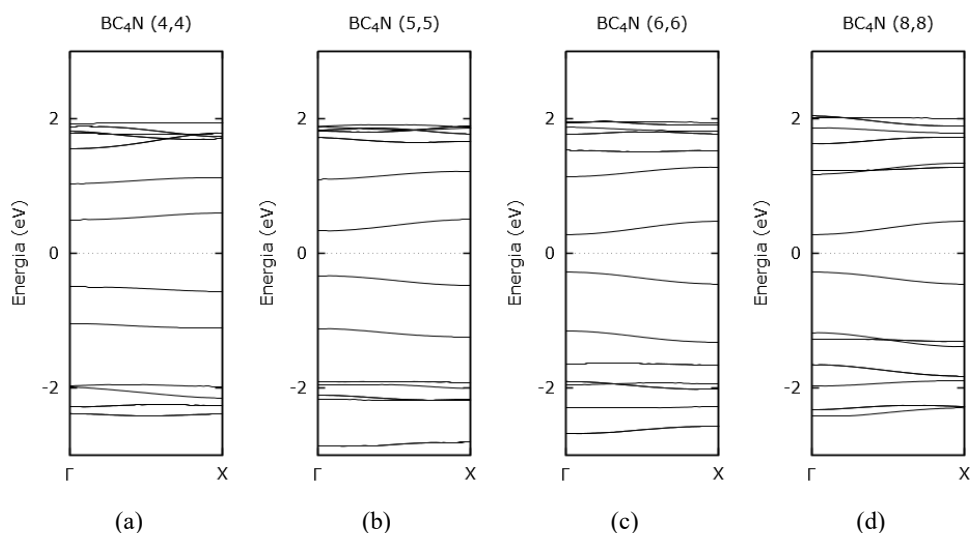


Figura 4.48 - Estrutura de bandas para os nanotubos BC<sub>4</sub>N (2BN4C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota que as bandas de valência e de condução começam a ter o formato curvo devido ao aumento da concentração de carbono, o que faz com que o *gap* seja menor no ponto  $\Gamma$ .

As densidades de estados (Figura 4.49) comprovam que a maioria dos estados da região do *gap* são provenientes dos átomos de carbono. O fato do aumento da concentração de carbono modificar o formato da banda explica a diminuição do valor do *gap* quando o diâmetro aumenta. Apesar do deslocamento da banda devido a densidade de estados dos átomos de B e N, o *gap* se torna menor no ponto  $\Gamma$  devido a dispersão dos estados pelos átomos de C. Essa dispersão pode ser observada na Figura 4.50. Portanto, para a estequiometria BC<sub>4</sub>N as propriedades dos CNTs começam a sobressair sobre a dos BNNTs. Essas propriedades também podem ser observadas pelo fato que o diâmetro diminui o *gap* até um valor limite que é o *gap* encontrado na folha plana com mesma estequiometria e distribuição atômica desses nanotubos, de maneira similar com que os *gaps* dos CNTs diminuem até um valor limite que é o *gap* nulo encontrado

no grafeno. A maior dispersão da banda de condução é observada no nanotubo com quiralidade (8,8) e por isso essa quiralidade tem o menor *gap*.

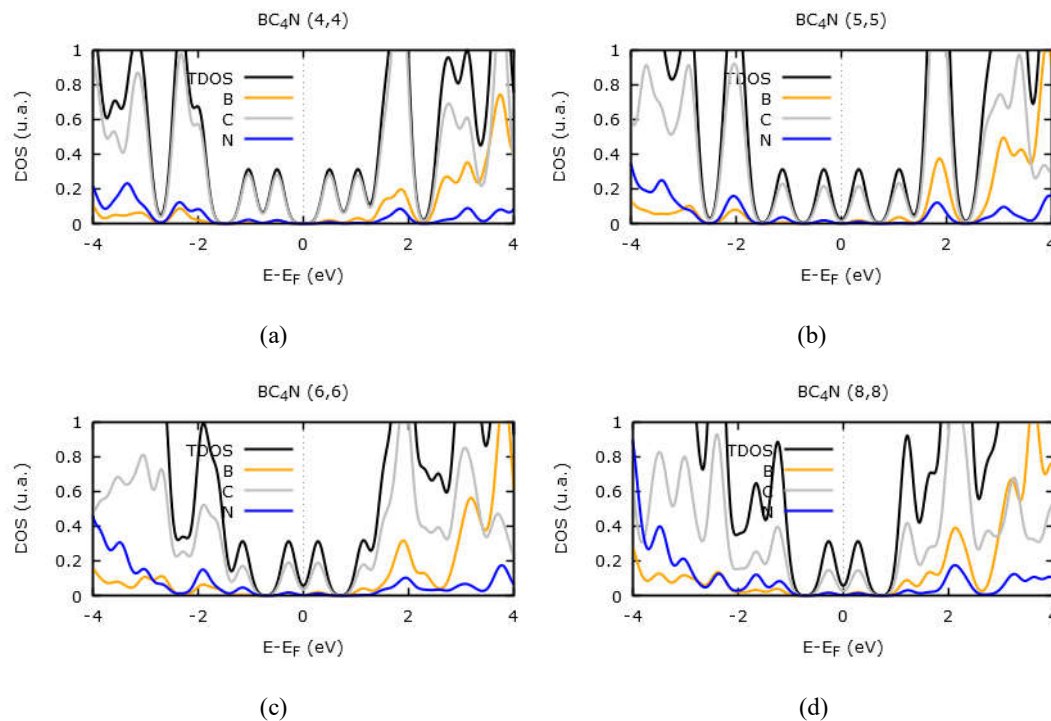


Figura 4.49 – Densidade de estados dos nanotubos BC<sub>4</sub>N (2BN4C) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As PDOS dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas. Nota-se que a presença de estados de átomos de B e N são bem menores na região do *gap* indicando que o aumento da concentração de carbono faz com que as propriedades eletrônicas sejam influenciadas primordialmente pela presença dos estados de carbono.

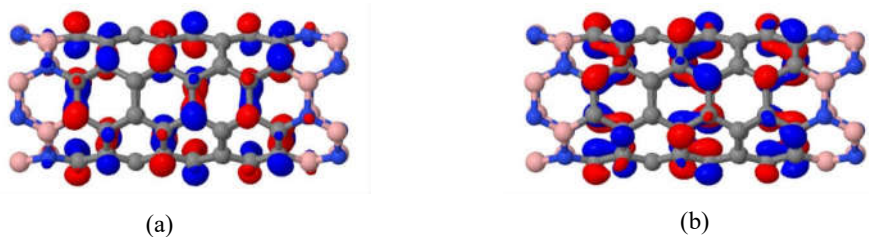


Figura 4.50 - Orbitais (a) HOCO e (b) LUCO do nanotubo BC<sub>4</sub>N (2BN4C) com quiralidade (4,4) obtidos via funcional HSE06/6-31G(d) no ponto  $\Gamma$ . Nota-se que os estados estão localizados primordialmente nos átomos de C.

Portanto os nanotubos BC<sub>4</sub>N (2BN4C) têm um comportamento mais próximos ainda dos CNTs devido a presença da maior concentração de estados de átomos de C na região do *gap*, indicando que a concentração de carbono passa a ter um valor o suficiente para que esses átomos modifiquem o formato das bandas de valência e de condução. Nota-se que o aumento

do diâmetro causa uma maior dispersão observada nas bandas de valência e condução, levando a um menor valor do *gap*. Portanto, no nanotubo armchair com estequiometria BC<sub>4</sub>N as propriedades eletrônicas dos CNTs passam a sobressair em relação às dos BNNTs

#### 4.3.6.5 Nanotubo armchair BC<sub>10</sub>N (1BN5C)

Os nanotubos BC<sub>10</sub>N (1BN5C) são os nanotubos que têm a maior concentração de carbono entre os nanotubos armchair estudados. O gráfico da Figura 4.51 mostra que o *gap* diminui de forma aproximadamente linear quando o diâmetro aumenta. As estruturas de bandas começam a tomar uma forma mais curva (Figura 4.52) indicando a influência dos átomos de C no comportamento eletrônico.

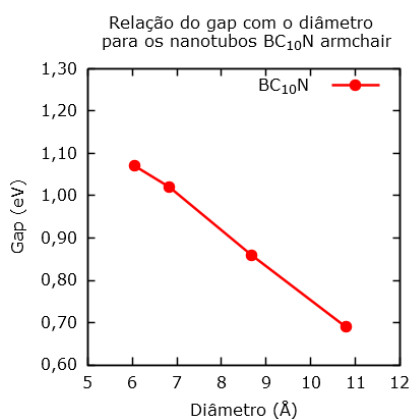


Figura 4.51 - Variação do *gap* com o diâmetro para o nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que o *gap* diminui aproximadamente de forma linear quando o diâmetro aumenta.

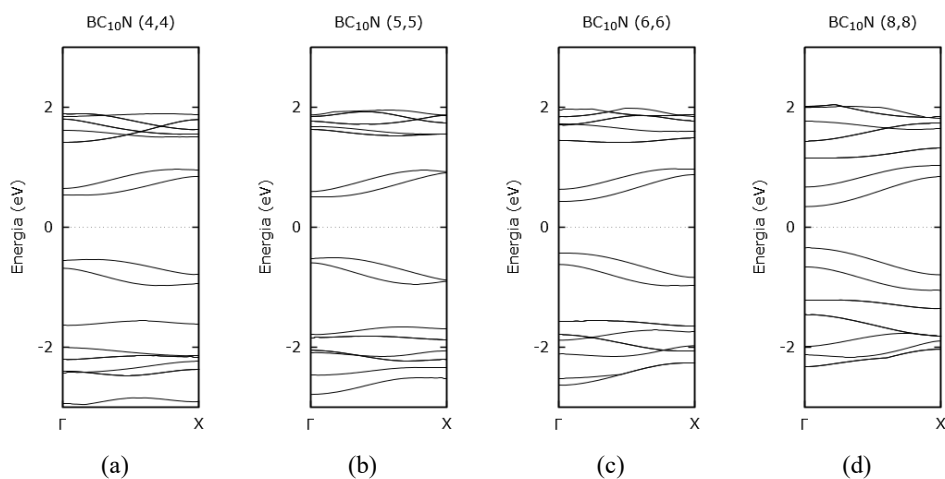


Figura 4.52 – Estrutura de bandas para o nanotubo BC<sub>10</sub>N (1BN5C) armchair obtidos via funcional HSE06/6-31G(d). Nota-se que a dispersão causada pelo aumento da concentração de átomos de carbono faz com que o menor *gap* encontrado seja o do nanotubo com quiralidade (8,8).



As DOS (Figura 4.53) mostram que a quantidade de estados de átomos de carbono na região do *gap* é muito maior que a quantidade de estados dos outros átomos. No entanto, ainda assim pode ser verificada a presença de estados de átomos de B e N.

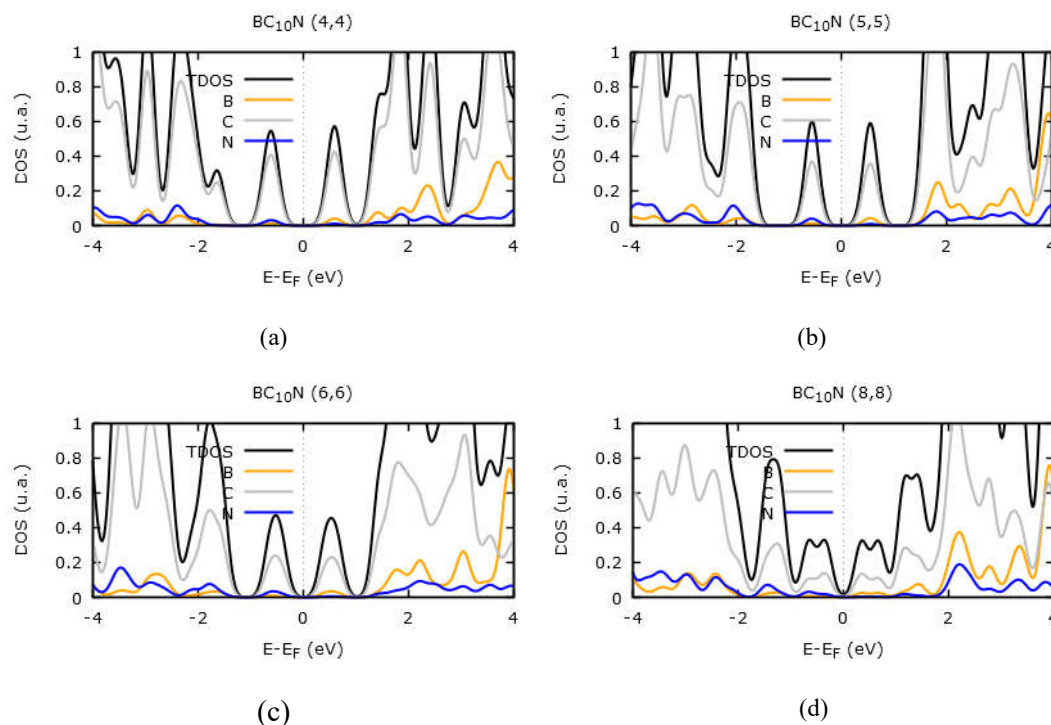


Figura 4.53 - DOS dos nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C). A densidade de estados total (TDOS) está representada pela cor preta. As PDOS dos átomos de B (amarelo), C (cinza) e N (azul) também estão representadas.

O fato de os nanotubos  $BC_{10}N$  (1BN5C) terem a maior concentração de carbono entre os nanotubos armchair estudados aumenta a densidade de estados  $\pi$  proveniente desses átomos na região do *gap* e a banda de valência e condução se tornam curvas devido a dispersão dos estados pelos átomos de carbono, aumentando a mobilidade dos portadores de cargas. Nota-se que mais uma vez, apesar das densidades de estados de átomos de B e N deslocarem a bandas, o *gap* menor é encontrado no nanotubo com quiralidade (8,8) devido a dispersão causada pelos átomos de carbono que faz com que o *gap* diminua no ponto  $\Gamma$ .

## 4.4 Conclusões

Foi mostrado que os átomos de carbono inserem estados na região do *gap* dos BNNTs modificando sua estrutura eletrônica e conferindo novas características a esses materiais.

Para nanotubos zigzag com baixa concentração de carbono, a distribuição dos estados de B e N é o que define o comportamento eletrônico da estrutura. A presença de átomos de B na banda de valência e de N na banda de condução quebra a degenerescência dos estados dos CNTs que são inseridos na região do *gap* dos BNNTs levando à bandas de valência e de condução com degenerescência simples. À medida que a concentração de átomos de C aumenta os nanotubos passam a ter características herdadas dos CNTs e a partir da estequiometria BC<sub>4</sub>N essas bandas voltam a ser duplamente degeneradas.

Sabe-se que a curvatura dos CNTs zigzag pode modificar suas características eletrônicas fazendo com que CNTs de diâmetros pequenos e previstos como semicondutores pelo modelo *zone-folding* apresentem características metálicas. Isso ocorre devido ao deslocamento da banda  $\alpha$  que faz com que a banda de condução cruze a banda de valência para nanotubos de diâmetros pequenos. Nos nanotubos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> com quiralidade zigzag também foi observado o deslocamento dessa banda quando o diâmetro diminui, sendo que essa banda se aproxima cada vez mais da região do *gap* quando a concentração de átomos de C aumenta.

Através da representação gráfica dos orbitais no ponto  $\Gamma$  pode-se notar que a banda  $\alpha$  dos B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub> possui orbitais espalhados pelos átomos de carbono do nanotubo e é simétrica em relação a rotação do tubo em torno do eixo de simetria. Também foi observado que a banda  $\alpha$  não cruza bandas as quais os orbitais estão espalhados pelos átomos de carbono. Embora essas bandas tenham características parecidas com as da banda  $\alpha$ , elas não possuem necessariamente a mesma simetria.

Portanto, dependendo das características da banda de condução, supõe-se que a banda  $\alpha$  possa cruzar essa banda tornando-se a banda de condução para nanotubos com diâmetros pequenos. De acordo com o padrão observado nos resultados a banda  $\alpha$  cruzaria a banda de condução se essa for uma banda plana e possuir orbitais bem localizados. Nos casos onde a banda mostra alguma dispersão a banda  $\alpha$  repele a banda de condução modificando seu formato. Portanto, de qualquer forma, o deslocamento da banda  $\alpha$  modifica o *gap* dos nanotubos zigzag de diâmetros pequenos. Cálculos com nanotubos de diâmetros menores que (8,0) precisariam ser feitos para verificar esse comportamento.

Para os nanotubos armchair com baixa concentração de carbono, os estados dos átomos de N abaixam a energia da banda de valência e os estados de B aumentam a energia da banda de condução causando uma abertura no *gap* em relação aos CNTs armchair que apresentam

comportamento metálico. As bandas desses nanotubos são aproximadamente retas e por isso possuem um  $m^*$  próxima de infinita. Quando a concentração de carbono aumenta, as bandas de valência e de condução começam a mostrar alguma dispersão e tornar-se curvas, mostrando que as características dos CNTs começam a prevalecer. Isso ocorre quando a estequiometria atinge  $BC_4N$ . Não foi observada nenhuma modificação na estrutura de bandas causada pela estrutura dos nanotubos, indicando que para os armchairs a estequiometria é a principal agente modificadora do *gap*.

## 4.5 Referências

- [1] A. Rubio, J. Corkill, e M. Cohen, “Theory of graphitic boron nitride nanotubes”, *Phys. Rev. B*, vol. 49, nº 7, p. 5081–5084, fev. 1994.
- [2] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, e M. L. Cohen, “Stability and Band Gap Constancy of Boron Nitride Nanotubes”, *Europhys. Lett.*, vol. 28, nº 5, p. 335–340, nov. 1994.
- [3] N. G. Chopra *et al.*, “Boron nitride nanotubes.”, *Science*, vol. 269, nº 5226, p. 966–7, ago. 1995.
- [4] C.-W. Chen, M.-H. Lee, e S. J. Clark, “Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field”, *Nanotechnology*, vol. 15, nº 12, p. 1837–1843, dez. 2004.
- [5] M. Ishigami, S. Aloni, e A. Zettl, “Properties of Boron Nitride Nanotubes.”, in *12th International conference on scanning tunneling microscopy /spectroscopy and related techniques*, 2003, p. 94.
- [6] G. Mpourmpakis e G. E. Froudakis, “Why boron nitride nanotubes are preferable to carbon nanotubes for hydrogen storage? An ab initio theoretical study”, *Catal. Today*, vol. 120, nº 3–4, p. 341–345, fev. 2007.
- [7] L. Liao *et al.*, “Multiwall boron carbonitride/carbon nanotube junction and its rectification behavior.”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, nº 31, p. 9562–3, ago. 2007.
- [8] H. Xiao, C. Zhang, K. Zhang, L. Sun, e J. Zhong, “Tunable differential conductance of single wall C/BN nanotube heterostructure.”, *J. Mol. Model.*, vol. 19, nº 8, p. 2965–9, ago. 2013.
- [9] J. Zhou, N. Li, F. Gao, Y. Zhao, L. Hou, e Z. Xu, “Vertically-aligned BCN nanotube arrays with superior performance in electrochemical capacitors.”, *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6083, jan. 2014.
- [10] J. Kaur, S. Singhal, e N. Goel, “Effect of substitutional carbon-doping in BNNTs on HF adsorption: DFT study”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 75, p. 445–454, nov. 2014.
- [11] R. C. Barbosa e R. J. Baierle, “Fluorination of BCN nanostructures: A first principles study”, *Thin Solid Films*, vol. 551, p. 136–141, jan. 2014.
- [12] R. J. Baierle, T. M. Schmidt, e A. Fazzio, “Adsorption of CO and NO molecules on carbon doped boron nitride nanotubes”, *Solid State Commun.*, vol. 142, nº 1–2, p. 49–53, abr. 2007.
- [13] X. Blase, J. C. Charlier, A. De Vita, e R. Car, “Structural and electronic properties of composite  $B_x C_y N_z$  nanotubes and heterojunctions”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 68, nº 3, p. 293–300, mar. 1999.
- [14] M. Mazzoni, R. Nunes, S. Azevedo, e H. Chacham, “Electronic structure and energetics of  $B_x C_y N_z$  layered structures”, *Phys. Rev. B*, vol. 73, nº 7, p. 73108, fev. 2006.
- [15] J. Heyd e G. E. Scuseria, “Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, nº 3, p. 1187, 2004.

- [16] A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, e M. J. Frisch, "Efficient evaluation of short-range Hartree-Fock exchange in large molecules and periodic systems", *J. Chem. Phys.*, vol. 125, n° 10, 2006.
- [17] G. M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09, Revision A. 1; Gaussian*. 2009, p. 2009–2009.
- [18] T. Williams e C. Kelley, "Gnuplot 5.0: an interactive plotting program", ... *Doc. Http//Sourceforge.Net/Projects/Gnuplot*, 2010.
- [19] T. Lu e F. Chen, "Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer", *J. Comput. Chem.*, vol. 33, n° 5, p. 580–592, fev. 2012.
- [20] V. V. Belavin, L. G. Bulusheva, e a. V. Okotrub, "Modifications to the electronic structure of carbon nanotubes with symmetric and random vacancies", *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 96, n° 3, p. 239–246, 2004.
- [21] The Jmol Team, "Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.", *jmol.sourceforge.net*. 2007.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, e R. Saito, "C60-related tubules", *Solid State Commun.*, vol. 84, n° 1–2, p. 201–205, out. 1992.
- [23] N. Hamada, S. Sawada, e A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, n° 10, p. 1579–1581, mar. 1992.
- [24] X. Blase, L. X. Benedict, E. L. Shirley, e S. G. Louie, "Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, n° 12, p. 1878–1881, 1994.
- [25] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung, e C. M. Lieber, "Energy Gaps in 'Metallic' Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science (80- )*, vol. 292, n° 5517, p. 702–705, abr. 2001.
- [26] Y. Matsuda, J. Tahir-Kheli, e W. a. Goddard, "Definitive Band Gaps for Single-Wall Carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 19, p. 2946–2950, 2010.
- [27] M. F. Budyka, T. S. Zyubina, A. G. Ryabenko, S. H. Lin, e A. M. Mebel, "Bond lengths and diameters of armchair single wall carbon nanotubes", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 407, n° 4–6, p. 266–271, 2005.
- [28] S. Motavas, A. Ivanov, e A. Nojeh, "The curvature of the nanotube sidewall and its effect on the electronic and optical properties of zigzag nanotubes", *Comput. Theor. Chem.*, vol. 1020, p. 32–37, 2013.
- [29] H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, e Q. Zhu, "First-principles study of small-radius single-walled BN nanotubes", *Phys. Rev. B*, vol. 68, n° 3, p. 35427, 2003.
- [30] L. Wirtz, A. Marini, e A. Rubio, "Excitons in boron nitride nanotubes: Dimensionality effects", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, n° 12, p. 1–4, 2006.
- [31] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. 2005.
- [32] K. Razi Naqvi, "On the non-crossing rule for potential energy surfaces of polyatomic molecules", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 15, n° 4, p. 634–636, set. 1972.

## 5 EFEITOS DA ADSORÇÃO DE HF NAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS NANOTUBOS $B_xC_yN_z$

### 5.1 Introdução

O fluoreto de hidrogênio é um gás tóxico liberado em muitos processos industriais que envolvem a combustão de produtos contendo flúor. A exposição a este gás pode causar vários efeitos adversos ao ser humano. Além disso, por ser solúvel em água, o HF pode contaminar as águas das chuvas causando grandes estragos ambientais e danos em estruturas de metais, prédios e monumentos [1]. Portanto, o estudo de materiais que possam retirar ou detectar a presença de HF no ambiente é necessário.

É conhecido que a dopagem por H e F substituindo os átomos de B afeta a condução por buracos [2], [3]. Portanto, a adsorção de HF nos BNNTs altera suas propriedades eletrônicas, o que sugere a possibilidade do seu uso como sensor. No entanto, a praticidade esbarra no fato de que os BNNTs têm o *gap* grande, típico de isolantes. Os resultados dos capítulos anteriores mostraram que é possível controlar o valor do *gap* usando estruturas híbridas formadas por CNTs e BNNTs. Por isso, presume-se que seja possível ajustar as propriedades desses nanotubos alterando sua estequiometria de forma que possam ser usados como sensores, assim como sugerido por Kaur [1]. Com isso em mente, um estudo das modificações eletrônicas causadas pela adsorção de HF em nanotubos  $B_xC_yN_z$  foi feito nesse capítulo.

Foram testadas diversas possibilidades de adsorção e selecionado os casos onde a adsorção fosse mais provável de acontecer. A partir de um estudo das distorções causadas nas estruturas dos nanotubos e das modificações nas propriedades eletrônicas foi possível relacioná-las de modo que fosse possível explicar onde a adsorção da molécula de HF causa um aumento ou uma diminuição no valor do *gap* do nanotubo.

### 5.2 Métodos Computacionais

Foram utilizados nanotubos armchair com quiralidade (6,6) e zigzag com quiralidade (12,0), ambos com estequiometria  $BC_4N$ , como estruturas para o estudo da adsorção. Os nanotubos escolhidos tem diâmetros relativamente grandes. Nessa tese foi mostrado que a curvatura causa modificações na estrutura eletrônica dos nanotubos, por isso, optou-se nesse capítulo por usar nanotubos com diâmetros maiores para que fosse possível identificar o papel

da adsorção na modificação do *gap* sem a influência da curvatura. Ainda baseado nos estudos anteriores, a estequiometria  $BC_4N$  foi escolhida por ter uma concentração de carbono suficiente para aumentar a condutividade do material.

Primeiro foram testadas a adsorção em CNTs e BNNTs puros, de maneira que pudessem ser comparadas as energias de adsorção entre eles e prever em quais regiões dos nanotubos híbridos ocorre a adsorção de HF. Para isso, diversas possibilidades de adsorção foram testadas de forma que a adsorção pudesse ser associativa (Figura 5.1) ou dissociativa (Figura 5.2).

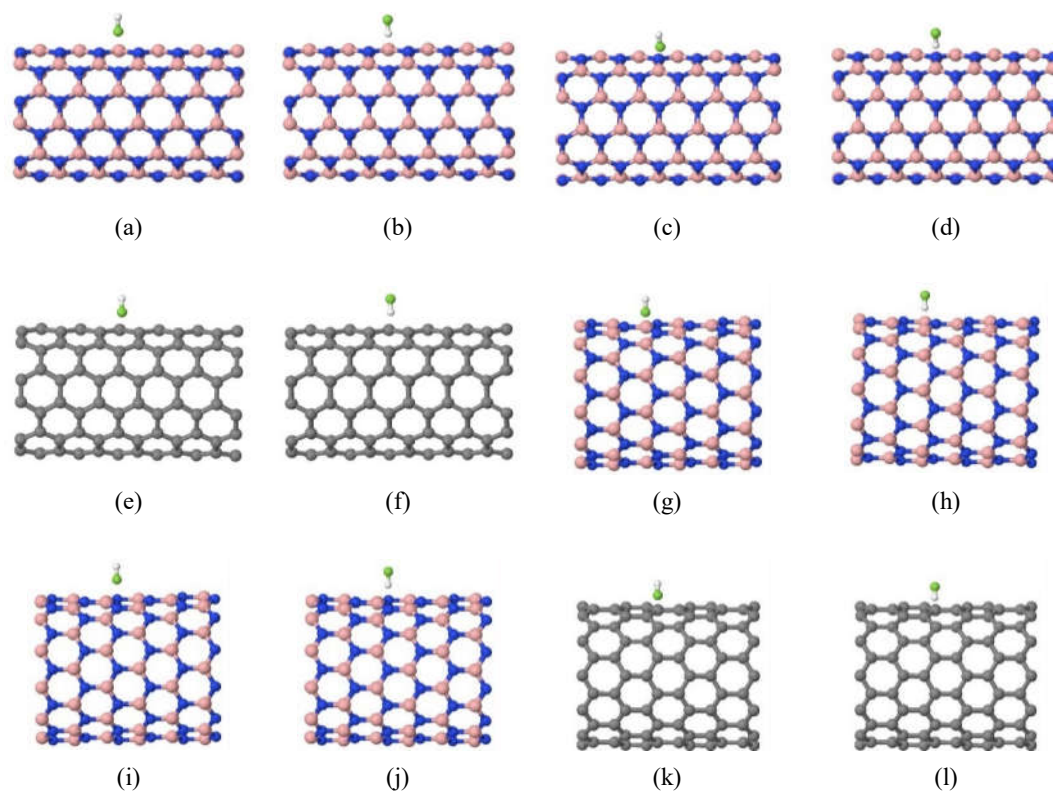


Figura 5.1 – Estruturas dos nanotubos de carbono e BN onde foram testadas a adsorção do gás HF de forma associativa. A adsorção foi testada com as possíveis ligações (a) B-F, (b) B-H, (c) N-F, (d) N-H, (e) C-F e (f) C-H, nos nanotubos armchair e (g) B-F, (h) B-H, (i) N-F, (j) N-H, (k) C-F e (l) C-H nos nanotubos zigzag. As imagens foram geradas através do software Jmol 14.4.4 [19].

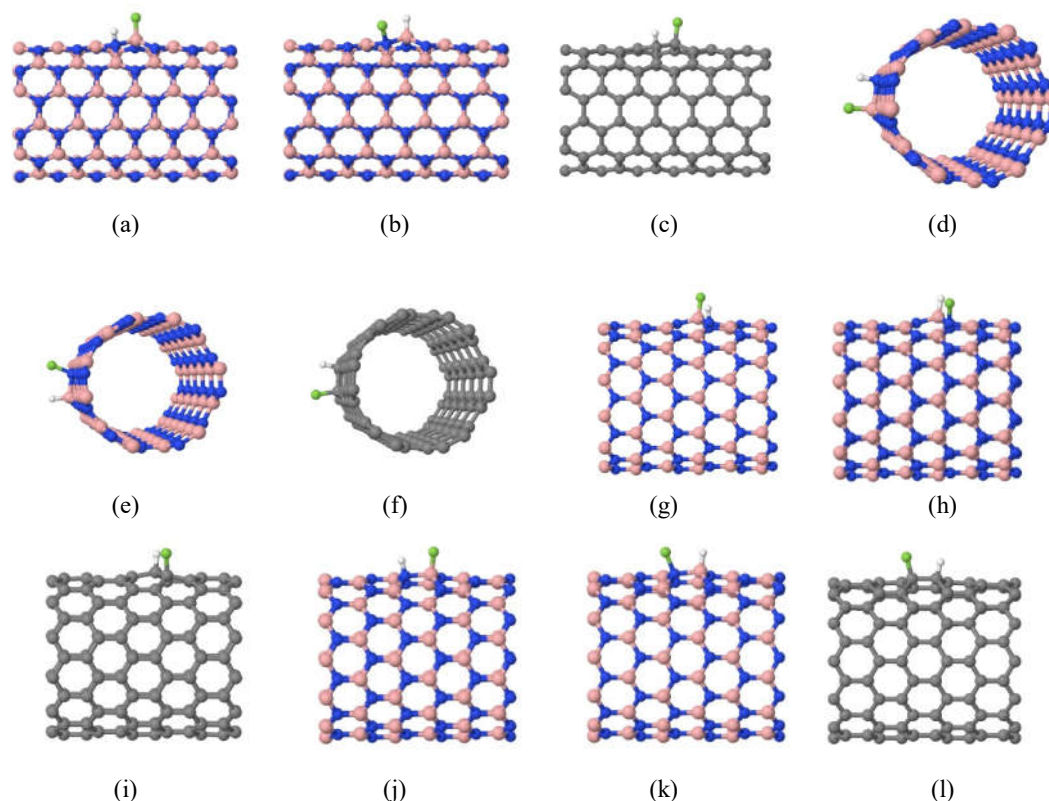


Figura 5.2 – Estruturas dos nanotubos de carbono e BN onde foram testadas a adsorção do gás HF de forma dissociativa. Foram testados modelos de forma que pudessem ser formadas ligações (a) B-F e N-H (b) B-H e N-F (c) C-F e C-H diagonais ao eixo nos nanotubos armchair e (d) B-F e N-H (e) B-H e N-F (f) C-F e C-H perpendiculares ao eixo nos nanotubos armchair. Também foram testadas a adsorção que pudesse formar ligações (g) B-F e N-H (h) B-H e N-F (i) C-F e C-H diagonais ao eixo nos nanotubos zigzag e (j) B-F e N-H (k) B-H e N-F (l) C-F e C-H paralelas ao eixo nos nanotubos zigzag. As imagens foram geradas através do software Jmol 14.4.4 [19].

As geometrias foram otimizadas através de um método baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) usando condições periódicas de contorno no software Gaussian 09 [4]. As células unitárias escolhidas são grandes o suficiente para que as moléculas de HF não interajam entre elas ao mesmo tempo que as propriedades eletrônicas dos nanotubos, que são consequência de sua periodicidade, possam ser previstas. Foi usado o funcional Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [5] e funções de base 6-31G. Esse nível de teoria fornece resultados satisfatórios com um razoável custo computacional. Foram usados 35 pontos k para a primeira zona de Brillouin. Como critério de convergência foram usados a força máxima, com limiar de  $4,5 \times 10^{-4}$  Hartrees/Bohr e a força RMS com valor de  $3,00 \times 10^{-4}$  Hartrees/Bohr, o deslocamento máximo com limiar de  $1,8 \times 10^{-3}$  Bohr e o deslocamento RMS com limiar de  $1,2 \times 10^{-3}$  Bohr. O critério de convergência SCF usado foi de  $1,0 \times 10^{-8}$  Hartrees.

Através das energias de adsorção obtidas para os CNTs e BNNTs, foram escolhidos os casos onde a adsorção é mais provável e o mesmo método foi aplicado na otimização da geometria e no cálculo da energia de adsorção dos nanotubos híbridos. As propriedades eletrônicas foram então calculadas através da função de onda obtida. As densidades de estados projetadas foram obtidas usando um *script* em Python para separar e montar os fragmentos que foram usados no *software* Multiwfn 3.3.7 [6] para gerar a densidade de estados no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin. Utilizou-se o valor de 0,2 eV para a largura à meia altura (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) e convolução através de gaussianas. Os *scripts* utilizados foram escritos pelo próprio autor e se encontram em anexo a essa tese.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Adsorção da molécula de HF em CNTs e BNNTs

Em todos os casos onde a adsorção associativa foi testada com a molécula de HF na posição vertical (Figura 5.1) não houve a formação de ligações químicas entre os átomos da molécula de HF e o nanotubo. Para os casos da Figura 5.2, foram formadas ligações para todas as possibilidades testadas e suas energias de adsorção foram calculadas através da Equação

$$E_{ads} = E_{(NT+HF)} - E_{NT} - E_{HF} \quad (5.1)$$

onde  $E_{(NT+HF)}$  é a energia do nanotubo após a adsorção,  $E_{NT}$  é a energia total do nanotubo original e  $E_{HF}$  é a energia total da molécula de HF. As energias de adsorção obtidas estão listadas na Tabela 5.1 onde é indicado a orientação da molécula de HF em relação ao eixo do nanotubo, a ligação sobre a qual ocorre a adsorção e as ligações formadas após a adsorção de acordo com a representações na Figura 5.2.



Tabela 5.1– Energia de adsorção da molécula de HF nos CNTs e BNNTs com quiralidade (6,6) e (12,0) dada em eV. É indicado na tabela a o tipo do nanotubo, a orientação, a ligação sobre a qual a molécula de HF foi adsorvida e as ligações formadas após a adsorção de acordo com as representações na Figura 5.2.

Nanotubo	Orientação	Ligação	Ligações formadas	Quiralidade	$E_{ads}$ (eV)
CNT	Diagonal	C-C	C-F, C-H	(6,6)	0,895
CNT	Perpendicular	C-C	C-F, C-H	(6,6)	1,231
BNNT	Diagonal	B-N	B-F, N-H	(6,6)	-0,662
BNNT	Diagonal	B-N	B-H, N-F	(6,6)	3,870
BNNT	Perpendicular	B-N	B-F, N-H	(6,6)	-0,677
BNNT	Perpendicular	B-N	B-H, N-F	(6,6)	3,986
CNT	Diagonal	C-C	C-F, C-H	(12,0)	1,286
CNT	Paralelo	C-C	C-F, C-H	(12,0)	0,894
BNNT	Diagonal	B-N	B-F, N-H	(12,0)	-0,472
BNNT	Diagonal	B-N	B-H, N-F	(12,0)	4,109
BNNT	Paralelo	B-N	B-F, N-H	(12,0)	-0,620
BNNT	Paralelo	B-N	B-H, N-F	(12,0)	3,905

Os resultados obtidos mostram que a adsorção ocorreu nos BNNTs formando ligações B-F e N-H, tanto para o nanotubo com quiralidade (6,6) quanto para o nanotubo com quiralidade (12,0) independente da orientação.

A partir desse resultado foram construídos os modelos usados para estudar a adsorção de HF nas estruturas híbridas e a modificação nas propriedades eletrônicas causadas pela adsorção.

### 5.3.2 Adsorção de HF nos nanotubos $B_xC_yN_z$

Os resultados até aqui, mostram que a adsorção da molécula de HF deve ocorrer preferencialmente na região de BN do nanotubo  $B_xC_yN_z$ . Porém, a junção de CNTs e BNNTs cria ligações B-C e C-N na região onde essas junções são unidas (Figura 5.3). Portanto, é necessário também testar a energia de adsorção sobre essas ligações. Para os nanotubos armchair essas ligações são diagonais ao eixo de simetria e para os zigzag elas são paralelas ao eixo como mostrado na Figura 5.3.

As energias de adsorção para os casos onde a molécula de HF é adsorvida na região de interface são mostradas na Tabela 5.2 junto com a energia de adsorção na região de BN dos nanotubos  $B_xC_yN_z$ . De acordo com os resultados obtidos, a adsorção ocorre na região de BN quando são formadas ligações B-F e N-H, como foi previsto anteriormente nos BNNTs. A adsorção também acontece quando a adsorção ocorre na região de interface sobre a ligações B-C formando ligações B-F e C-H. A partir daqui, para se referir ao sistema formado pelo

nanotubo mais a molécula adsorvida, será usado as ligações que são formadas após a adsorção entre parênteses. Por exemplo, o nanotubo BC<sub>4</sub>N (B-F, C-H) se refere ao nanotubo de estequiometria BC<sub>4</sub>N onde a adsorção da molécula de HF formou as ligações B-F e C-H.

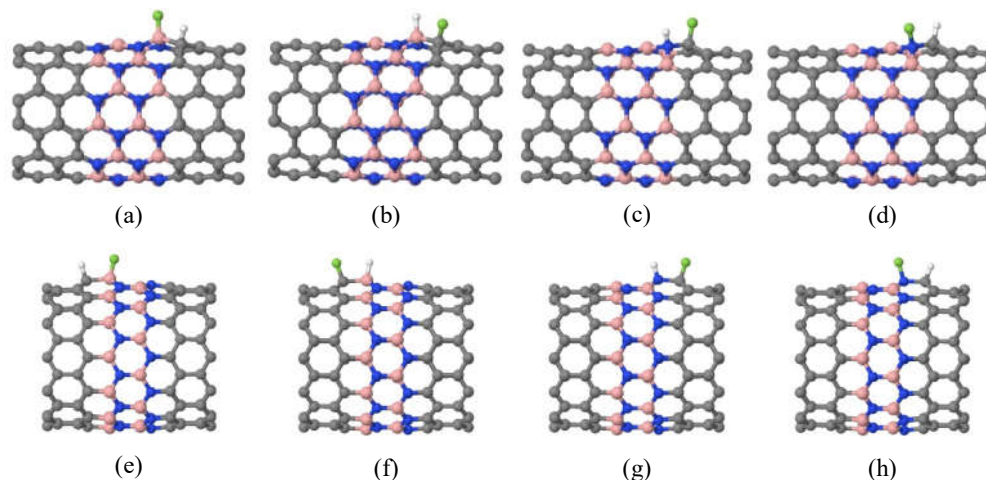


Figura 5.3 – Estruturas otimizadas para a adsorção de HF na região de interface sobre a ligação B-C formando ligações (a) B-F e C-H e (b) B-H e C-F e sobre a ligação C-N formando ligações (c) N-H e C-F e (d) N-F e C-H nos nanotubos armchair. Também estão representadas as estruturas otimizadas da adsorção de HF sobre a ligação B-C formando ligações (e) B-F e C-H e (f) B-H e C-F e sobre a ligação C-N formando ligações (g) N-H e C-F e (h) N-F e C-H nos nanotubos zigzag. As imagens foram geradas através do software Jmol 14.4.4 [19].

Tabela 5.2 – Energia de adsorção em eV na região de BN e na região da junção sobre as ligações B-C e C-N para os nanotubos com quiralidade (6,6) e (12,0). Também são indicados na tabela a orientação, a ligação sobre a qual a molécula de HF foi adsorvida e as ligações que são formadas.

Nanotubo	Orientação	Ligação	Ligações formadas	Quiralidade	E <sub>ads</sub> (eV)
BC <sub>4</sub> N	Diagonal	B-C	B-H, C-F	(6,6)	1,43
BC <sub>4</sub> N	Diagonal	B-C	B-F, C-H	(6,6)	-1,01
BC <sub>4</sub> N	Diagonal	C-N	C-H, N-F	(6,6)	0,18
BC <sub>4</sub> N	Diagonal	C-N	C-F, N-H	(6,6)	1,58
BC <sub>4</sub> N	Diagonal	B-N	B-F, N-H	(6,6)	-0,63
BC <sub>4</sub> N	Perpendicular	B-N	B-F, N-H	(6,6)	-0,69
BC <sub>4</sub> N	Paralelo	B-C	B-H, C-F	(12,0)	0,66
BC <sub>4</sub> N	Paralelo	B-C	B-F, C-H	(12,0)	-1,72
BC <sub>4</sub> N	Paralelo	C-N	C-H, N-F	(12,0)	0,52
BC <sub>4</sub> N	Paralelo	C-N	C-F, N-H	(12,0)	1,28
BC <sub>4</sub> N	Diagonal	B-N	B-F, N-H	(12,0)	-0,19
BC <sub>4</sub> N	Paralelo	B-N	B-F, N-H	(12,0)	-1,33

Os resultados mostraram que a adsorção da molécula de HF na região de BN formando ligações B-F e N-H e na região da interface formando ligações B-F e C-H são energeticamente favoráveis. Portanto, o estudo das propriedades eletrônicas focará nessas possibilidades.

### 5.3.3 Modificação do *gap* através da adsorção de HF

A adsorção da molécula de HF causa modificações na estrutura eletrônica, como pode ser observado na Tabela 5.3 que mostra os *gaps* antes e depois da adsorção para os casos onde a adsorção é mais provável. Os resultados mostram que a alteração do valor do *gap* depende do local, orientação e de quais ligações são formadas após a adsorção.

Tabela 5.3 – Valores do *gap* dado em eV antes e após a adsorção da molécula de HF. É indicado na tabela o tipo do nanotubo, a orientação, a ligação sobre a qual a molécula de HF foi adsorvida e as ligações formadas após a adsorção.

Nanotubo	Orientação	Ligação	Ligações formadas	Quiralidade	Gap (eV)
BC <sub>4</sub> N	-	-	-	(6,6)	0,54
BC <sub>4</sub> N (B-F, C-H)	Diagonal	B-C	B-F, C-H	(6,6)	0,89
BC <sub>4</sub> N (B-F, N-H)	Diagonal	B-N	B-F, N-H	(6,6)	0,54
BC <sub>4</sub> N (B-F, N-H)	Perpendicular	B-N	B-F, N-H	(6,6)	0,59
BC <sub>4</sub> N	-	-	-	(12,0)	0,78
BC <sub>4</sub> N (B-F, C-H)	Paralelo	B-C	B-F, C-H	(12,0)	0,82
BC <sub>4</sub> N (B-F, N-H)	Diagonal	B-N	B-F, N-H	(12,0)	0,42
BC <sub>4</sub> N (B-F, N-H)	Paralelo	B-N	B-F, N-H	(12,0)	0,88

Uma análise da densidade de estados (Figura 5.4) mostra que a molécula de HF não introduz estados na região próxima do *gap*. Portanto, as modificações nas propriedades eletrônicas são devido à distorção causada na estrutura após a molécula ser adsorvida e não por novos estados introduzidos na região do *gap*. A ligação sobre a qual a molécula de HF foi adsorvida é alongada causando distorções próximas dessa região.

Nessa tese foi mostrado que o topo da banda de valência é composto por orbitais ligantes  $\pi_{BC}$  localizados nas ligações B-C e a base da banda de condução por orbitais antiligantes  $\pi_{CN}^*$  localizados nas ligações C-N. A distorção causada pela adsorção pode causar modificações no comprimento das ligações B-C e C-N, influenciando assim a largura do *gap*. Nesta seção serão analisados a distorção causada nas estruturas onde a adsorção acontece (a energia de adsorção é negativa). A Tabela 5.4 e a Tabela 5.5 mostram os comprimentos de ligação após a adsorção na região BN. O comprimento B-N do nanotubo é distorcido em relação ao valor original de 1,45 Å encontrado nos nanotubos antes da adsorção. A maior distorção foi observada no nanotubo BC<sub>4</sub>N (B-F, N-H) com quiralidade (6,6), na ligação B-N que é perpendicular ao eixo de simetria do nanotubo. A menor distorção foi observada no nanotubos BC<sub>4</sub>N (B-F, N-H) com quiralidade (12,0) sobre a ligação paralela ao eixo. É interessante notar que a maior variação ocorreu na ligação perpendicular ao eixo de simetria dos nanotubos armchair, assim como a maior variação causada pela curvatura do nanotubo no Capítulo 3. Da mesma forma, a menor variação ocorreu na ligação paralela ao eixo dos nanotubos zigzag.

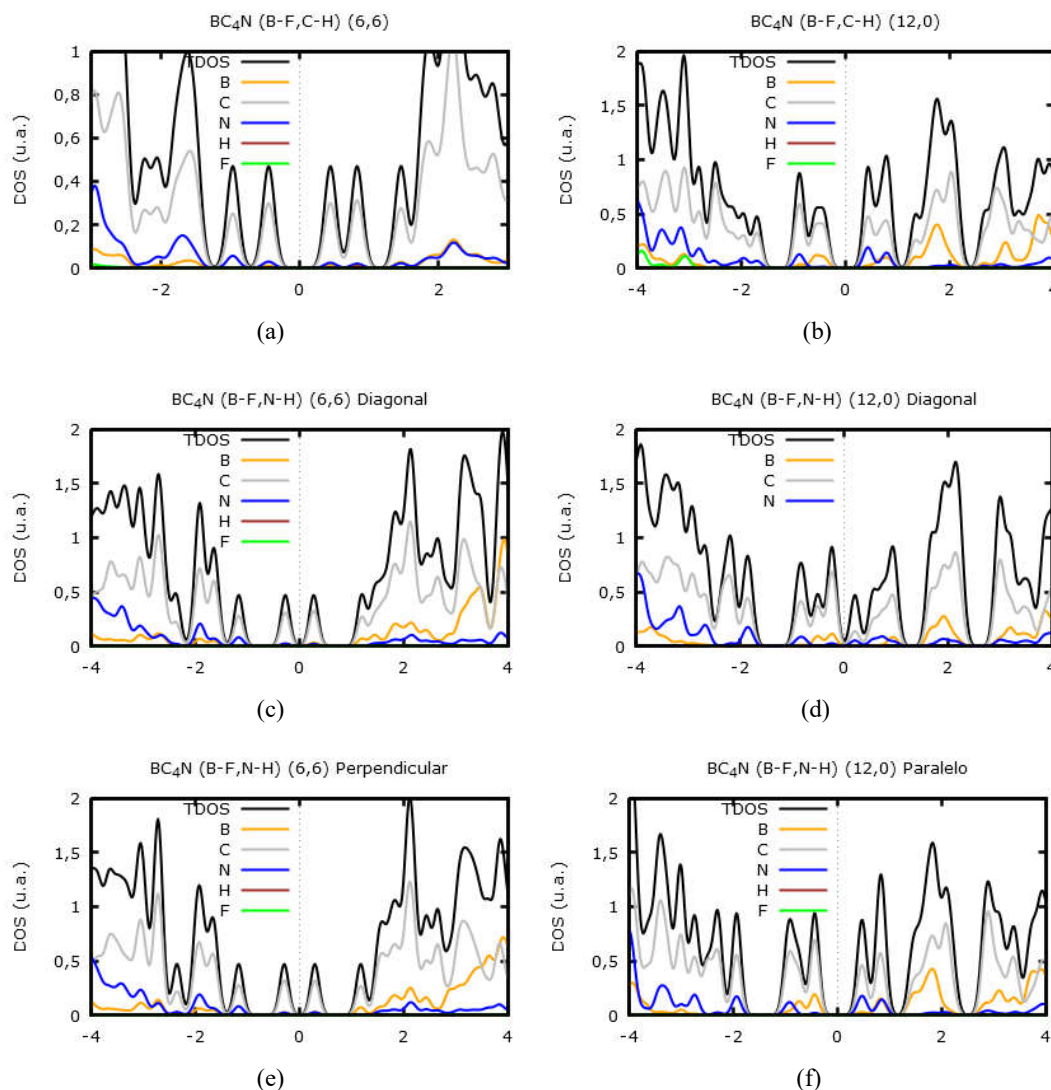


Figura 5.4 – Densidade de estados dos nanotubos BC<sub>4</sub>N quando a adsorção de HF ocorre (a) e (b) sobre a ligação B-C, (c) e (d) sobre a ligação B-N diagonal ao eixo de simetria e (e) e (f) sobre a ligação B-N perpendicular ao eixo de simetria no caso do nanotubo com quiralidade (6,6) e paralelo ao eixo de simetria no caso do nanotubo com quiralidade (12,0). Os gráficos foram gerados através do software Gnuplot 4.4 [20].

A dissociação da molécula de HF é indicada pela distância entre os átomos de H e de F após a adsorção, que passa de valor do comprimento de ligação H-F de 0,89 Å para valores acima de 2,00 Å. O comprimento da ligação covalente teórico de uma ligação N-H é de 1,01 Å. Após a adsorção foi observado um comprimento de 1,03 Å para essa ligação, o que indica que foi formado uma ligação química entre esses átomos. Para a ligação B-F, o comprimento teórico é de 1,36 Å e os comprimentos dessa ligação após a adsorção foi de 1,45 Å.

Tabela 5.4 – Comprimento de ligação após a adsorção da molécula de HF na região de BN do nanotubo BC<sub>4</sub>N (B-F, N-H) sobre a ligação B-N diagonal. Todos os valores são dados em Å.

Nanotubo	Ligação	Quiralidade	Comprimento de ligação (Å)
BC <sub>4</sub> N	B-N	(6,6)	1,63
BC <sub>4</sub> N	B-F	(6,6)	1,45
BC <sub>4</sub> N	N-H	(6,6)	1,03
BC <sub>4</sub> N	H-F	(6,6)	2,15
BC <sub>4</sub> N	B-N	(12,0)	1,68
BC <sub>4</sub> N	B-F	(12,0)	1,45
BC <sub>4</sub> N	N-H	(12,0)	1,04
BC <sub>4</sub> N	H-F	(12,0)	2,05

Tabela 5.5 – Comprimento de ligação após a adsorção da molécula de HF na região de BN do nanotubo BC<sub>4</sub>N (B-F, N-H) sobre a ligação B-N perpendicular para o nanotubo com quiralidade (6,6) e paralelo para o nanotubo com quiralidade (12,0). Todos os valores são dados em Å.

Nanotubo	Ligação	Quiralidade	Comprimento de ligação (Å)
BC <sub>4</sub> N	B-N	(6,6)	1,72
BC <sub>4</sub> N	B-F	(6,6)	1,45
BC <sub>4</sub> N	N-H	(6,6)	1,03
BC <sub>4</sub> N	H-F	(6,6)	2,00
BC <sub>4</sub> N	B-N	(12,0)	1,58
BC <sub>4</sub> N	B-F	(12,0)	1,44
BC <sub>4</sub> N	N-H	(12,0)	1,03
BC <sub>4</sub> N	H-F	(12,0)	2,20

Na adsorção que ocorre sobre a ligação B-C também foi observada uma distorção e o comprimento B-C variou de 1,52 Å para 1,63 Å (Tabela 5.6). Mais uma vez foi observada a dissociação da molécula de HF onde o átomo de H ficou a 2,35 Å de distância do átomo de F. A ligação B-F após a adsorção é de 1,45 Å como nos casos anteriores. A ligação C-H obtida após a adsorção foi de 1,11 Å, o que indica um caráter  $sp^3$  do átomo de carbono.

Tabela 5.6 – Comprimentos de ligação após a adsorção da molécula de HF na região de interface do nanotubo BC<sub>4</sub>N (B-F, C-H) sobre a ligação B-C. Todos os valores são dados em Å.

Nanotubo	Ligação	Quiralidade	Comprimento de ligação (Å)
BC <sub>4</sub> N	B-C	(6,6)	1,63
BC <sub>4</sub> N	B-F	(6,6)	1,45
BC <sub>4</sub> N	C-H	(6,6)	1,11
BC <sub>4</sub> N	H-F	(6,6)	2,35
BC <sub>4</sub> N	B-C	(12,0)	1,63
BC <sub>4</sub> N	B-F	(12,0)	1,46
BC <sub>4</sub> N	C-H	(12,0)	1,11
BC <sub>4</sub> N	H-F	(12,0)	2,36

Essas distorções causadas na estrutura pela adsorção de HF causam modificações nas propriedades eletrônicas do nanotubo. A maior alteração observada no valor do *gap* foi quando a adsorção acontece sobre a ligação B-N com orientação diagonal em relação ao eixo de simetria

do nanotubo (12,0). O resultado mostra que a adsorção da molécula de HF diminui o valor do *gap* de 0,78 eV para 0,42 eV e por consequência aumenta a condutividade do material. O alongamento da ligação B-N diagonal de 1,45 Å para 1,68 Å causa uma distorção que tem influência na ligação C-N paralela ao eixo que também é alongada de 1,38 Å para 1,46 Å. Esse alongamento faz com que os orbitais que formam a ligação C-N se sobreponha menos, o que diminui a energia da base da banda de condução devido ao seu caráter antiligante dos orbitais  $\pi_{CN}^*$  levando a uma diminuição do *gap* (Figura 5.5(a)).

As outras adsorções prováveis para o nanotubo com quiralidade (12,0) aumentaram o valor do *gap* do nanotubo (12,0). Quando a adsorção ocorre sobre a ligação B-N paralela ao eixo o *gap* aumentou de 0,78 eV para 0,88 eV e a distorção causada aumentou a ligação B-N de 1,45 Å para 1,58 Å. Essa distorção causa uma leve diminuição da ligação B-C de 1,51 Å para 1,50 Å, o que faz com que a energia do topo banda de valência diminua ligeiramente devido ao caráter ligante dos orbitais  $\pi_{BC}$  localizados sobre a ligação B-C (Figura 5.5(b)). Também foi observado que a ligação C-N diminui de 1,38 Å para 1,37 Å e devido ao caráter antiligante dos orbitais  $\pi_{CN}^*$  da base da banda de condução, a sua energia aumenta. Portanto, a diminuição de energia do topo da banda de valência e o aumento da energia da base da banda de condução levam a um aumento do *gap*.

Ainda para os nanotubos com quiralidade (12,0), a adsorção sobre a ligação B-C provocou um ligeiro aumento do *gap* de 0,78 eV para 0,82 eV. A ligação B-C aumentou de 1,52 Å para 1,63 Å. No entanto, uma análise dos orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  mostrou que o orbital  $\pi_{BC}$  não possui componente na ligação B-C onde ocorreu a adsorção (Figura 5.5(d)). Por isso, o alongamento da ligação  $\pi_{BC}$  nesse caso teve pouca influência no valor do *gap* que se manteve aproximadamente constante.

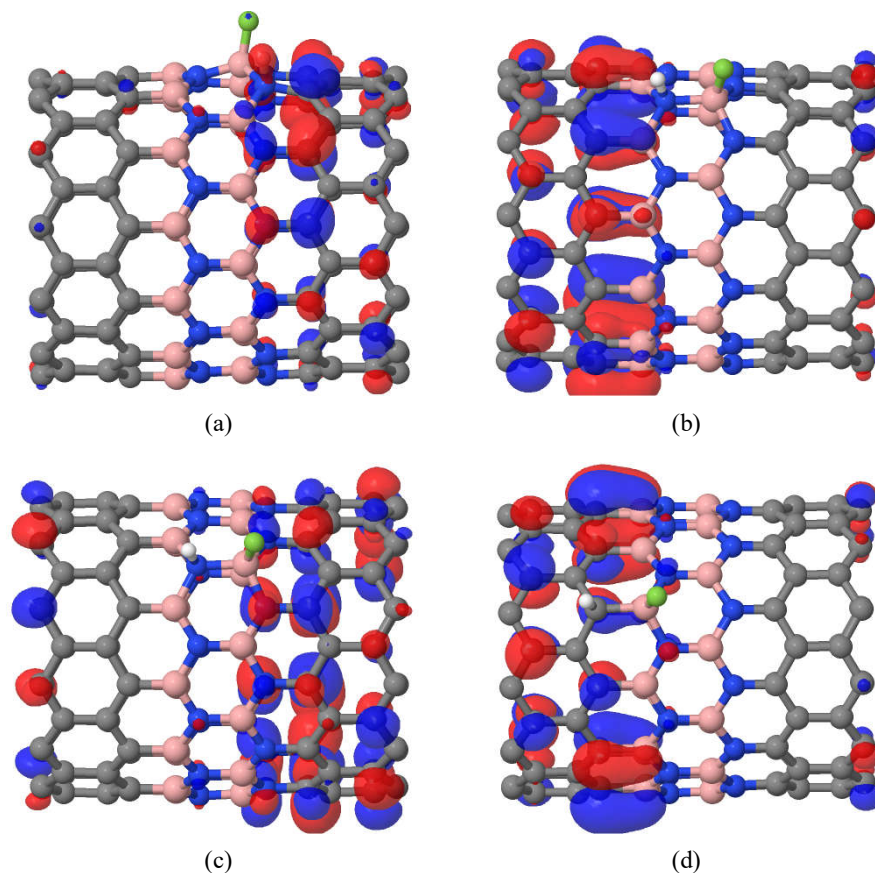


Figura 5.5 – Orbitais no ponto  $\Gamma$  para a (a) ligação  $\pi_{CN}^*$  quando a adsorção ocorre sobre a ligação B-N diagonal ao eixo, ligações (b)  $\pi_{BC}$  e (c)  $\pi_{CN}^*$  quando a adsorção acontece sobre a ligação B-N paralela ao eixo e a ligação (d)  $\pi_{BC}$  quando a adsorção é sobre a ligação B-C. As imagens foram geradas através do software Jmol 14.4.4 [19].

Para o nanotubo com quiralidade (6,6) a única alteração significativa foi o aumento do *gap* de 0,54 eV para 0,89 eV quando a adsorção acontece sobre a ligação B-C. Nesse caso, a distorção causa uma diminuição do comprimento da ligação C-N que diminuiu de 1,41 Å para 1,37 Å causando um aumento no valor do *gap* devido ao caráter antiligante dos orbitais  $\pi_{CN}^*$  da banda de condução. Apesar do comprimento da ligação B-C aumentar, o orbital  $\pi_{BC}$  não possui componente sobre essa ligação e por isso o *gap* aumenta. Nos outros casos, uma análise dos orbitais cristalinos no ponto  $\Gamma$  mostrou que nem os orbitais  $\pi_{BC}$  nem o orbital  $\pi_{CN}^*$  possuem componentes sobre as ligações próximas de onde ocorreu a adsorção. Por isso a adsorção não causa modificações relevantes no valor do *gap* nesses nanotubos.

## 5.4 Conclusão

Os resultados desse capítulo mostraram que é possível usar nanotubos  $B_xC_yN_z$  como superfícies de adsorção de moléculas de HF e que as propriedades eletrônicas do nanotubo mudam quando a molécula é adsorvida, o que permite que a estrutura seja usada como sensor.

Diversas possibilidades de adsorção foram testadas e os resultados mostraram a adsorção ocorre sobre a ligação B-N formando ligações B-F e N-H ou sobre a ligação B-C formando ligações B-F e C-H.

Os resultados mostraram que a modificação nas propriedades eletrônicas são consequências da distorção causada na estrutura depois da adsorção. Mais especificamente a distorções causadas nas ligações B-C e C-N. Devido ao caráter ligante dos orbitais  $\pi_{BC}$  e antiligante dos orbitais  $\pi_{CN}^*$  a distorção causa modificações no *gap* pois esses são os orbitais de fronteira HOCO e LUCO. Portanto, o alongamento da ligação B-C faz com que a o topo da banda de valência aumente de energia, enquanto que a diminuição do comprimento de ligação B-C faz com que o topo da banda de valência diminua de energia. Já no caso das ligações C-N, um alongamento da ligação leva a uma diminuição da energia da base da banda de condução, enquanto que uma diminuição no comprimento da ligação leva um aumento de energia da base da banda condução. Portanto, as modificações do comprimento das ligações B-C e C-N estão diretamente ligadas ao valor do *gap*.

## 5.5 Referências

- [1] J. Kaur, S. Singhal, e N. Goel, “Effect of substitutional carbon-doping in BNNTs on HF adsorption: DFT study”, *Superlattices Microstruct.*, vol. 75, p. 445–454, nov. 2014.
- [2] H. J. Xiang, J. Yang, J. G. Hou, e Q. Zhu, “Are fluorinated boron nitride nanotubes n-type semiconductors?”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 24, p. 243113, 2005.
- [3] L. Lai *et al.*, “Structural and electronic properties of fluorinated boron nitride nanotubes.”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, n° 29, p. 14092–7, 2006.
- [4] G. M. J. Frisch *et al.*, *Gaussian 09, Revision A. 1; Gaussian*. 2009, p. 2009–2009.
- [5] J. Heyd e G. E. Scuseria, “Efficient hybrid density functional calculations in solids: Assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, n° 3, p. 1187, 2004.
- [6] T. Lu e F. Chen, “Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer”, *J. Comput. Chem.*, vol. 33, n° 5, p. 580–592, fev. 2012.
- [7] The Jmol Team, “Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D.”, *jmol.sourceforge.net*. 2007.
- [8] T. Williams e C. Kelley, “Gnuplot 5.0: an interactive plotting program”, ... *Doc. Http//Sourceforge.Net/Projects/Gnuplot*, 2010.



## 6 CONCLUSÃO

Sabe-se que experimentalmente podem ser obtidos nanotubos  $B_xC_yN_z$  relativamente grandes formados por regiões de CNTs e BNNTs com junção radial. A variação da concentração de átomos de B, C e N podem modificar sensivelmente as características desses materiais, o que abre a possibilidade do seu uso como dispositivos eletrônicos para aplicações específicas. Uma das possibilidades é o seu uso como sensor de gás de HF, que é um gás tóxico com efeitos nocivos para o ser humano e para o meio ambiente.

No entanto, apesar de diversos trabalhos citarem aplicações para os nanotubos  $B_xC_yN_z$ , pouco se conhecia em relação a como suas propriedades dependem de sua estrutura e composição atômica. Nesse trabalho, procurou-se contribuir para o entendimento dessa relação. Foi possível relacionar as propriedades estruturais - relacionadas à estabilidade do nanotubo  $B_xC_yN_z$  - com a deformação causada pela curvatura nos comprimentos de ligação. Também foi possível mostrar que enquanto a região de carbono contribui energeticamente para o aumento da energia de coesão, a região de BN e de interface contribuem para a diminuição da energia de deformação. Esses resultados, podem justificar o motivo pelo qual a estequiometria  $BC_2N$  é a mais comum experimentalmente, pois a partir dessa estequiometria se obtém a mesma quantidade de ligações C-C e B-N contribuindo de forma balanceada para a diminuição da energia de deformação e para o aumento da energia de coesão.

A regra do inverso do quadrado para a energia de deformação ( $E_{deformação} = \alpha/D^\beta$ ), citado na literatura para os nanotubos foi verificada. Os resultados mostram que a regra descreve melhor a energia de deformação dos nanotubos de carbono zigzag, sendo que para os nanotubos de carbono com essa quiralidade o valor obtido para o parâmetro  $\beta$  é exatamente 2. Para os nanotubos armchair os valores obtidos ficam em torno de 2,30. Também foi observado que as energias de deformação dos BNNTs são menores que a dos CNTs. Os nanotubos híbridos  $B_xC_yN_z$  têm energia de deformação intermediárias, sendo que ela aumenta quando aumenta a concentração de carbono.

Através de uma análise de orbitais naturais de ligação (NBO) foi possível relacionar a energia de deformação com os efeitos da curvatura. Foi observado que a curvatura induz um alongamento dos comprimentos de ligação na direção perpendicular ao eixo de simetria do nanotubo. Essa distorção acontece porque a curvatura induz uma reibridização  $\sigma$ - $\pi$  que alonga as ligações. Esse alongamento tem consequências diretas na energia de deformação. Foi

observado nos BNNTs um efeito conhecido como *buckling* que causa ondulações na superfície do nanotubo. Esse efeito acontece porque o par isolado do átomo de N repele as ligações  $\sigma$  formadas pelos átomos de B e N. Como resultado, o átomo de N se localiza mais para fora da superfície causando a ondulação. Esse efeito também é observado nas ligações B-C e C-N que formam as junções radiais entre segmentos de CNTs e BNNTs. Essa ondulação, assim como o fato de a densidade eletrônica estar localizada nos átomos mais eletronegativos, explicam porque as energias de deformação dos BNNTs são menores que as dos CNTs. As interações entre os orbitais devido à curvatura são menores nesses casos. Através disso, pode-se entender que o aumento da região de BN é favorável energeticamente, diminuindo a energia de deformação.

Outro parâmetro relacionado à estabilidade estrutural é a energia de coesão, que diminui com o aumento da região de BN. Esse resultado pode ser explicado através do caráter iônico observado nas ligações B-N e nas ligações B-C e C-N da região de junção. Devido ao caráter iônico e ao efeito da ondulação, a sobreposição dos orbitais que formam essas ligações são menores do que os observados para as ligações C-C. Como consequência, essas ligações diminuem a energia de coesão, enquanto que o aumento de ligações C-C contribui positivamente para o aumento dessa energia. Isso explica o resultado obtido de que os CNTs possuem energia de coesão maiores que os BNNTs, e que o aumento da concentração de carbono nos nanotubos híbridos aumenta a energia de coesão. O resultado também explica porque a energia de coesão é menor para nanotubos de diâmetros menores, pois a distorção causada pela curvatura diminui a sobreposição dos orbitais que formam as ligações C-C.

Em relação à suas propriedades eletrônicas, foi possível estabelecer uma relação da largura do *band gap* com a estequiometria e identificar as modificações que a curvatura dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  de diâmetros pequenos introduz na região do *gap*. A concentração de átomos de carbono se mostrou intimamente relacionada a essa modificação. Esse resultado é importante, pois ele ajuda a prever o comportamento eletrônico dessas estruturas, que até então se mostravam quase que aleatórios.

Sabe-se que os valores obtidos experimentalmente para o *gap* dos nanotubos de carbono zigzag de diâmetros pequenos não estão de acordo com os previstos teoricamente pelas primeiras teorias que explicavam o comportamento eletrônico dos nanotubos de carbono. Essa disparidade foi resolvida por Blasé, que em seu artigo mostrou que as hibridizações  $\sigma^*-\pi^*$  causadas pela curvatura deslocava uma banda em direção à banda de condução dos CNTs

zigzag. Essa banda foi chamada nesse trabalho de banda  $\alpha$ . Para nanotubos com diâmetros pequenos a banda  $\alpha$  pode cruzar a banda de condução e diminuir o *gap*. Para nanotubos com diâmetros menores do que os de quiralidade (6,0) a banda  $\alpha$  cruza a banda de valência e o nanotubo passa a ter um comportamento metálico. Nos nanotubos híbridos estudados nessa tese foi possível identificar e localizar uma banda com comportamento semelhante, a qual também foi chamada de banda  $\alpha$  neste trabalho.

Os resultados mostraram que a densidade de átomos de B e N modifica o *gap*. No entanto, essas densidades agem de forma diferente dependendo da quiralidade do nanotubo (nesse caso, se ele é zigzag ou armchair). Foi observado que no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin, para os nanotubos zigzag com concentrações baixas de carbono, a banda de valência é formada por orbitais ligantes  $\pi_{BC}$  e a banda de condução é formada por orbitais antiligantes  $\pi_{CN}^*$ . As densidades de estados mostraram que para alguns nanotubos zigzag híbridos os estados do átomo de B aumenta a energia da banda de valência e estados de átomos de N diminuem a energia da banda de condução. Esse comportamento explica o *gap* dos nanotubos híbridos quando a concentração de átomos de carbono é menor do que a dos nanotubos  $BC_4N$ . Para o nanotubo com essa estequiometria e com a quiralidade (8,0) a densidade de estados observada não é capaz de explicar os valores obtidos para o *gap*. Uma análise das estruturas de bandas mostrou que nesse nanotubo a banda  $\alpha$  interage com a banda de condução modificando o seu formato e diminuindo o valor do *gap*. Esse resultado mostra a papel da banda  $\alpha$  na modificação do *gap* devido a curvatura do tubo. Esses resultados são confirmados no nanotubo com estequiometria  $BC_{10}N$ . Para esse nanotubo, a concentração de átomos de carbono faz com que as bandas de condução dos nanotubos com quiralidade  $(3n, 0)$  sejam bandas curvas enquanto que para outras quiralidade as bandas de condução a princípio seriam bandas planas. No entanto, quando o diâmetro é pequeno, como no caso do (8,0), o deslocamento da banda  $\alpha$  modifica o formato da banda de condução fazendo com que ela fique curva e o *gap* para essas quiralidade diminua.

Em resumo, o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag são explicados pela densidade de estados quando a concentração de carbono é baixa. Quando a concentração aumenta, o nanotubo passa a se comportar de forma parecida com os CNTs, onde o *gap* depende da quiralidade, e no caso dos nanotubos de diâmetros pequenos, o deslocamento da banda  $\alpha$  modifica o valor do *gap*. Esses resultados podem ajudar a explicar o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  zigzag que até então pareciam não seguir nenhuma regra.

Os resultados obtidos para a estrutura eletrônica dos nanotubos armchair também permitem obter algumas informações sobre o seu comportamento. Os CNTs com essas quiralidade são sempre metálicos e a bandas se cruzam próximo do ponto  $k = 4\pi/3a$  da zona de Brillouin. Os resultados ainda mostraram que apesar de os BNNTs armchair serem frequentemente citados como tendo o *gap* indireto, esse resultado só acontece para nanotubos com quiralidade menores que (8,8). O *gap* indireto desses nanotubos é consequência do deslocamento do topo da banda de valência quando o diâmetro diminui. O comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  se mostraram mais complicados do que no caso dos zigzag. Apesar do comportamento condutor dos CNTs, os nanotubo híbridos se mostraram semicondutores com o *gap* diminuindo quando a concentração de átomos de carbono aumenta. Diferentemente dos zigzag, os estados encontrados na banda de valência são estados provenientes dos átomos de N e os estados da banda de condução são estados dos átomos de B. Considerando que os CNTs armchair são condutores, pode-se entender que os estados de N abaixam a energia da banda de valência e os estados de B aumentam a energia da banda de condução levando a uma abertura do *gap* para os nanotubos híbridos. Quando a concentração de átomos de carbono é baixa, o comportamento é mais próximo de um BNNT e o *gap* varia pouco com o aumento do diâmetro. A medida que a concentração de átomos de carbono aumenta, esses nanotubos passam a se comportar como os nanotubos de carbono e o *gap* passa a diminuir quando o diâmetro aumenta. A única exceção a esse comportamento foi observada no nanotubo com estequiometria BCN, o qual, mesmo com concentração baixa de carbono o *gap* diminuiu com o aumento do diâmetro. Esse comportamento é justificado pela densidade de estados que mostrou uma densidade maior de átomos de N e B quando o diâmetro diminui.

Com as informações sobre a estabilidade estrutural e o comportamento eletrônico dos nanotubos  $B_xC_yN_z$  foi proposto no capítulo final o seu uso como sensor de gás HF. Dentre as diversas possibilidades de adsorção testadas, foi mostrado que a adsorção acontece de forma dissociativa com a molécula de HF se desfazendo e formando ligações B-F e N-H na região de BN ou formando ligações B-F e C-H na região da interface. Os resultados mostraram que a adsorção pode modificar o *gap* do nanotubo abrindo a possibilidade do seu uso com sensores de gás. A partir dos resultados obtidos nos capítulos anteriores, a modificação no *gap* pôde ser explicada como sendo devido a distorções causadas na estrutura do nanotubo, que modificam o comprimento de ligação das ligações B-C e C-N. Como as ligações B-C fazem parte da banda de valência formando ligações  $\pi_{BC}$ , o seu alongamento causa um aumento de energia do topo da banda valência, o que que diminui o *gap*. Já o encurtamento dessa ligação causa uma

diminuição de energia do topo da banda de valência aumentando o *gap*. Da mesma forma, a distorção da ligação C-N, pode modificar o *gap* devido ao caráter antiligante das ligações  $\pi_{CN}^*$ . O seu alongamento diminui a energia da base da banda de condução enquanto que o encurtamento da ligação aumenta a energia. Assim, foi possível explicar todos os resultados obtidos da modificação no *gap* após a adsorção do HF.

Como perspectivas de trabalhos futuros, alguns resultados podem ser confirmados através do cálculo de novas estruturas construídas com o objetivo de confirmar os resultados dessa tese. Por exemplo, o estudo de nanotubos com diâmetros menores que os estudados aqui podem confirmar o papel do deslocamento da banda  $\alpha$  identificado no capítulo 4. O estudo de nanotubos com quantidade maiores de regiões de C e BN também pode ser feito com foco na energia de deformação e na energia de coesão.

## APÊNDICE A - SCRIPTS EM PYTHON

Nesses apêndices estão inclusos os *scripts* escritos para a realização desse trabalho. Os *scripts* foram escritos na linguagem de programação Python para facilitar ou automatizar algumas funções. Todos os scripts foram escritos para funcionar tendo os arquivos de output com a nomenclatura usada pelo autor da tese como entrada. Procurou-se através dos comentários do código deixar claro o funcionamento de cada função de forma que o código possa ser adaptado por terceiros, desde que citada a fonte original.

### A.1 Orbital.py

Esse *script* tem como entrada o arquivo de output do Gaussian 09 e gera os arquivos necessários para plotar as estruturas de bandas além da tabela com os orbitais no ponto  $\Gamma$  e no ponto X com as energias relativas ao nível de Fermi. Ao executar o *script*, será gerado um arquivo com extensão .band com e um outro *script* com o código para ser usado Gnuplot. Esses arquivos terão o mesmo nome do arquivo de output do Gaussian, mudando apenas a extensão. O *script* do Gnuplot que é gerado lê o arquivo .band e gera a figura com a estrutura de bandas da estrutura. O arquivo .plt gerado pode e deve ser editado para ajustes de escala e legenda.

```

1. # -*- coding: utf-8 -*-
2.
3. #Esse script lê um output do Gaussian e gera dois arquivos:
4. #1) Um arquivo com o nome extensão .band onde estão dos dados necessários para plota
   r a estrutura de bandas.
5. #2) Um arquivo plt do Gnuplot que plota a estrutura de bandas usando o arquivo .band
   gerado
6. #0 nome do arquivo tem que seguir o padrão descrito na tese para que a estequiometri
   a seja inserida corretamente no gráfico
7. #ou a estequiometria tem que ser editada no arquivo plt do gnuplot
8.
9.
10. import sys
11. import re
12. from fractions import gcd
13.
14. #Pega o nome do arquivo e retira a extensão
15. argumento=str(sys.argv[1]).split(".")
16. filename=argumento[0]
17. #-----
   -----
18. #Funções:
19.
20. #Função que retira os arquivo de banda do .log
21. #Retorna um dicionário de listas contendo os autovalores para cada ponto k
22. #Cada ponto k é representado por uma tupla que é usada como key do dicionário.
23. #Escreve um arquivo .band com os dados necessários para plotar a banda.
24. def Band(filename):

```

```

25.     dic = {}
26.     entrada = open(filename+".log", 'r')
27.     for line in entrada.readlines():
28.         if line.startswith(" occ alpha") or line.startswith(" virt alpha") :
29.             dados = line.split()
30.             kxyz = tuple(map(int,dados[5:8]))
31.             autovalores = map(float,dados[8:-1])
32.             if dic.has_key(kxyz):
33.                 dic[kxyz] = dic[kxyz]+autovalores
34.             else:
35.                 dic[kxyz] = autovalores
36.     entrada.close()
37.     arquivo = open(filename+".band", 'w')
38.     #escreve um arquivo .band com os dados pra plotar a estrutura de bandas.
39.     for i in sorted(dic):
40.         arquivo.write(str(i[0])+ " "+str(i[1])+ " "+str(i[2])+ " ")
41.         for j in dic[i]:
42.             arquivo.write(" "+str(j))
43.         arquivo.write("\n")
44.     arquivo.close()
45.     return dic
46.
47. #Função que retira do arquivo.log as informações básicas e retorna em forma de dicio
nário.
48. def Dados(filename):
49.     dic = {}
50.     entrada = open(filename+".log", 'r')
51.     for line in entrada.readlines():
52.         if line.startswith(" HOCO"):
53.             dic['HOCO'] = float(line.split()[8])
54.             dic['kxyzHOCO'] = tuple(map(int,line.split()[5:8]))
55.         if line.startswith(" LUCO"):
56.             dic['LUCO'] = float(line.split()[8])
57.             dic['kxyzLUCO'] = tuple(map(int,line.split()[5:8]))
58.         if line.startswith(" Indirect gap"):
59.             dic['indGap'] = float(line.split()[2])
60.         if line.startswith(" Min direct gap"):
61.             dic['dGap'] = float(line.split()[10])
62.             dic['kxyzdGap'] = tuple(map(int,line.split()[7:10]))
63.         if line.startswith(" Max direct gap"):
64.             dic['maxdGap'] = float(line.split()[10])
65.             dic['kxyzmaxdGap'] = tuple(map(int,line.split()[7:10]))
66.         if line.startswith(" CountK=T"):
67.             dic['kmax'] = int(line.split()[6])
68.         if line.startswith(" Stoichiometry"):
69.             Stoichiometry = line.split()[1]
70.             s = re.split('\(\\d+',Stoichiometry)
71.             s.remove('')
72.             coef = []
73.             element = []
74.             for i in s:
75.                 if i.isdigit():
76.                     coef.append(i)
77.                 else:
78.                     element.append(i)
79.             coef = map(int,coef)
80.             g = reduce(gcd,coef)
81.             St = {}
82.             for i in element:
83.                 St[i] = coef[element.index(i)]/g
84.             St_sorted = sorted(St)
85.             Stoichiometry = ""
86.             for i in St_sorted:
87.                 Stoichiometry = Stoichiometry+i+str(St[i])
88.             dic['Stoichiometry'] = Stoichiometry.replace('1','')
89.     entrada.close()

```

```

90.     return dic
91.
92.
93. #Função que verifica se o gap é direto ou indireto
94. def isGapDir(dados):
95.     if dados['indGap']<dados['dGap']:
96.         return False
97.     else:
98.         return True
99.
100.     #Retorna o nível de Fermi no meio do gap.
101.     def getFermi(dados,bandas):
102.         Ef = dados['HOCO']+(dados['dGap']/2)
103.         return Ef
104.
105.     #Função que retorna os autovalores dos orbitais do HOCO-
106.     5 ao LUCO+5 para um ponto k específico deslocado para o EF=0
107.     def orbitais(k,bandas):
108.         #número de autovalores printa acima e abaixo do nível de Fermi
109.         n = len(bandas[k])/2
110.         dic = {}
111.         for i in range(n):
112.             dic['LUCO+' +str(i)]=bandas[k][n+i]-getFermi(dados,bandas)
113.             dic['HOCO-' +str(i)]=bandas[k][n-i-1]-getFermi(dados,bandas)
114.         return dic
115.
116.     #-----
117.     #Função que retorna os autovalores dos orbitais do HOCO-
118.     5 ao LUCO+5 para um ponto k específico deslocado para o EF=0
119.     def orbitais_2(k,bandas):
120.         n = len(bandas[k])/2
121.         dic = {}
122.         for i in range(n):
123.             dic['LUCO+' +str(i)]=bandas[k][n+i]
124.             dic['HOCO-' +str(i)]=bandas[k][n-i-1]
125.         return dic
126.
127.     #-----
128.     #Função pra escrever o arquivo do gnuplot que gera a estrutura de bandas.
129.     #A partir daqui será escrito o resto arquivo gnuplot que é independente dos d
130.     ados retirados do output do Gaussian.
131.     def gnuplot_bandas(dados):
132.         saida_gnuplot = open(filename+".plt", 'w')
133.         bandas = open(filename+".band", 'r')
134.         n_autovalores = len(bandas.readline().split())-3
135.         bandas.close()
136.
137.         #Dados específicos da nomenclatura usada na Tese (nomenclatura e quiralida
138.         de)
139.         if filename.startswith("C"):
140.             saida_gnuplot.write("\nnomenclatura=\""+filename[0:1]+"\"")
141.             if len(filename) == 9:
142.                 saida_gnuplot.write("\nQ=\""+str(filename[1])+", "+str(filename[2])+"\"")
143.             elif len(filename) == 10:
144.                 saida_gnuplot.write("\nQ=\""+str(filename[1:3])+", "+str(filename[3])+"\"")
145.             elif filename.startswith("B"):
146.                 if len(filename) == 10:
147.                     saida_gnuplot.write("\nQ=\""+str(filename[2])+", "+str(filename[3])+"\"")
148.                 elif len(filename) == 11:

```



```

147.             saida_gnuplot.write("\nQ=\\"+"("+str(filename[2:4])+","+str(filename[4])+")"+"\\")
148.
149.             saida_gnuplot.write("\nnomenclatura=\\"+filename[0:2]+"\\")
150.         else:
151.             saida_gnuplot.write("\nnomenclatura=\\"+filename[0:5]+"\\")
152.             if len(filename) == 13:
153.                 saida_gnuplot.write("\nQ=\\"+"("+str(filename[5])+","+str(filename[6])+")"+"\\")
154.             elif len(filename) == 14:
155.                 saida_gnuplot.write("\nQ=\\"+"("+str(filename[5:7])+","+str(filename[7])+")"+"\\")
156.
157.
158.
159.         #Dados gerais obtidos de qualquer arquivo de output do Gaussian
160.         saida_gnuplot.write("\nfilename=\\"+filename+"\\")
161.         saida_gnuplot.write("\nHOCO="+str(dados['HOCO']))
162.         saida_gnuplot.write("\nLUCO="+str(dados['LUCO']))
163.         saida_gnuplot.write("\ngap="+str(dados['indGap']))
164.         saida_gnuplot.write("\nEST=\\"+str(dados['Stoichiometry'])+"\\")
165.         saida_gnuplot.write("\nx1_GM="+str(dados['kmax']))
166.         saida_gnuplot.write("\nx2_X = 1")
167.         saida_gnuplot.write("\nEf=HOCO+gap/2")
168.         #Script do gnuplot
169.         saida_gnuplot.write("\n#seta os terminais")
170.         saida_gnuplot.write("\nunset multiplot")
171.         saida_gnuplot.write("\n#set terminal wxt size 240,480 enhanced font 'Verdana,12' persist")
172.         saida_gnuplot.write("\nset terminal pngcairo size 240,480 enhanced font 'Verdana,12'")
173.         saida_gnuplot.write("\nset output sprintf(\"%s_band.png\",filename)")
174.         saida_gnuplot.write("\n")
175.         saida_gnuplot.write("\n#set o quadro onde vai aparecer as bandas")
176.         saida_gnuplot.write("\nset border linewidth 1.5")
177.         saida_gnuplot.write("\n#set size 0.5,1")
178.         saida_gnuplot.write("\nunset key")
179.         saida_gnuplot.write("\n")
180.         saida_gnuplot.write("\n#seta as legendas")
181.         saida_gnuplot.write("\n#titulo")
182.         saida_gnuplot.write("\nset title sprintf(\"%s (%s) %s\", EST, nomenclatura, Q)")
183.         saida_gnuplot.write("\n#Ponto x e gamma")
184.         saida_gnuplot.write("\nset xtics (\"{/Symbol G}\" x1_GM, \"X\" x2_X)")
185.         saida_gnuplot.write("\n")
186.         saida_gnuplot.write("\n#set label 1 sprintf(\"E_f = %.2f eV\",Ef) at graph h 0.65, first Ef+0.2")
187.         saida_gnuplot.write("\nset arrow nohead from graph 0, first Ef to graph 1, first Ef ls 0")
188.         saida_gnuplot.write("\n")
189.         saida_gnuplot.write("\n#set label 2 sprintf(\"Gap = %.2f eV\",gap) at first k+2, first HOCO+gap/2")
190.         saida_gnuplot.write("\n#set arrow heads from first k, first HOCO to first k, first LUCO")
191.         saida_gnuplot.write("\n")
192.         saida_gnuplot.write("\n")
193.         saida_gnuplot.write("\n")
194.         saida_gnuplot.write("\n#grafico da estrutura de bandas")
195.         saida_gnuplot.write("\n")
196.         saida_gnuplot.write("\nset xrange[x1_GM:x2_X]")
197.         saida_gnuplot.write("\nunset xlabel")
198.         saida_gnuplot.write("\n#set ytics format ''")
199.         saida_gnuplot.write("\nset yrange[Ef-5:Ef+5]")
200.         saida_gnuplot.write("\nset ylabel \"Energia (eV)\")")
201.         saida_gnuplot.write("\nset ytics (\"-4\" Ef-4, \"-2\" Ef-2, \"0\" Ef, \"2\" Ef+2, \"4\" Ef+4)")

```

```

202.         saida_gnuplot.write("\n")
203.         saida_gnuplot.write("\n")
204.         saida_gnuplot.write("\n")
205.         saida_gnuplot.write("\nset style line 1 lt 3 lw 1 lc \"black\"")
206.         saida_gnuplot.write("\nset style line 2 lt 3 lw 2 lc \"red\"")
207.         saida_gnuplot.write("\n")
208.         saida_gnuplot.write("\nplot sprintf(\"%s.band\",filename) \\\")
209.         saida_gnuplot.write("\n u 1:4 w line smooth unique ls 1,\\")
210.         for i in range(n_autovalores-1):
211.             saida_gnuplot.write("\n\"\" u 1:\"+str(i+5)+\" w l smooth unique ls 1
,\\")
212.         saida_gnuplot.write("\n")
213.         saida_gnuplot.close()
214.         return
215.         #-----
-----

```

## A.2 frag.py

Esse *script* faz uso da matriz *Z* do arquivo de output do Gaussian para identificar cada tipo de átomos da estrutura e gerar um arquivo *.frag* onde estão listado os números usados internamente pelo Gaussian para os átomos de B, C e N. A finalidade desse *script* é que esses dados sejam usados como fragmentos no *software* Multiwfn para gerar as densidades de estados projetadas para cada átomo.

```

1. # -*- coding: utf-8 -*-
2. #Esse script lê um arquivo de output do Gaussian e gera dois arquivos:
3. #1) Um arquivo .mtz com a matriz Z
4. #2) Um arquivo .frag com os fragmentos usados para plotar a PDOS no software Multiwfn
5.
6.
7.
8. import sys
9.
10.
11. #Pega o nome do arquivo e retira a extensão
12. argumento=str(sys.argv[1]).split(".")
13. filename=argumento[0]
14.
15. #abre os arquivos que serão lidos e escritos
16. entrada = open(filename+".log", 'r')
17. saida_dados_frag = open(filename+".frag", 'w')
18. saida_matriz_z = open(filename+".mtz", 'w')
19.
20.
21.
22. #Escreve a matriz z em um arquivo filename.mtz
23. flag=0
24. for line in entrada.readlines():
25.     if line.startswith(" Number      Number      Type "):
26.         flag=1
27.     if line.startswith(" Lengths of translation vectors:"):
28.         flag=0
29.         break
30.     if(flag==1):
31.         saida_matriz_z.write(line)

```

```
32.
33. saida_matriz_z.close()
34. entrada.close()
35.
36. nAtB = []
37. nAtC = []
38. nAtN = []
39.
40. flag=0
41.
42. entrada_matriz_z = open(filename+".mtz",'r')
43. for dados in entrada_matriz_z.readlines():
44.     if dados.startswith(" -
    ") or dados.startswith(" Center") or dados.startswith(" Number"):
45.         None
46.     else:
47.         linha = dados.split()
48.         if linha[1]=="5":
49.             nAtB.append(linha[0])
50.         if linha[1]=="6":
51.             nAtC.append(linha[0])
52.         if linha[1]=="7":
53.             nAtN.append(linha[0])
54.
55. entrada_matriz_z.close()
56.
57. saida_dados_frag.write("Átomos B:\n")
58.
59. for i in nAtB:
60.     print i
61.     saida_dados_frag.write(i+",")
62. saida_dados_frag.write("\n")
63.
64. saida_dados_frag.write("Átomos C:\n")
65. for i in nAtC:
66.     saida_dados_frag.write(i+",")
67. saida_dados_frag.write("\n")
68.
69. saida_dados_frag.write("Átomos N:\n")
70. for i in nAtN:
71.     saida_dados_frag.write(i+",")
72. saida_dados_frag.write("\n")
```