

Samir Silva Coutinho

Propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono e nitreto de boro

CAMPINAS 2013



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Samir Silva Coutinho

Propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono e nitreto de boro

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO SAMIR SILVA COUTINHO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. DOUGLAS SOARES GALVÃO

Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

CAMPINAS 2013 Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Coutinho, Samir Silva, 1981-Propriedades mecânicas, estruturais e eletrônicas de nanoestruturas de carbono e nitreto de boro / Samir Silva Coutinho. – Campinas, SP : [s.n.], 2013. Orientador: Douglas Soares Galvão. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin. 1. Nanotubos. 2. Nanocones. 3. Dinâmica molecular. I. Galvão, Douglas

1. Nanotubos. 2. Nanocones. 3. Dinâmica molecular. I. Galvão, Douglas Soares,1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Mechanical, structural and electronic properties of carbon and boron nitride nanostructures Palavras-chave em inglês: Nanotubes Nanocones Molecular dynamics Área de concentração: Física Titulação: Doutor em Ciências Banca examinadora: Douglas Soares Galvão [Orientador] Antonio Gomes de Souza Filho David Lima Azevedo Mario Noboru Tomashiro Kleber Roberto Pirota Data de defesa: 11-11-2013 Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **SAMIR SILVA COUTINHO – RA: 077646** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 11 / 11 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Douglas Šoares Galvão Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho - DF/UFC

Prof. Dr. David Lima Azevedo - DF/UFMA

Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota - DFMC/IFGW/UNICAMP

Abstract

In this work we studied some nanostructures observed in experiments and other still waiting for experimental verification. The study was performed by means of theoretical methods (mechanic of continuous media and computer simulations), which allowed us to introduce some new and interesting physical properties that can be exploited in the construction of new mechanical or electronic devices. The first studied nanostructures were tubular structures formed by compression of carbon nanocones (TNCN) when submitted to mechanical impact by a spherical projectile. This study was conducted by means of a model based on the theory of continuous mechanics and molecular dynamics simulations. With this methodology, we estimate the mechanical stiffness and the percentage of TNCN kinetic energy absorbed during the impact. Then, using the same methodology for the study of TNCN, we investigated a possible new carbon nanostructure formed by stacking potato chips (nanopringles). This study showed that the stacked nanopringles are excellent absorbers of energy and for a given value of kinetic energy of impact have a inversion of collective symmetry. Finally, using first-principles simulations, we study the structural and electronic properties of trilayer consisting of graphene and boron nitride sheets. Our results show that it is possible to change the electronic behavior of graphene, the separation distance between the sheets and capacitive effects can be observed when trilayers are subjected to external electric fields.

Resumo

Neste trabalho, estudamos algumas nanoestruturas observadas em experimentos e outras ainda à espera de confirmação experimental. O estudo foi realizado por meio de métodos teóricos (mecânica de meios contínuos e simulações computacionais), onde nos permitiu obter algumas propriedades físicas interessantes e novas que podem ser exploradas na construção de novos dispositivos mecânicos ou eletrônicos. As primeiras nanoestruturas estudadas foram as estruturas tubulares formadas pela compactação de nanocones de carbono (NTNC) quando submetidas a impactos mecânicos por um projétil esférico. Tal estudo foi realizado por meio de um modelo baseado na teoria mecânica de meios contínuos e por simulações de dinâmica molecular. Com esta metodologia, conseguimos estimar a rigidez mecânica e o percentual de energia cinética absorvida das NTNC durante o impacto. Em seguida, aplicando a mesma metodologia no estudo das NTNC, investigamos uma provável nova nanoestrutura de carbono formada pelo empilhamento de batatas-chips (nanopringles). Este estudo revelou que os nanopringles empilhados são excelentes absorvedores de energia e para um dado valor de energia cinética de impacto apresentam uma inversão coletiva de simetria. Por fim, usando simulações de primeiros princípios, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de tricamadas constituídas por folhas de grafeno e nitreto de boro. Nossos resultados mostram que é possível alterar o comportamento eletrônico do grafeno, a distância de separação entre as folhas e que efeitos capacitivos podem ser observados quando as tricamadas são submetidas a campos elétricos externos.

Sumário

1	Intr	odução	1
2	Mat	eriais de carbono e nitreto de boro	4
	2.1	Carbono	4
	2.2	Nitreto de boro	6
	2.3	Nanoestruturas	7
		2.3.1 Fulerenos	7
		2.3.2 Nanotubos	8
		2.3.3 Nanocones	10
		2.3.4 Grafeno	14
3	Nan	oestruturas tubulares formadas por nanocones	16
	3.1	Síntese e modelos estruturais	16
	3.2	NTNC submetidas a grandes impactos	18
		3.2.1 Modelo mecânico	20
		3.2.2 Modelo computacional: dinâmica molecular de impacto	22
		3.2.3 Resultados e discussão	25
	3.3	Conclusões	33
4	"Na	no-pringles" de carbono empilhados	35
	4.1	Introdução e estrutura	35
	4.2	NPC empilhados sob impacto balístico	37
		4.2.1 Resultados e discussão	40
	4.3	Conclusões	43
5	Tric	amadas formadas com grafeno e folhas de BN	45
	5.1	Introdução	45
	5.2	Procedimento computacional e resultados	46

	5.3 Conclusões	54
6	Considerações finais e perspectivas	55
Re	ferências Bibliográficas	57
A	AIREBO	68
В	Dinâmica Molecular	71
С	Teoria do Funcional da Densidade – DFT	74

Dedicado à minha família

Agradecimentos

- Primeiramente dedico esta tese aos meus pais Enaldi Silva Coutinho e Luis Pereira Coutinho, pois eles foram e ainda continuam sendo os pilares das minhas conquistas pessoais e profissionais.
- Ao meu irmão Jonatan Silva Coutinho pelo seu constante apoio em toda minha vida acadêmica.
- À minha namorada Luzyanne pelo companheirismo e paciência durante o tempo que estive ausente para elaboração deste trabalho.
- Ao prof. Douglas Soares Galvão pelas frutíferas discussões, por me inserir em temas de grande relevância na área da nanotecnologia, pela orientação, amizade e principalmente pela paciência durante todo este período de orientação.
- Ao prof. David Lima Azevedo pela ajuda em muitos problemas da área computacional, por apresentar softwares e scripts que facilitaram a execução do trabalho. Além disso, agradeço o mesmo, por inúmeras vezes, me motivar com conselhos em momentos difíceis. Como resultado acredito que além de colaborador adquiri um grande amigo.
- Ao professor Alexandre F. Fonseca por contribuir consideravelmente para o desenvolvimento desta tese.
- Aos meus colegas do prédio-D, em especial: Marta Yolima (a quem tive a oportunidade de aprender um pouco de espanhol), Zenner Pereira, Lino Holanda, Silvânia Alves, Renato Pessoa, Udson, Domingos (vulgo Didi), Edgar Pacheco, Ranyere Deyler, Cesar J. Alarcon, Julio Tedesco, Daniela, Wyllerson, Carlos Paez.
- Aos meus amigos (irmãos) de República: Olímpio Pereira de Sá Neto, Lenilson Torres Brito, Daniel Miranda, Luís Jorge, Leonardo Dantas, Artur Domingues e Gleuyguestone. Porém, quero agradecer em especial a Olímpio, Lenilson, Daniel Miranda e Leonardo pelos finais de semanas mais divertidos que tive em Campinas, muitíssimo obrigado meus irmãos!!
- A Emanuel Borges, o grande líder do grupo "Meninos do Projeto Social" o qual tive o prazer de fazer parte.
- À Lenina por dividir sua moradia comigo quando precisei.

- Rita de Cássia pela amizade e gentileza em me hospedar em sua casa quando precisei.
- À Flamys Lena pela amizade e por cuidar muito bem do nosso labrador César Lattes.
- Ao meu amigo Bráulio Gabriel pelas discussões e conversas diversas que serviram de motivação profissional.
- A Jesús Warnes, meu grande amigo da sala 51. Comigo compartilhou muitos momentos bons e com a mesma intensidade situações difíceis. Quando tudo parecia dar errado nas pesquisas e na vida pessoal, sempre encontrava uma mão amiga na sala 51. Muito obrigado Jesús!
- A todos os professores das disciplinas cursadas no doutorado e aos que tive o prazer de trabalhar como PED.
- Aos meus amigos e parceiros da Sala 37, Karl Marx e Humberto Araújo pelos maravilhosos debates filosóficos e por tornar o ambiente de trabalho bem agradável.
- A todos os membros do Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais (GSONM), em especial Marcelo Zimmer, Gustavo Brunetto e Eric Perim.
- Aos colegas de trabalho da Universidade Federal do Maranhão, em especial, Sandra Maria, Janyeid, Adriano Kid e Ariel por darem condições para que eu pudesse concluir a redação deste trabalho.
- À Comissão de Pós-Graduação do Instituto de Física "Gleb Wataghin", pelo apoio institucional e estrutural.
- À Comissão de Aperfeiçoamento do Ensino Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Tudo que a mente humana pode conceber e acreditar, ela pode realizar!

Napoleon Hill, "Quem pensa enriquece"

Lista de Figuras

2.1	Formas de hibridização para o átomo de carbono: (a) tipo sp; (b) sp ² ; e (c) sp ³ [14].	5
2.2	Estrutura molecular para: (a) grafite e (b) diamante [15]	6
2.3	Estrutura molecular para o BN: (a) h-BN, (b) w-BN e (c) c-BN [16]	6
2.4	(a) Visão esquemática do aparato experimental usado por Kroto e colaboradores; (b) distribuição espectral para os aglomerados de carbono obtidos em diferentes condições experimentais [6]; e (c) modelos moleculares para o C_{60} e C_{70}	8
2.5	Imagens obtidas por microscopia eletrônica para: (a) MWCNT [8] e (b) SWCNT [24].	9
2.6	(a) Representação esquemática para folha de carbono [13], (b) <i>zig-zag</i> (10,0), (c) <i>armchair</i> (6,6) e (d) quiral (7,5) [15]	9
2.7	(a) Imagens obtidas para pontas cônicas por HRETM [38] e (b) imagens de STM para CNCs (setas) com ângulo de abertura de 19,2° [9]	11
2.8	Imagens obtidas por microscopia eletrônica para 5 tipos de CNCs, com os seguintes ângulos de abertura: (a) 19,2°, (b) 38,9°, (c) 60°, (d) 84,6°, (e) 112,9° e (f) imagem da ponta do CNC da figura (a) [39]	12
2.9	Modelo para gerar um CNC: (a) disco de grafeno; (b) cunha ($\theta_d = 60^\circ$); e (c) CNC (com um pentágono no ápice).	12
2.10	Comportamento mecânico para um CNC quando comprimido por um indentador esférico: (a) curva da energia de inversão; e (b) modelo esquemático da compres-	
	são [46]	13
2.11	Modelo molecular para o grafeno	14
2.12	Modelo molecular para uma folha de h-BN, onde os átomos de boro e nitrogênio são representados pelas cores rosa e azul, respectivamente	15
3.1	(a)–(b) Imagens obtidas por HRTEM para nanofibras de carbono formadas por CNCs abertos empilhados; e (c) modelo molecular para representar as nanofi- bras [76]	17
		- /

18

- 3.3 (a)–(b) Imagens obtidas por SEM para NTNC formadas com nanocones fechados e pelo crescimento helicoidal cônico, respectivamente [81]. Modelo molecular para as NTNC com nanocones fechados e no canto direito parte superior das figuras imagens obtidas por TEM das nanoestruturas sintetizadas: (c) NTNC com nanocones com ângulo de disclinação 180°; (d) NTNC com nanocones com ângulo de disclinação 120°; e (e) NTNC com nanocones com ângulo de disclinação 60° [81]. 19
- 3.4 Modelo molecular para os CNCs utilizados nesse estudo: (a) folha de grafeno depois que uma cunha é retirada para poder formar o cone; (b) CNC-60°; (c) CNC-180°; e (d) CNC-120°. Em destaque, na cor vermelha, são mostrados os defeitos topológicos (pentágono, triângulo e quadrado) presentes no ápice. . . . 20

- 3.7 Perfil da evolução temporal da energia cinética (*E_k*) do projétil esférico com velocidade inicial v₁ = 250 m/s (coluna da esquerda) e v₂ = 500 m/s (coluna da direita), durante a colisão com as NTNC formadas por nanocones: (a)–(b) CNC–180°, (c)–(d) CNC–120° e (e)–(f) CNC–60°.

3.9	Perfil da força (F_z) em função do deslocamento para o projétil esférico com ve- locidade inicial, $v_1 = 250$ m/s (coluna da esquerda) e $v_2 = 500$ m/s (coluna da direita), durante a colisão com as NTNC formadas por nanocones: (a)–(b) CNC– 180°; (c)–(d) CNC–120°; e (e)–(f) CNC–60°	30
4.1	Imagens obtidas por STM experimental (lado esquerdo) e simulações (lado di- reito), indicando que uma dada amostra de HOPG apresentava uma linha de defeitos e que estes poderiam ser representados por um conjunto de pares de pentágonos-heptágonos [100]	36
4.2	Imagens obtidas por HRTEM de alguns defeitos encontrados no grafeno: (a) va- câncias; (b) divacâncias; e (c) pares de pentágonos–heptágonos [102]	36
4.3	Modelos moleculares para nanoestruturas do "tipo-grafeno" não planares produzi- das pela combinação de pentágonos (destacado na cor verde) e heptágonos (des- tacado na cor amarela). As figuras nas partes superior e inferior foram retiradas das Ref. [103] e Ref. [104], respectivamente	37
4.4	(a) Batata pringles e modelos moleculares para; (b) uma folha circular de grafeno mais cunha com ângulo de disclinação de 60°; e (c) NPC, em destaque na cor vermelha é mostrado o defeito do tipo heptágono	38
4.5	Modelos moleculares para NPC empilhados: (a) e (b) pilhas formadas por 5 e 10 camadas, respectivamente. O projétil esférico é representado pela bola verde sobre as pilhas.	39
4.6	Perfil da evolução temporal da energia cinética (E_k) do projétil esférico, para um dado conjunto de energias cinéticas iniciais, durante a colisão com as pilhas de NPC formadas: (a) 5 camadas e (b) 10 camadas. Aqui adotamos $E_0 = 311, 11$ eV.	40
4.7	Comportamento da coordenada z média das extremidades (abas superior e inferior) dos NPC nas pilhas durante a colisão. A coluna da esquerda (direita) representa as pilhas formadas por 5c(10c) e impactadas pelo projétil com velocidades: (a)–(b)500 m/s; (c)–(d) 900 m/s e; (e)–(f) 1500 m/s	42
4.8	Perfil da força em função do deslocamento (F_z) experimentada pelo projétil es- férico, com três valores para energia cinética inicial, ao colidir com as pilhas de NPC: (a) 5 camadas; e (b) 10c camadas	43

5.1	Modelos para as tricamadas investigadas: (a) G-G-G, (b) BN-BN-BN, (c) G-BN-G e	
	(d) BN-G-BN, onde G e BN representam, respectivamente, as camadas de grafeno	
	e BN. Os átomos das tricamadas são representados pelas cores cinza (carbono),	
	rosa (boro) e azul (nitrogênio). A seta vertical mostra a direção do campo elétrico	
	externo aplicado e VL (VS) representa a vista lateral (vista superior) das tricamadas.	48
5.2	Valores encontrados para a $E_{ligacão}$ em função do campo elétrico externo aplicado	
	para os modelos investigados.	49
5.3	Distância entre as camadas em função do campo elétrico externo aplicado: (a)	
	casos homogêneos e (b) casos heterogêneos.	50
5.4	Gap de energia em função do campo elétrico aplicado: (a) casos homogêneos e	
	(b) casos heterogêneos.	51
5.5	Estrutura de bandas para as tricamadas heterogêneas: (a)–(b) para G-BN-G; e (c)–	
	(d) para BN-G-BN. A linha horizontal tracejada em vermelho representa o nível	
	de Fermi	52
5.6	Perfil populacional de Mulliken para as cargas atômicas em função do campo elé-	
	trico aplicado, observado nas camadas localizadas na parte inferior, meio e supe-	
	rior para as tricamadas: (a)–(b) para G-G-G e BN-BN-BN e; (c)–(d) para G-BN-G	
	e BN-G-BN, respectivamente	53
C.1	Ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham.	76

Lista de Tabelas

3.1	Número de átomos envolvidos nas simulações. A primeira coluna representa o	
	ângulo de disclinação nanocone utilizado para gerar as NTNCs.	23
3.2	Percentual de energia cinética absorvida pelas NTNC quanto submetidas a impac-	
	tos balísticos para dois tipos de velocidades iniciais $v_1 = 250 \text{ m/s}$ e $v_2 = 500 \text{ m/s}$.	28
3.3	Constantes elásticas das molas devido a um acréscimo no ângulo de abertura dos	
	CNCs (k_{α}) e a interação de van der Waals entre dois cones (k_{vdw}) que foi obtida	
	por simulações de equilíbrio. As duas últimas colunas mostram os valores obtidos	
	para o potencial universal grafítico ($\Phi(R_0)$) dado pela Eq.(3.4) [87] e o parâmetro	
	$ ho$, estimado pela Eq. (3.5) usando os resultados de $k_{ m vdw}$	29
3.4	Constantes elásticas efetivas das molas, k_{eff} , de cada NTNC calculada a partir:	
	(i) da inclinação da curva força-deslocamento obtidas com as SDMI, para as duas	
	velocidades (v ₁ and v ₂) do projétil (colunas 3 e 4); e (ii) dos valores de $k_{\rm vdw}$	
	de cada CNCs mostrados na Tabela 3.3, usando a Eq. (3.7) e $n =$ (número de	
	camadas adjacentes – 1) (coluna 5)	31
3.5	Constantes elásticas efetivas das molas, k_{eff} , de cada NTNC calculada a partir:	
	(i) da inclinação da curva força-deslocamento obtidas com as SDMI, para as duas	
	velocidades (v ₁ and v ₂) do projétil (colunas 3 e 4); (ii) dos valores de $k_{\rm vdw}$ de	
	cada CNCs mostrados na Tabela 3.3, usando a Eq. (3.7) e $n = (número de camadas)$	
	adjacentes – 1) (coluna 5); e (iii) dos valores obtidos com n_{eff} (coluna 6)	33
4.1	Percentual de energia cinética absorvida pelas pilhas de NPC quando submetidas	
	a impactos balísticos para quatro tipos de velocidades iniciais $v_1 = 250 \text{ m/s}, v_2 =$	
	500 m/s, $v_3 = 900$ m/s e $v_4 = 1500$ m/s	41

Capítulo 1

Introdução

Ao longo das últimas três décadas, a humanidade vem testemunhando um colossal avanço científico e tecnológico, onde vários equipamentos eletrônicos (celulares, computadores, televisores, etc.), óptico-eletrônicos (lasers, cabos de fibra ópticas, fotocélulas, etc.) entre outros foram sendo desenvolvidos e melhorados. Uma grande parcela deste avanço deve-se ao processo de miniaturização dos componentes que compõem estes equipamentos e à compreensão de interessantes fenômenos físicos e químicos que resultaram de tal processo. Esse processo de miniaturização foi teoricamente proposto como desafio na famosa palestra proferida por Richard P. Feynman, em 1959. Feynman sugeriu que era possível armazenar todas as informações contidas na Enciclopédia Britânica na cabeça de um pequeno alfinete e que a diminuição do tamanho das coisas poderia ser feito de forma prática [1]. Para algumas pessoas que se faziam presentes naquela ocasião, ouvir tais palavras foi maravilhoso já que Feynman era considerado um "Showman" dos professores; para outras o conteúdo foi mais do que uma forma magistral de prender a atenção do público (coisa que Feynman fazia muito bem) e sim algo visionário. Embora não fosse sua intenção, a palestra de Feynman acabou se tornando algo com teor profético, pois com essas palavras ele antecipou o que viria a ser um dos maiores ramos de pesquisas científicas usados para a ampliação do conhecimento humano, hoje em dia conhecido como nanociência.

A nanociência é um ramo multidisciplinar da ciência que investiga e analisa as propriedades e os fenômenos encontrados na escala nanométrica (dimensões físicas da ordem da bilionésima parte do metro ou 10⁻⁹m). O resultado tecnológico proveniente da nanociência é denominado de nanotecnologia, que tem como meta criar equipamentos úteis manipulando átomos, moléculas e aglomerados moleculares através de técnicas e ferramentas apropriadas. Apesar de Feynman ser considerado o pai desse ramo, o primeiro a usar este termo da forma como conhecemos hoje foi o Norio Taniguchi em 1974 [2]. Entretanto, só no início da década de 80 que as principais contribuições para esta nova área de pesquisa se tornaram possíveis, pois foi nesta época que instrumentos específicos foram inventados com objetivo de manipular objetos em nível atômico e molecular. Entre tais instrumentos, podemos destacar o microscópio de varredura por efeito túnel–STM (do inglês, *Scanning Tunneling Microscope*) [3], microscópio de força atômica– AFM (do inglês, *Atomic Force Microscope*) [4] e a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução–HRTEM (do inglês, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) [5].

Com a ajuda desses inventos, em conjunto com outros métodos experimentais, em 1985, Kroto e colaboradores [6] sintetizaram um composto molecular esférico (com diâmetro na escala nanométrica) formado por 60 átomos de carbono o qual foi denominado de fulereno. Esta descoberta mostrou que o carbono poderia possuir outras formas alotrópicas, além daquelas já bem consolidadas como carbono vítreo, carvão, diamante e grafite [7]. Os fulerenos se destacaram, basicamente, por apresentarem propriedades interessantes únicas que poderiam resultar em aplicações na área de materiais e biomedicina [7]. A importância dessa nova descoberta foi tamanha que seus descobridores foram laureados com o prêmio Nobel de química em 1996. Contudo, pouco antes de serem laureados uma boa parte das informações técnicas por eles produzidas serviram de base para novas descobertas, como as estruturas tubulares de carbono ou nanotubos de carbono [8] e os nanocones [9]. A síntese dessas novas formas alotrópicas do carbono e de outros tipos de materiais nanoestruturados desencadearam uma grande quantidade de investigações e resultados, quase que exponencial, sobre os sistemas nanométricos.

Apesar dos equipamentos e dos métodos experimentais terem permitido o estudo das propriedades físicas e químicas das nanoestruturas, uma grande quantidade de métodos teóricos também foi desenvolvida para auxiliar e, em alguns casos, elucidar e prever o comportamento desses sistemas nas mais variadas situações físicas e químicas. Entre os métodos teóricos, as simulações computacionais atomísticas têm se destacado bastante para tais fins. Basicamente, elas são compostas de um conjunto de algoritmos numéricos codificados em alguma linguagem computacional e que ajudam na implementação de teorias clássicas ou quânticas necessárias para investigação de tais sistemas [10, 11]. Além disso, possuem vantagens em relação aos experimentos, por exemplo: são bem mais baratas do ponto de vista financeiro, as simulações podem ser repetidas sem que amostras sejam danificadas e assim reduzindo o custo, conseguem prever novas nanoestruturas mostrando quais os processos de formação envolvidos e as possíveis propriedades físicas que elas teriam, etc.

Desta forma, usando um formalismo teórico com uso de simulações atomísticas, estudamos nessa tese algumas nanoestruturas observadas em experimentos e outras ainda à espera de confirmação, onde apresentamos algumas propriedades físicas interessantes e novas que podem ser exploradas e utilizadas na construção de novos dispositivos mecânicos ou eletrônicos. Como estudamos um dado grupo de nanoestruturas distintas, a organização dos temas abordados na tese, após esta introdução, foi a seguinte:

2

No capítulo 2, apresentamos uma revisão sobre as principais nanoestruturas relacionadas com as que investigamos, mostrando os caminhos de suas descobertas e as respectivas propriedades físicas até o momento relatadas na literatura. No capítulo 3, baseado em imagens de HRETM, realizamos um estudo sobre a resposta mecânica de impacto em nanoestruturas tubulares formadas pela compactação de nanocones de carbono, onde estimamos através de dois modelos algumas propriedades mecânicas de tais estruturas. No capítulo 4, aplicamos a mesma metodologia do capítulo 3 para investigar uma provável nova nanoestrutura de carbono formada pelo empilhamento de estruturas tipo batatas-chips (nanopringles). O estudo revelou que os nanopringles são excelentes absorvedores de impacto e apresentam uma inversão coletiva de simetria (similar à da molécula de amônia) quando submetidas a um dado valor de energia de impacto. No capítulo 5, realizando cálculos ab initio (dentro do formalismo da teoria do funcional da densidade), estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de tricamadas formadas pelo empilhamento de folhas de grafeno e nitreto de boro. O estudo das tricamadas mostrou que é possível modificar o comportamento eletrônico do grafeno e a distância de separação entre as camadas com a aplicação de um campo elétrico externo, e que efeitos capacitivos foram previstos. Em seguida, no capítulo 6, destacamos os resultados mais relevantes do presente trabalho e quais as perspectivas de alguns tópicos desta tese. Por fim, apresentamos apêndices que abordam a fundamentação teórica utilizada nos capítulos de resultados. Tais apêndices foram apresentados de forma resumida, mas sempre enfatizando os pontos essenciais da teoria e sempre indicando referências completas sobre os respectivos assuntos, visto que se tratam de temas amplamente abordados na literatura.

Capítulo 2

Materiais de carbono e nitreto de boro

Atualmente, vários materiais nanoestruturados vêm se destacando para o desenvolvimento de novos e excepcionais dispositivos mecânicos ou eletro-eletrônicos. Dentre esses, podemos destacar os constituídos à base de carbono e aqueles que apresentam certas similaridades com eles. Neste capítulo, faremos uma breve revisão de algumas das principais nanoestruturas que atraíram, e ainda atraem, o interesse de pesquisadores nos mais variados campos da ciência, sendo necessária para a compreensão de alguns conceitos utilizados nesta tese.

2.1 Carbono

A palavra carbono deriva do latim *carbo*, que na época significava carvão [12], mas atualmente representa o sexto elemento químico e o mais leve entre os elementos do grupo IV da tabela periódica. Um átomo de carbono possui um total de seis elétrons, sendo que dois ocupam a camada mais interna (orbital 1s) e estão fortemente ligados ao núcleo, razão pela qual são denominados de elétrons de caroço, enquanto que os quatro elétrons (elétrons de valência) restantes são distribuídos nas camadas mais externas (orbitais 2s e 2p) podendo formar ligações químicas com outros átomos. Desta forma, a configuração eletrônica do carbono pode ser escrita como $1s^22s^22p^2$. Como no carbono a diferença de energia entre os níveis de energia dos orbitais 2p e 2s é pequena quando comparada com a energia necessária para formar ligações químicas [13], as funções de ondas para os elétrons de valência podem ser misturadas (combinadas) entre elas, ou seja, a ocupação eletrônica dos orbitais atômicos 2s e 2p pode ser alterada durante o processo de formação de ligação. O fenômeno que descreve a combinação entre os orbitais 2s e 2p é denominado de hibridização, onde para o carbono apresenta-se de três formas distintas: sp, sp² e sp³. Na hibridização do tipo sp o orbital 2s se mistura com uma das três componentes do orbital 2p, enquanto que a do tipo sp² a mistura ocorre entre o orbital 2s e duas componentes



Figura 2.1: Formas de hibridização para o átomo de carbono: (a) tipo sp; (b) sp²; e (c) sp³ [14].

do orbital 2p. Seguindo esta linha a do tipo sp³ é uma mistura com todas componentes do orbital 2p. A Figura 2.1 exemplifica os três tipos de hibridização acima mencionados.

Por causa dessa flexibilidade em formar tais tipos de hibridização, materiais de carbono podem ser encontrados em ampla variedade de configurações e formas alotrópicas como: carvão mineral e vegetal, caoíta, carbinos (sp), carbono amorfo (sp² e sp³), grafite (sp²), diamante (sp³) [7]. Entre os materiais citados o grafite e o diamante são os que mais se destacam pelas propriedades físicas que apresentam. O grafite é um material com características de um semimetal que é formado pelo empilhamento de várias camadas (folhas) de carbono (Figura 2.2(a)), sendo mantidas nessa configuração por interações fracas do tipo van der Waals o que o torna um material bem macio. Já o diamante é um material que possui alta dureza, elevado ponto de fusão, baixa reatividade química em relação ao grafite ou carbono amorfo e tem comportamento



Figura 2.2: Estrutura molecular para: (a) grafite e (b) diamante [15].



Figura 2.3: Estrutura molecular para o BN: (a) h-BN, (b) w-BN e (c) c-BN [16].

de um material isolante [7]. Cada átomo de carbono na estrutura do diamante está ligado covalentemente a outros quatro, localizados nos vértices de um tetraedro regular, ver Figura 2.2(b).

2.2 Nitreto de boro

Existe um outro material que apresenta estruturas similares às dos materiais de carbono, mas com propriedades bem diferentes, este material tem como componente básico um composto químico binário formado por átomos de boro (B) e nitrogênio (N), denominado de nitreto de boro (BN). O BN é isoeletrônico às formas alotrópicas do carbono. Na literatura, as principais fases estruturais do BN são: hexagonal (h-BN), wurtzita (w-BN) e cúbica (c-BN) [16], conforme mostrado na Figura 2.3. A primeira fase é formada de ligações do tipo sp² e as outras com ligações do tipo sp³. Como podemos ver a fase h-BN (Figura 2.3(a)) tem estrutura similar a do grafite (Figura 2.2(a)) e c-BN (Figura 2.3(b)) à do diamante (Figura 2.2(b)). Além das fases mencionadas acima, o BN pode apresentar ainda outras fases, como a fase amorfa [17]. O BN se destaca em relação a outros materiais por ter baixa reatividade química, alto ponto de fusão, baixa expansão térmica e comportamento de um material isolante [16].

2.3 Nanoestruturas

Até o início da década de 80 as únicas formas alotrópicas do carbono conhecidas eram aquelas citadas na seção 2.1. Entretanto, este conhecimento foi fortemente ampliado pelas descobertas realizadas por pesquisadores da *Rice University* e *Sussex University* [6]. O início dessas descobertas marcou também o início de uma nova era na nanotecnologia. Nas próximas subseções relatamos algumas nanoestruturas descobertas no início dos anos 80 até os tempos atuais.

2.3.1 Fulerenos

Em 1985, Kroto e colaboradores [6] ao realizarem experimentos a fim de entender os processos que ocorrem no espaço interestelar e que dariam origem a longas cadeias carbônicas, sintetizaram aglomerados moleculares constituídos por apenas átomos de carbono. Para sintetizar tais aglomerados eles utilizaram um aparato experimental desenvolvido por um grupo da *Rice University* liderado por Smalley, que vaporizava uma amostra de grafite com ajuda de um laser pulsante, ver Figura 2.4 (a). Em seguida, o material (vaporizado em certas condições experimentais) foi analisado por um espectrômetro de massa, onde mostrou que a maioria dos aglomerados sintetizados eram compostos com 60 átomos de carbono (C_{60}) e uma pequena quantidade com 70 átomos de carbono (C_{70}) [6], ver Figura 2.4 (b). Com a continuação dos experimentos, Kroto e colaboradores começaram se questionar qual seria a forma geométrica que dava tanta estabilidade a essas moléculas. O resultado que obtiveram, depois de várias hipóteses, foi que o C_{60} poderia ser esférico e o C_{70} teria uma forma de uma bola de *rugby* (oval), Figura 2.4 (c). Por possuir forma esférica o C_{60} ficou conhecido como fulereno C_{60} , em homenagem ao arquiteto estadunidense Richard Buckminster Fuller que foi o responsável por projetos de domos geométricos [7].

O experimento usado no início por Kroto apresentava limitações, pois só permitia uma produção muito pequena de C_{60} e C_{70} , o que impossibilitava seus isolamentos sem danificá-los em alguns estudos adicionais. Estas limitações em parte foram contornadas, em 1990, por Krätschmer e colaboradores [18], ao aplicar a técnica de vaporização de arco-voltaico em conjunto com bastões de carbono resistivamente aquecidos dentro de uma atmosfera de gás hélio. O uso dessa técnica permitiu a produção em massa de vários tipos de fulerenos e que grupos investigassem os fulerenos, de forma mais ampla, encontrando propriedades físicas e químicas interessantes [19–22], como também levou à descoberta de mais uma nova forma alotrópica do carbono, os nanotubos [8].



Figura 2.4: (a) Visão esquemática do aparato experimental usado por Kroto e colaboradores; (b) distribuição espectral para os aglomerados de carbono obtidos em diferentes condições experimentais [6]; e (c) modelos moleculares para o C_{60} e C_{70} .

2.3.2 Nanotubos

Um ano depois de Krätschmer anunciar que era possível sintetizar uma grande quantidade de fulerenos, um pesquisador japonês chamado Iijima veio à comunidade científica comunicar a descoberta de uma nova classe alotrópica do carbono [8]. Ao analisar seus resultados, por imagens de microscopia eletrônica, Iijima constatou que essa nova classe era formada por tubos coaxiais com diâmetros da ordem de nanômetros e comprimentos de alguns micrômetros, ver observação na Figura 2.5 (a). Tais tubos foram denominados de nanotubos de múltiplas camadas – MWCNTs (do inglês, *Multi-walled Carbon Nanotubes*). Dois anos depois, Iijima [23] e Bethune [24], sintetizaram nanotubos com uma única camada – SWCNTs (do inglês, *Single-walled Carbon Nanotubes*), Figura 2.5 (b).

Um maneira simples e didática de construir um CNT é utilizar uma rede de hexágonos e enrolar na forma de cilindro. Matematicamente, podemos pensar em uma célula unitária definida por um vetor quiral $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n,m)$, onde $n \in m$ são números inteiros ($0 \leq |m| \leq |n|$) e $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ os vetores que definem a folha de carbono (grafeno) e $a_{C-C} = 1,421$ Å o comprimento de ligação entre carbonos, ver Figura 2.6(a). Assim, dependendo da orientação espacial (quiralidade) que esta folha é enrolada, é possível construir três tipos de CNTs: *zig-zag*, *armchair* e quiral, ver Figura 2.6 (b)-(d).



Figura 2.5: Imagens obtidas por microscopia eletrônica para: (a) MWCNT [8] e (b) SWCNT [24].



Figura 2.6: (a) Representação esquemática para folha de carbono [13], (b) *zig-zag* (10,0), (c) *armchair* (6,6) e (d) quiral (7,5) [15].

Para poder investigar as propriedades dos CNTs foi preciso desenvolver e otimizar técnicas para aumentar a produção e a qualidade dos CNTs. As técnicas mais utilizadas para estes fins são: ablação a laser e deposição de vapores químicos – CVD (do inglês, *Chemical Vapor Deposition*) [13]. Diante dessas otimizações, foi possível determinar e comprovar várias propriedades dos CNTs. Resultados experimentais e teóricos, apontaram que eles são as fibras mais fortes, leves e duras já produzidas e que, em alguns casos, apresentam rigidez 50 vezes maior que o aço, podendo ser torcidos e dobrados sem que ocorra rompimento em sua estrutura [25–28]. Recentemente, foi mostrado que é possível construir músculos artificiais mais fortes e mais rápidos a base de CNTs [29]. Uma outra caraterística importante dos CNTs é que podem ter características metálicas ou semicondutoras dependendo da forma como são sintetizados ou tipo de quiralidade, fato não encontrado em outro material sem que mudanças expressivas ocorram na sua composição química ou estrutural [13]. Além das propriedades mencionadas acima, os CNTs exibem boa condutividade térmica [25] e são materiais muito utilizados em protótipos para uma gama de aplicações em diversas áreas (engenharia, química, medicina, agricultura, etc.) [30].

Poucos anos depois do surgimento dos CNTs, Rubio e colaboradores [31] propuseram a existência de nanotubos de BN (BNNTs, do inglês *boron nitride nanotubes*). Esta proposta foi baseada na similaridade dos materiais de BN com os de carbono e na análise dos cálculos realizados com a teoria *Tight Binding*, que mostrou uma estabilidade energética maior para os BNNTs em relação ao CNTs. Também no mesmo ano, Blase e colaboradores [32], através de cálculos *ab initio* com uso da teoria do funcional da densidade (DFT), verificaram a estabilidade observada por Rubio e mostraram que, ao contrário dos CNTs, os BNNTs possuem carácter isolante independente da quiralidade do mesmo. Logo em seguida, Chopra e colaboradores [33] corroboraram as previsões de Rubio e Blase com síntese dos BNNTs. A partir de então, os BNNTs foram submetidos a várias investigações (em volume menor aos CNTs), onde revelaram que eles possuíam propriedades físicas e químicas bem distintas ao seu primo orgânico, como por exemplo: comportamento eletrônico independente da quiralidade [31, 32, 34], mais resistente à oxidação [35], baixa reatividade química e maior flexibilidade [15]. Apesar do comportamento isolante em todos os BNNTs, alguns trabalhos mostraram que é possível alterar as propriedades eletrônicas desses materiais mediante a agentes externos como campo elétrico [36] e pressão hidrostática [37].

2.3.3 Nanocones

O estudo sobre nanocones de carbono – CNCs (do inglês, *Carbon Nanocones*), teve início no mesmo período da descoberta dos CNTs. Um outro trabalho de Iijima e colaboradores [38] mostrou, por imagens de HRTM, que uma das extremidades dos MWCNTs apresentava uma aparência cônica com ângulo de abertura $\approx 20^{\circ}$, ver Figura 2.7(a). Com base nessas imagens



Figura 2.7: (a) Imagens obtidas para pontas cônicas por HRETM [38] e (b) imagens de STM para CNCs (setas) com ângulo de abertura de 19,2° [9].

e no teorema de Euler para os fulerenos [7], Iijima propôs que os CNCs individuais poderiam ser encontrados e que o ângulo de abertura desses seria próximo do que ele observara no seu trabalho. A confirmação da proposta de Iijima veio logo depois com o trabalho de Ge e Satter [9], que sintetizaram, condensando vapores de carbono sobre um substrato de grafite, alguns CNCs misturados com CNTs, ver Figura 2.7(b). Os CNCs observados por Ge e Satter possuíam apenas ângulo de abertura de 19,2°, porém estes resultados levaram à especulação de que outros tipos de CNCs individuais poderiam ser encontrados, mas que apenas 5 configurações com ângulos de abertura distintos poderiam existir.

Nesse período grande parte dos grupos de pesquisa dessa área estava mais interessada nos CNTs do que nos CNCs, assim o trabalho de Ge e Satter ganhou pouca atenção. Entretanto, três anos depois, Krishman e colaboradores [39], trouxeram os CNCs ao foco das atenções com a divulgação da síntese dos 5 tipos deCNCs, previstos anteriormente, através da pirólise de hidro-carbonetos (Figura 2.8).

Geometricamente, podemos construir os CNCs a partir de discos de grafeno. Para isto devemos retirar uma cunha com ângulo do setor circular (ângulo de disclinação – θ_d) proporcional a 60° e em seguida interligar as bordas do disco onde foi retirada a cunha, ver Figura 2.9. Este procedimento gera um conjunto de defeitos pentagonais no ápice do cone, sendo que o número de pentágonos (*n*) presentes no ápice pode ser relacionado com o ângulo de disclinação total por $\theta_d = n \times 60^\circ$, onde *n* pode assumir valores inteiros entre 1 e 5. Também é possível correlacionar o ângulo de abertura do cone (θ) com o θ_d pela equação:

$$\theta = 2 \arcsin\left(1 - \frac{\theta_d}{360^\circ}\right).$$
 (2.1)

Assim os CNCs mostrados na Figura 2.8 possuem os seguintes ângulos de disclinação: (a) $\theta_d = 300^\circ$, (b) $\theta_d = 240^\circ$, (c) $\theta_d = 180^\circ$, (d) $\theta_d = 120^\circ$ e (e) $\theta_d = 60^\circ$.



Figura 2.8: Imagens obtidas por microscopia eletrônica para 5 tipos de CNCs, com os seguintes ângulos de abertura: (a) 19,2°, (b) 38,9°, (c) 60°, (d) 84,6°, (e) 112,9° e (f) imagem da ponta do CNC da figura (a) [39].



Figura 2.9: Modelo para gerar um CNC: (a) disco de grafeno; (b) cunha ($\theta_d = 60^\circ$); e (c) CNC (com um pentágono no ápice).


Figura 2.10: Comportamento mecânico para um CNC quando comprimido por um indentador esférico: (a) curva da energia de inversão; e (b) modelo esquemático da compressão [46].

Estudos realizados sobre os CNCs mostraram que eles possuem excelentes propriedades de emissão de campo, podendo ser ajustada de acordo com o número de defeitos topológicos contidos nos ápices [40–43]. Do ponto de vista mecânico, estudos apontam que a resistência e a rigidez estrutural são significativamente dependentes do ângulo de abertura dos CNCs [44,45]. Em 2004, Crespi e colaboradores [46] reportaram que os CNCs apresentavam uma inversão quiral (tipo amônia) quando comprimidos por um indentador esférico, ver Figura 2.10. Neste trabalho, eles observaram que a inversão deixava de ocorrer e a resistência mecânica dos nanocones poderia ser aumentada (em até 40%) quando hidrogênios fossem adicionados aos defeitos topológicos. Com relação à estabilidade térmica foi observado, por simulações de dinâmica molecular, que a temperatura de fusão dos CNCs aumenta com o aumento do ângulo de abertura [47].

De maneira similar aos CNCs, também é possível encontrar nanoestruturas cônicas de BN. As primeiras observações dessas estruturas foram reportadas nos trabalhos de Bourgeois [48,49] e Terauchi [50], que sintetizaram nanocones de BN – BNNCs (do inglês, *Boron Nitride Nanocones*) com ângulo de disclinação 240° (na maioria das amostras). Ao contrário dos CNCs, os BNNCs por eles sintetizados não foram encontrados de forma individual e sim pelo empilhamento de cones do mesmo tipo. Pensando de forma análoga aos CNCs, podemos construir BNNCs a partir de uma folha circular de BN, porém se retirarmos cunhas com ângulos proporcionais a 60° os cones formados poderiam apresentar ligações do tipo B–B e N–N. Esses tipos de ligações são energeticamente mais fracas em relação à ligação B-N, o que torna os BNNCs com essas ligações instáveis. Entretanto, quando retiramos cunhas com ângulos proporcionais a 120° os cones gerados terão apenas ligações B–N, logo possivelmente mais estáveis. Desta forma, analisando uma folha circular BN podemos observar que apenas dois tipos de BNNCs poderiam atender tal

condição. Esta seria uma possível explicação para os resultados pioneiros sobre os BNNCs encontrados com ângulo de disclinação 240°. Na literatura a maioria dos trabalhos teóricos são referentes aos BNNCs de 120° e 240° (em grande parte). Tais trabalhos apontam que eles são fortes candidatos a serem usados como fonte de emissão de campo [51–53].

2.3.4 Grafeno

Embora o grafeno (uma única folha de grafite) seja considerado a base para a construção de nanoestruturas alotrópicas do carbono (grafite, fulerenos, CNTs e CNCs), ele só veio a ser isolado e caracterizado recentemente [54]. Ele consiste numa rede bidimensional formada por unidades hexagonais de átomos de carbono com hibridização sp², em que o comprimento de ligação C–C é 1,42Å e possuindo a espessura da ordem de um átomo, ver Figura 2.11. O estudo do grafeno, assim como a verificação de suas peculiares propriedades físicas, teve início em 2004 com o trabalho realizado por Novoselov e colaboradores [54]. O método utilizado por estes pesquisadores foi muito simples, eles utilizaram uma fita adesiva e começaram a exfoliar, de forma mecânica, uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado – HOPG (do inglês, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), onde o resultado desse procedimento levou-os à observação de folhas isoladas de grafite, ou seja, o grafeno.



Figura 2.11: Modelo molecular para o grafeno.

Algumas propriedades também foram obtidas neste trabalho inicial, mas a que mais chamou a atenção da comunidade científica foi o alto valor para a mobilidade eletrônica dos portadores de carga, cujo valor foi de \approx 15.000 cm²/Vs à temperatura ambiente [54]. Estudos posteriores, mostraram que os portadores de carga no grafeno se comportavam como partículas relativísticas, pois apresentavam valores nulos para massa efetiva [55], fato que colocou o grafeno como primeiro material da matéria condensada com grandes possibilidades de ser usado em investigações para permitir o acesso a fenômenos da quântica relativística, de forma simples e barata. A partir de então o grafeno foi constantemente investigado e a cada investigação novas propriedades eletrônicas [56–58], mecânicas [59–62], térmicas [63], óticas [64] e químicas [65–68] eram encontradas. O impacto dessas descobertas foi bastante significativo, e em 2010 Geim e Novoselov foram laureados com o prêmio Nobel de Física, por suas contribuições para o entendimento das propriedades desse material.

O grafeno tem sido sintetizado sobre vários substratos, mas a maioria deles apresentam parâmetros estruturais diferentes do grafeno, o que leva a dificuldades em explorar mais efetivamente suas propriedades. Um material com características similares aos materiais de carbono é o h–BN (mencionado na seção 2.2), por exemplo, ele e o grafite (seção 2.1) são bem parecidos do ponto de vista estrutural. Tal semelhança levou pesquisadores a olhar de outra forma para o h–BN, e recentemente começaram a produzir folhas individuais de h-BN [69–71]. Um modelo molecular para uma folha de h–BN pode ser visto na Figura 2.12. Um folha de h–BN, ao contrário do grafeno, tem característica de um material isolante, com gap de 4,7 eV [72] e mais estável a temperaturas acima de 1000 K [73]. Ao que tudo indica as folhas de h-BN vêm se tornando materiais ideais para serem utilizados em conjunto com o grafeno no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, por exemplo transistor [74].



Figura 2.12: Modelo molecular para uma folha de h-BN, onde os átomos de boro e nitrogênio são representados pelas cores rosa e azul, respectivamente.

Capítulo 3

Nanoestruturas tubulares formadas por nanocones

Neste capítulo apresentamos um estudo sobre a resposta mecânica de impacto em nanoestruturas tubulares formadas por nanocones de carbono (NTNC). Primeiramente, discutiremos de maneira geral sobre tais nanoestruturas, alguns processos de síntese e modelos estruturais encontrados na literatura. Em seguida, apresentamos nossos resultados obtidos quando as NTNC são submetidas a grandes impactos mecânicos.

3.1 Síntese e modelos estruturais

Em 2001, Terrones e colaboradores [75] apresentaram um trabalho onde nanofibras de carbono eram produzidas pela pirólise de precursores de paládio (Pd) em atmosfera de argônio (Ar). As nanofibras produzidas com este método eram formadas por CNCs empilhados, onde o ângulo de abertura dos CNCs individuais variava entre 32° e 82°. Segundo eles, em uma das extremidades da nanofibra, nanopartículas de paládio (com a forma geométrica de um diamante), eram encontradas e a estas associaram a causa da formação de nanocones empilhados. Um ano depois, Endo e colaboradores [76] propuseram um modelo estrutural, com base na caracterização estrutural de nanofibras de carbono obtidas de maneira similar a Terrones [75], mas usando ferroceno e pentacarbonilferro como catalisadores, cujo objetivo era entender como os nanocones eram dispostos e que tipos de nanocones formavam as nanofibras. O modelo proposto sugeria que as nanofibras fossem constituídas por troncos de nanocones, denominados cones abertos, e estes agrupavam-se em pilhas dando uma aparência quase reta e quase tubular para as nanofibras (Figura 3.1).

O modelo proposto por Endo [76], apesar de ser simples, não pôde ser explicado com base



Figura 3.1: (a)–(b) Imagens obtidas por HRTEM para nanofibras de carbono formadas por CNCs abertos empilhados; e (c) modelo molecular para representar as nanofibras [76].

no uso de CNCs ideais, descritos no Capítulo 2 desta tese, devido ao fato de que os ângulos de abertura dos CNCs abertos (obtidos por Terrones e Endo) são bem diferentes dos ângulos encontrados nos CNCs ideais. Outro ponto a ser destacado sobre este modelo seria sua incapacidade de explicar a boa condutividade eletrônica e resistência mecânica na direção axial das nanofibras de carbono [77–79]. Logo em seguida, Jaszzak e colaboradores [80] apresentaram a síntese de um novo tipo de nanoestrutura de carbono cônica. Estas novas nanoestruturas eram formadas pelo crescimento helicoidal cônico de carbono em um dado eixo (Figura 3.2) e apresentavam um ângulo de abertura bem próximo daqueles encontrados nos CNCs individuais, além de uma extremidade cônica que poderia ser usada para entender e explorar a condutividade eletrônica das nanofibras. Assim, baseado neste trabalho, Eksioğlu e Nadarajah [79] fizeram um modelamento molecular e análise estrutural, para nanoestruturas cônicas não-helicoidais e helicoidais de carbono, com a finalidade de compreender a formação de tais nanoestruturas. Eles chegaram à conclusão que era muito difícil saber, por imagens obtidas por TEM, se as nanoestruturas cônicas eram compostas de nanocones (abertos ou fechados) ou crescimento de nanocones helicoidais. No entanto, propuseram que o modelo helicoidal poderia ser o mais adequado para ser utilizado na descrição das nanofibras cônicas.

Por outro lado, em 2007, um trabalho publicado por Lin e colaboradores [81], reportaram a síntese de nanoestruturas com uma extremidade cônica e aparentemente tubular constituídas por CNCs ideais (Figura 3.3(a),(c)-(e)) e algumas nanoestruturas similares àquelas formadas pelo crescimento helicoidal cônico (Figura 3.3(b)). Este trabalho mostrou que nanoestruturas tubulares formadas por nanocones de carbono (NTNC) empilhados de vários tipos podem ser sintetizadas e que há uma gama de informações físicas que ainda precisam ser investigadas.



Figura 3.2: (a) Imagem obtida por SEM para a nanoestrutura formada pelo crescimento helicoidal cônico; e (b) modelo esquemático para explicar o crescimento das nanoestruturas cônicas [80].

Motivados por este trabalho, aqui apresentamos o nosso estudo realizado sobre o comportamento dinâmico e estrutural das NTNC quando submetidas a impactos balísticos por projéteis esféricos. Devido à complexidade na construção de nanoestruturas helicoidais cônicas, a flexibilidade na escolha do ângulo de superposição leva a uma dificuldade na previsão do ângulo de abertura cônica das NTNC. O estudo aqui proposto, está restrito para NTNC formadas por nanocones fechados.

3.2 NTNC submetidas a grandes impactos

As nanoestruturas estudadas foram construídas por CNCs com ângulos de disclinação 60°, 120° e 180°, similar aos obtidos por Lin [81]. Entretanto, exceto o CNC–60°, os CNCs utilizados diferem um pouco dos CNCs ideais. Conforme a Figura 3.4, estes CNCs possuem um defeito topológico no ápice na forma de triângulo (CNC–180°) ou quadrado (CNC–120°) no lugar de pentágonos (CNCs ideais), mas mesmo com a inclusão desses defeitos eles ainda possuem ângulos de abertura próximos ao dos CNCs ideais. Isto mostra que o ângulo de abertura dos CNCs é fortemente dependente do ângulo total de disclinação, fato também observado na Ref. [79]. A escolha por termos optado pelo uso de CNCs com triângulo e quadrado no ápice pode ser justificada pelo nosso objetivo em investigar as contribuições das interações de van der Waals e da elasticidade dos CNCs individuais sob impacto nas NTNC. Além disso, alguns trabalhos apontam que estes tipos de CNCs possuem um comportamento similar aos CNCs ideais quando submetidos a outras situações físicas [82,83].

As NTNC sob impacto foram estudadas com ajuda de modelos teóricos, que são descritos nas próximas seções bem como os resultados obtidos.



Figura 3.3: (a)–(b) Imagens obtidas por SEM para NTNC formadas com nanocones fechados e pelo crescimento helicoidal cônico, respectivamente [81]. Modelo molecular para as NTNC com nanocones fechados e no canto direito parte superior das figuras imagens obtidas por TEM das nanoestruturas sintetizadas: (c) NTNC com nanocones com ângulo de disclinação 180°; (d) NTNC com nanocones com ângulo de disclinação 120°; e (e) NTNC com nanocones com ângulo de disclinação 60° [81].



Figura 3.4: Modelo molecular para os CNCs utilizados nesse estudo: (a) folha de grafeno depois que uma cunha é retirada para poder formar o cone; (b) CNC–60°; (c) CNC–180°; e (d) CNC–120°. Em destaque, na cor vermelha, são mostrados os defeitos topológicos (pentágono, triângulo e quadrado) presentes no ápice.

3.2.1 Modelo mecânico

Com base na mecânica de meios contínuos apresentamos um modelo simples para nos ajudar a entender as principais fontes da rigidez dos CNCs. No caso das NTNC identificamos duas fontes relevantes: (i) a resistência de cada CNC ao aumentar seu ângulo de abertura e; (ii) as interações de van der Waals entre CNCs adjacentes.

Podemos modelar a fonte (i) calculando a energia elástica do CNC (E_{el}). A expressão que descreve esta energia foi proposta por Zhang e colaboradores [84], e é dada por:

$$E_{el} = \pi k_c \left[\frac{\cos^2(\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)} \right] \ln \left[\frac{r + h \operatorname{tg}(\alpha/2)}{r} \right] + 4\pi (2k_c + k_g), \qquad (3.1)$$

onde α , $h \in r$ são parâmetros geométricos de um cone (Figura 3.5) e, k_c and k_g , a constante elástica à flexão e o módulo *saddle-splay* (módulo elástico de curvatura gaussiana), respectivamente, da membrana que forma o cone [85,86].

Supondo que durante o impacto, ao longo do eixo, o nanocone sofre um acréscimo no seu ângulo de abertura ($\Delta \alpha$), uma expressão para a constante de Hooke de um cone, devido à resistência ao abrir α , pode ser determinada.



Figura 3.5: (a) Parâmetros geométricos de um cone: α , h, $R \in r$ são o ângulo de abertura, a altura ou distância entre as duas seções de $R \in r$, o raio superior e raio da base, respectivamente. $l \in l_0$ são os comprimentos da parte lateral do cone à seção com raio r e a distância da parte lateral da seção de raio r até o ápice do cone, respectivamente. z é altura do cone com relação ao ápice. (b) Indicamos que quando o ângulo de abertura sofre um acréscimo, $\Delta \alpha$, este é acompanhado por decréscimo, Δz , na altura do cone.

Considerando z como a direção axial do cone (Figura 3.5(a)), podemos reescrever a eq.(3.1) em termos de z e dos parâmetros geométricos do cone da seguinte forma:

$$E_{el} = \pi k_c \left[\frac{z^2}{(l+l_0)\sqrt{(l+l_0)^2 - z^2}} \right] \ln \left[\frac{l+l_0}{l_0} \right] + 4\pi (2k_c + k_g), \qquad (3.2)$$

onde $l \in l_0$ são tomados como quantidades fixas, desde que não variem com os acréscimos no ângulo de abertura. Desta forma, definindo a constante elástica da mola de um cone devido a uma pequena variação do seu ângulo de abertura ($\Delta \alpha$), como $k_{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{d^2 E_{el}}{dz^2}|_{\alpha}$, chegamos ao seguinte resultado:

$$k_{\alpha} = \frac{\pi k_{c}}{2(l+l_{0})^{2}} \ln\left[\frac{l+l_{0}}{l_{0}}\right] \left\{\frac{2+5\cot^{2}(\alpha/2)+3\cot^{4}(\alpha/2)}{\sin(\alpha/2)}\right\}.$$
(3.3)

A descrição da fonte (ii) requer o conhecimento das interações de van der Waals entre pares de CNCs ao longo do eixo que eles são empilhados. Para este fim, realizamos um estudo sobre a distância de equilíbrio entre os ápices de dois cones usando o mesmo potencial utilizado na dinâmica molecular de impacto (descrita na próxima subseção). Essencialmente, utilizamos os valores de energia de um par de cones empilhados em função da distância entre os ápices desses cones (*d*), depois realizamos um ajuste por uma parábola na curva de energia em torno da distância de equilíbrio (d_0), correspondente ao menor valor de energia do sistema. Desta forma, obtivemos a constante elástica da mola devido à interação de van der Waals (k_{vdw}) entre dois CNCs adjacentes.

Para avaliar a exatidão da ordem de grandeza da k_{vdw} , mencionada acima, utilizamos um potencial universal bem consolidado definido por Girifalco e colaboradores [87], que descreve a interação entre duas estruturas grafíticas adjacentes como, por exemplo: grafeno-grafeno, fulereno-fulereno, CNT-CNT, fulereno-CNT, fulereno-grafeno, etc. De acordo com a Ref. [87] esta interação pode ser representada pela expressão:

$$\tilde{\Phi}(\tilde{R}) = -\frac{1}{0,6} \left[\left(\frac{3,41}{3,13\tilde{R}+0,28} \right)^4 - 0, 4 \left(\frac{3,41}{3,13\tilde{R}+0,28} \right)^{10} \right],$$
(3.4)

onde $\tilde{\Phi} \equiv \frac{\Phi(R)}{|\Phi(R_0)|}$ é uma função adimensional de uma distância adimensional $\tilde{R} \equiv \frac{R-\rho}{R_0-\rho}$, $\Phi(R_0)$ é a profundidade do poço de potencial, R_0 a distância de equilíbrio e ρ um parâmetro que depende do sistema em questão.

Uma vez que a constante elástica da mola correspondente à interação de van der Waals entre duas estruturas grafíticas ($k_{\rm VdW} \equiv \frac{1}{2} \frac{d^2 \Phi}{dR^2}|_{R=R_0}$), pode ser obtida com o uso do potencial universal [87], foi possível a obtenção da seguinte expressão:

$$k_{\rm vdw} = 16, 8 \frac{|\Phi(R_0)|}{(R_0 - \rho)^2}.$$
 (3.5)

Como, na literatura, não há valores de ρ para interação de um par de CNCs usaremos a Eq.(3.5) para estimar a ordem de grandeza de $k_{\rm vdw}$, considerando a interação de duas camadas de grafeno tendo a mesma área superficial dos CNCs interagentes. Além disso, esta equação e os resultados de dinâmica molecular de impacto podem ser usados para estimar o valor de ρ para CNCs interagentes.

3.2.2 Modelo computacional: dinâmica molecular de impacto

Os modelos moleculares para as NTNC, investigadas neste estudo, foram construídos pelo empilhamendo de CNCs homogêneos baseado nas imagens da Figura 3.3(c)-(e). Assim, diferentes NTNC foram formadas variando o número de CNCs empilhados (15, 20 e 30). A Figura 3.6 ilustra tais nanoestruturas. A força que mantém os CNCs empilhados na direção axial é a de van der Waals [75, 76, 81, 88]. Tendo em vista que os trabalhos experimentais, encontrados na literatura, até o presente momento, não apresentam valores para a distância de equilíbrio entre os ápices de CNCs adjacentes, pois acreditam que estes valores dependem do tipo de procedimento experimental utilizado para sintetizar as NTNC [75, 76], resolvemos investigar qual seria essa distância calculando a energia de certa configuração para cada variação na distância entre os

ápices de dois CNCs e analisando qual distância corresponde ao menor valor de energia do sistema. Os valores obtidos foram os seguintes: 6,7 Å, 5,1 Å e 4,2 Å correspondentes aos pares de CNC–180°, CNC–120° e CNC–60°, respectivamente. Tais valores foram usados na construção de cada NTNC citada acima e na estimativa da k_{vdw} , mencionada na seção anterior. Estes valores estão em ótimo acordo com aqueles obtidos teoricamente no trabalho de Baown e Hill [89].

O número de átomos de cada NTNC está relacionado ao número de CNCs empilhados (que a partir de agora chamaremos de camadas) e seus valores bem como os raios de cada NTNC são mostrados na Tabela 3.1.

Tipo de NTNC	Número de camadas	Átomos	Raio [Å]
180 °	15	4905	$r_1 = 11,50$
	20	6540	1 ,
	30	9810	
120 °	15	8700	$r_2 = 17,05$
	20	11600	
	30	17400	
60 °	15	19875	$r_3 = 29,35$
	20	26500	
	30	39750	

Tabela 3.1: Número de átomos envolvidos nas simulações. A primeira coluna representa o ângulo de disclinação nanocone utilizado para gerar as NTNCs.

De maneira a investigar a resposta mecânica das NTNC quando submetidas a impactos balísticos, realizamos simulações de dinâmica molecular de impacto (que chamaremos agora simplesmente de SDMI) usando um projétil esférico (Figura 3.6(a)) com diferentes velocidades ou energias cinéticas iniciais, de modo a observar situações onde há desmanche das NTNC ou aparecimento de rupturas das camadas. Para estes casos, o campo de força AIREBO (do inglês – *Adaptive Intermolecular Empirical Bond-Order*) [90] foi utilizado. O AIREBO é um campo similar ao desenvolvido por Brenner e colaboradores [91,92], que incorpora algumas modificações funcionais através de um tratamento adaptável para as interações intermoleculares de átomos ligados e não-ligados, sendo capaz de simular situações onde pode ocorrer quebra e formação de ligações químicas. Além disso, ele tem se mostrado muito eficiente na descrição das propriedades estruturais de nanoestruturas de carbono sujeitas a deformações mecânicas [93–95]. Maiores detalhes sobre o AIREBO são fornecidos no Apêndice A.



Figura 3.6: Modelos moleculares de algumas NTNC usadas nas simulações: (a) NTNC formadas por CNC– 180°; (b) CNC–120°; e (c) CNC–60°. As figuras (a)-(c) são compostas por 15 camadas cada e a esfera verde, acima das NTNC, representa o projétil que colide com o centro da parte superior das NTNC. r_1 , r_2 e r_3 são os raios dos CNCs (a), (b) and (c), respectivamente.

Todas as SDMI foram realizadas com o código computacional MD-ENGINE desenvolvido no nosso grupo, escrito anteriormente pelo professor Sócrates Dantas (atualmente no Departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora) e modificado pelo professor Victor Coluci (atualmente no Centro Superior de Educação Tecnológica da UNICAMP), que foram estudantes do grupo. A linguagem de programação usada no MD-ENGINE é FORTRAN 77 e sua compilação foi otimizada usando recursos do compilador ifort da Intel.

As NTNC foram submetidas a duas velocidades iniciais de impacto (250 m/s e 500 m/s) ou energia cinética (correspondente a 77, 77 eV e 311, 11 eV) por um projétil esférico rígido localizado a 80 Å acima da última camada das NTNC e com um raio de 32, 30 Å. Antes de iniciarmos as SDMI as NTNC foram relaxadas para reduzir o estresse entre as camadas empilhadas. Alguns átomos da primeira camada, que fazem parte da base das NTNC, foram fixados durante as simulações, a fim de representar um possível substrato. As SDMI foram efetuadas a temperatura de 300 K, mantidas próximo a este valor com uso do método de escalonamento de velocidade, e o tempo total de simulação foi de 50 ps com um intervalo de tempo para a integração das equações de movimento de 0,5 fs. A interação entre o projétil e o átomo de carbono foi modelada por meio do potencial de Lennard-Jones com os mesmos parâmetros usados no trabalho realizado por Coluci e colaboradores [95].

3.2.3 Resultados e discussão

Para analisar o comportamento das NTNC ao serem atingidas pelo projétil, calculamos a evolução temporal da energia cinética (E_k) do projétil durante toda a colisão, ou seja, instantes antes do contato entre o projétil e o topo das NTNC e depois que o projétil é "ricocheteado" pelas NTNC. As curvas que descrevem esta evolução são mostradas na Figura 3.7, onde as figuras da coluna esquerda representam os casos submetidos a $v_1 = 250$ m/s e as da coluna direita os casos submetidos a $v_2 = 500$ m/s. Nessa mesma figura, representamos as NTNC formadas por 15, 20 e 30 camadas por 15c, 20c e 30c, respectivamente.

Na Figura 3.7 podemos observar que, pouco antes da colisão, a energia cinética do projétil sofre um leve aumento. Este acréscimo deve-se à força atrativa de van der Waals entre o projétil e o topo da pilha. Por outro lado, durante a colisão, ela vai diminuindo indicando que parte dessa energia está sendo transferida para os CNCs das NTNC. Depois de um certo intervalo de tempo o projétil para, e em seguida retorna, se desprendendo das NTNC com uma energia cinética final menor do aquela antes do impacto. Este comportamento, que independe da velocidade inicial de impacto, deixa claro que as NTNC absorvem uma certa quantidade de energia que aumenta com o aumento do número das camadas.

O outro ponto a ser observado na Figura 3.7(a)-(b), para a pilha com 30c, é a grande di-



Figura 3.7: Perfil da evolução temporal da energia cinética (E_k) do projétil esférico com velocidade inicial $v_1 = 250 \text{ m/s}$ (coluna da esquerda) e $v_2 = 500 \text{ m/s}$ (coluna da direita), durante a colisão com as NTNC formadas por nanocones: (a)–(b) CNC–180°, (c)–(d) CNC–120° e (e)–(f) CNC–60°.



Figura 3.8: Quadros de alguns instantes da colisão entre o projétil e as NTNC: (a) formadas com CNC–180° de 30c para v = 250m/s; (b) formadas com CNC–180° de 20c e 30c para v = 500m/s; e (c) formadas com CNC–60° de 15c e 30c para v = 250m/s e 30c para v = 500m/s, respectivamente nesta ordem. As figuras (a) e (b) mostram casos onde ocorreu o desmanche das pilhas e (c) casos onde o projétil não conseguiu ser ricocheteado (ficou preso).

minuição de energia cinética final do projétil. Esta aparente diminuição não está estritamente relacionada com o amortecimento total do projétil, e sim que a NTNC foi desmanchada antes que o projétil pudesse ser ricocheteado, ver Figura 3.8(a)–(b). Uma situação similar ocorre para NTNC com 20c (Figura 3.7(b)), mas o desmanche ocorre depois que o projétil perde o contato com a pilha (Figura 3.8(b) centro) e por isso a energia cinética final do projétil é maior que nos casos com 30c (Figura 3.7(a)–(b)). Acreditamos que o principal motivo que leva a tal desmanche, quando atingidas pelo projétil, é devido à grande instabilidade estrutural dessas NTNC associada aos seus tamanhos, oscilações laterais e a possíveis efeitos de flambagem (flexão lateral devido à compressão axial). Em outras palavras, podemos dizer que a força que mantém os CNCs empilhados é suprimida por esses efeitos e como consequência a NTNC é desmanchada.

Para os outros casos mostrados na Figura 3.7(c)-(f) o desmanche não foi observado, pois a área superficial delas é maior que o caso da Figura 3.8(a)-(b) e isto resulta numa maior esta-

bilidade lateral quando essas NTNC são submetidas às energias cinéticas de impacto maior. Em especial, o caso das NTNC formadas por CNCs–60° e submetidas a 250 m/s (Figura 3.7(e)) e 500 m/s (Figura 3.7(f) para 30c), a energia cinética final do projétil tende a zero. Entretanto, este "amortecimento total" é porque o projétil não consegue ter uma energia cinética final para vencer a atração que sofre quando está prestes a perder o contato com o topo da pilha.

Com base nesses resultados, mostrados na Figura 3.7, foi possível calcular o percentual de energia absorvida ($\Delta E_{absor}^{(v)}$) pelas NTNC depois de serem atingidas pelo projétil usando a seguinte expressão:

$$\Delta E_{absor}^{(v)} = \frac{|E_f - E_i|}{E_i} \times 100\%$$
(3.6)

onde, $E_i \in E_f$ representam a energia cinética inicial e final do projétil, respectivamente. A Tabela 3.2 mostra os valores do $\Delta E_{absor}^{(v)}$ das NTNC apenas para os casos onde não há desmanche das NTNC e quando o projétil é ricocheteado. Analisando a Tabela 3.2 pode-se dizer que a energia absorvida aumenta com o aumento das camadas e com o tamanho do ângulo de abertura dos CNCS.

Tipos de NTCN	Camadas	$\Delta E_{absor}^{(\mathrm{v}_1)}\%$	$\Delta E_{absor}^{(\mathrm{v}_2)}$ %
1000	1 -	10.04	10.05
180°	15	18,24	18,35
	20	26,03	53,32
	30	-	-
120 ^o	15	18,11	19,13
	20	31,64	28,70
	30	33,50	33,68
60 ⁰	15	-	63,63
	20	-	77,07
	30	-	-

Tabela 3.2: Percentual de energia cinética absorvida pelas NTNC quanto submetidas a impactos balísticos para dois tipos de velocidades iniciais $v_1 = 250 \text{ m/s}$ e $v_2 = 500 \text{ m/s}$.

Ao colidir com as NTNC o projétil experimenta uma força na direção em que o mesmo se desloca (eixo-z). O perfil desta força em função do deslocamento do projétil, durante o início da colisão (compressão inicial da pilha) até momento em que o projétil para totalmente (compressão máxima da pilha), para os valores de energia de cinética inicial utilizados, é mostrado na Figura 3.9. Analisando estas curvas (Figura 3.9(a)-(f)) foi possível observar uma característica

similar entre elas, cada uma apresenta um regime linear, independente do número de camadas que constituem as NTNC. Tal regime nos levou a propor um modelo em que as camadas das NTNC fossem representadas por molas ligadas em série. Observamos também que há diferenças nos valores das forças e das inclinações das curvas. Tais diferenças resultam das diferenças no tamanho das NTNC e do tipo de CNCs que as formam, que por sua vez, implicam em diferentes maneiras como a energia é dissipada através de oscilações laterais. As curvas para as NTNC com 30c formadas por CNC–180° não são mostradas na Figura 3.9(a)-(b), pois sofrem desmanche durante o impacto.

Antes de apresentarmos os valores encontrados para a constante elástica das molas através da SDMI, primeiro analisamos os valores para a constante elástica da mola k_a e k_{vdw} dos três tipos de CNCs, que constituem as NTNC, com uso das expressões obtidas na seção 3.2.1. A Tabela 3.3 mostra os valores calculados para k_{α} e k_{vdw} . Como podemos observar os valores encontrados para k_{α} são duas ordens de grandeza menor que os da k_{vdw} , isto nos leva a crer que a rigidez de um cone individual, devido a um aumento no ângulo de abertura, pode ser desprezada em relação àquela de dois cones empilhados. Por outro lado, para saber se a ordem de grandeza dos valores de k_{vdw} estão dentro de uma margem aceitável usamos a Eq. (3.5) para a interação de van der Waals entre duas folhas de grafeno adjacentes, onde cada folha possui uma área superficial de 2830 Å² (equivalente a um disco de raio \sim 30 Å). O valor que encontramos foi de $k_{\rm max}^{\rm graphene} \simeq 74,35 {\rm eV}/{\rm \AA}^2$, o qual tem a mesma ordem de grandeza dos valores mostrados na Tabela 3.3. Um ponto a ser destacado é que a área superficial de cada CNC aumenta com a diminuição do ângulo de disclinação, logo a tendência dos valores de k_{vdw} é de aumentar com a diminuição do ângulo de disclinação, como observado nos valores mostrados na Tabela 3.3. Após a obtenção dos valores da k_{vdw} , foi possível calcular $\Phi(R_0)$ e ρ para cada tipo de CNC utilizado (ver Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Constantes elásticas das molas devido a um acréscimo no ângulo de abertura dos CNCs (k_{α}) e a interação de van der Waals entre dois cones (k_{vdw}) que foi obtida por simulações de equilíbrio. As duas últimas colunas mostram os valores obtidos para o potencial universal grafítico ($\Phi(R_0)$) dado pela Eq.(3.4) [87] e o parâmetro ρ , estimado pela Eq. (3.5) usando os resultados de k_{vdw} .

Tipos de CNCs	k_{α} (eV/Å ²)	k _{vdw} (eV/Å ²)	$\Phi(R_0)$ (eV/atom)	ρ (Å)
180 ⁰	0,66	12,83	0,0166	2,97
120 ⁰	0,14	43,92	0,0196	2,15
60 ⁰	0,03	141,0	0,0212	1,52



Figura 3.9: Perfil da força (F_z) em função do deslocamento para o projétil esférico com velocidade inicial, $v_1 = 250 \text{ m/s}$ (coluna da esquerda) e $v_2 = 500 \text{ m/s}$ (coluna da direita), durante a colisão com as NTNC formadas por nanocones: (a)–(b) CNC–180°; (c)–(d) CNC–120°; e (e)–(f) CNC–60°.

Com o objetivo de analisar os resultados obtidos pelas SDMI em relação aos do modelo mecânico, modelamos cada NTNC como uma associação de molas dispostas em série. Como cada NTNC é formada por CNCs idênticos, a constante elástica da mola equivalente (k_{eq}) dessa associação é dada por:

$$k_{\rm eq} = \frac{k}{n},\tag{3.7}$$

onde *k* e *n*, representam a constante elástica da mola individual e o número de molas individuais, respectivamente. Nas NTNC cada mola individual pode ser representada por um CNC (se a resistência ao variar o ângulo de abertura for considerada) ou um par de CNCs (se a interação de van der Waals for considerada). Nesse estudo os dois casos estão presentes. Porém, como $k_{\alpha} \ll k_{\rm vdw}$ (Tabela 3.3) a constante elástica efetiva da mola ($k_{\rm eff}$) a ser usada para o sistema será aquela considerada como a resultante de conjunto de molas associadas em série, em que cada mola individual resulta da interação de van der Waals entre camadas adjacentes. O número de molas individuais em série, para este caso, é igual ao número de camadas adjacentes menos um.

Na Tabela 3.4 são mostrados os valores das constantes elásticas efetivas das molas obtidas através da inclinação das curvas da Figura 3.9 e aquelas obtidas pela Eq. 3.7 em conjunto com os valores de k_{vdw} para cada tipo de CNCs listados na Tabela 3.3. Os valores em que há uma concordância entre os dois tipos de cálculo estão destacados em negrito. Tanto na Tabela 3.3

Tabela 3.4: Constantes elasticas efetivas das molas, k_{eff} , de cada NTNC calculada a partir: (1) da inclina-
ção da curva força-deslocamento obtidas com as SDMI, para as duas velocidades (v_1 and v_2) do projétil
(colunas 3 e 4); e (ii) dos valores de k_{vdw} de cada CNCs mostrados na Tabela 3.3, usando a Eq. (3.7) e
n = (número de camadas adjacentes - 1) (coluna 5).

NTNC	número de	k _{eff} das	k _{eff} das	$k_{\rm eff}$ com uso de
	camadas	SDMI–v ₁	SDMI-v ₂	k _{vdw}
		$(eV/Å^2)$	$(eV/Å^2)$	$(eV/Å^2)$
180 ^o	15	2,20	3,07	0,92
180 ⁰	20	2,17	1,87	0,68
120 ^o	15	3,36	6,95	3,14
120 ⁰	20	5,07	6,78	2,31
120 ⁰	30	3,99	6,26	1,51
60 ⁰	15	19,7	31,41	10,10
60 ⁰	20	7,01	13,33	7,42
60 ⁰	30	5,05	31,18	4,86

como na Tabela 3.4, quanto menor o ângulo de disclinação maior são os valores de k_{vdw} . Com base no modelo mecânico, tal comportamento está diretamente associado à interação de van der Waals entre as camadas adjacentes, pois para camadas com ângulos de disclinação menores,

maior será sua superfície lateral e como consequência surge um aumento na interação de van der Waals.

Por outro lado, na Tabela 3.4, apenas alguns valores de k_{eff} , para os modelos das NTNC estudadas, apresentaram uma concordância entre valores obtidos pelas SDMI e pelo modelo de molas em série. Grande parte dessa concordância ocorreu entre as estruturas formadas por CNCs com ângulo de disclinação maior e submetidas a um impacto pelo projétil com energia cinética mais baixa.

Entretanto, analisando os vídeos das simulações, no instante inicial em que o projétil toca os CNCs, observa-se que apenas algumas camadas são comprimidas no mesmo instante, enquanto que outras (aquelas mais próximas da base da pilha) demoram um certo tempo para sentir e responder ao impacto do projétil. Em outras palavras, o modelo inicial em que todas as camadas foram representadas por molas em série foi revisto. Esta revisão permitiu que usássemos o modelo de molas em série apenas para algumas camadas e não para todas. Portanto, se considerarmos que um dado número efetivo de camadas (n_{eff}), no modelo de molas em série, contribui para a força sentida pelo projétil, então as k_{eff} calculadas da interação de van der Waals entre dois CNCs precisam ser recalculadas da seguinte forma:

$$k_{\rm eff} = \frac{k_{\rm vdw}}{n_{\rm eff}}.$$
(3.8)

Os valores recalculados com o uso da Eq. 3.8 e supondo que apenas um terço das camadas $(n_{\text{eff}} \sim n/3, \text{ onde } n \text{ é o número total de camadas nas NTNC})$ contribuem para a força sentida pelo projétil, isto com base na observação dos filmes gerados das SDMI, são mostrados na Tabela 3.5.

Como podemos observar, pela Tabela 3.5, mediante o uso do n_{eff} , uma melhor concordância foi verificada entre os valores de k_{eff} obtidos das SDMI e aqueles do modelo mecânico de molas associadas em série (valores destacados na cor azul). Esta concordância é acentuada quando comparamos os valores de k_{eff} para SDMI sob impacto do projétil com energia cinética inicial maior. Enquanto que as discordâncias observadas, podemos associá-las a alguns comportamentos peculiares apresentados nas SDMI que não foram levados em conta pelo modelo mecânico, por exemplo: (a) a observação de uma onda de choque que se propaga do topo até a base da pilha e, por estar parcialmente fixa, funciona como anteparo que reflete a onda de choque; (b) oscilações laterais, movimento de deslizamento entre as camadas bem como rotações; (c) flutuações térmicas e; (d) atração entre o projétil e as primeiras camadas da pilha devido à baixa energia cinética inicial de impacto [96]. Contudo, considerando-se a complexidade da dinâmica desses sistemas sob impacto mecânico, o modelo de associação de molas, apesar de sua simplici-

Tabela 3.5: Constantes elásticas efetivas das molas, k_{eff} , de cada NTNC calculada a partir: (i) da inclinação da curva força-deslocamento obtidas com as SDMI, para as duas velocidades (v_1 and v_2) do projétil (colunas 3 e 4); (ii) dos valores de k_{vdw} de cada CNCs mostrados na Tabela 3.3, usando a Eq. (3.7) e n = (número de camadas adjacentes - 1) (coluna 5); e (iii) dos valores obtidos com n_{eff} (coluna 6).

NTNC	número de	k _{eff} das	k _{eff} das	$k_{\rm eff}$ com uso de	$k_{\rm eff}$ com uso de
	camadas	SDMI-v ₁	SDMI-v ₂	k _{vdw}	k _{vdw}
				(n-1)	$(n_{\rm eff})$
	$(n_{\rm eff})$	$(eV/Å^2)$	$(eV/Å^2)$	$(eV/Å^2)$	
180 ^o	15(5)	2,20	3,07	0,92	2,56
180 ⁰	20(7)	2,17	1,87	0,68	1,83
120 ^o	15(5)	3,36	6,95	3,14	8,78
120 ^o	20(7)	5,07	6,78	2,31	6,27
120 ⁰	30(10)	3,99	6,26	1,51	4,39
60 ⁰	15(5)	19,7	31,41	10,10	28,20
60 ⁰	20(7)	7,01	13,33	7,42	20,14
60 ^o	30(10)	5,05	31,18	4,86	14,10

dade, consegue capturar os aspectos importantes da física do problema (Os valores obtidos das nossa simulações são uma ordem de gradeza maior do que o valor experimental obtido para para florestas de CNT espiralados [97,98]).

3.3 Conclusões

A resposta mecânica das NTNC quando submetidas a impactos balísticos por um projétil esférico foi analisada. Esta análise foi efetuada por meio de simulações atomísticas por dinâmica molecular e com a ajuda de um modelo mecânico. Com estas abordagens conseguimos estimar a rigidez mecânica das NTNC formadas pelo empilhamento homogêneo de CNCs (180°, 120° e 60°) atribuída a um aumento no ângulo de abertura dos CNCs (k_{α}) e àquelas com origem nas interações de van der Waals entre dois CNCs adjacentes (k_{vdw}), mediante a suposição que cada par de CNCs possa ser representado por uma mola. De acordo com nossos cálculos, verificamos que a contribuição de k_{α} é bem menor do que a k_{vdw} . Desta forma, para entender os regimes lineares apresentados nos resultados das SDMI, comparamos os valores de k_{eff} obtidos das simulações com aqueles do modelo mecânico para um conjunto de molas associadas em série. Nossa primeira hipótese baseou-se na ideia de que todos os CNCs das NTCN, nos instantes iniciais da colisão, contribuem diretamente para a força sentida pelo projétil. Os valores de k_{eff} apresentaram pouca concordância (Tabela 3.4), assim sugerindo que a hipótese inicial deveria ser repensada. Isto nos levou a constatar, com base nos filmes gerados das simulações, que a força sentida pelo projétil, nos instantes iniciais da colisão, vem de um conjunto de algumas camadas adjacentes (n_{eff}) e não de todas as camadas. Diante desta nova proposta os valores k_{eff} calculados foram mais satisfatórios (Tabela 3.5).

Através do cálculo para o percentual de energia cinética absorvida pelas NTNC verificamos que tais nanoestruturas absorvem uma fração razoável de energia, sendo levemente maior com o aumento do número de camadas e mais acentuada para NTCN formadas com CNCs com ângulo de disclinação menor (ângulo de abertura maior). Este comportamento, possivelmente, pode co-locar as NTNC como prováveis candidatas a absorvedores de impacto quando embebidas numa matriz polimérica. Apesar de termos analisado apenas NTNC individuais do ponto de vista teó-rico, acreditamos que nossos resultados possam servir de motivação para futuras investigações teóricas e experimentais similares às realizadas por Daraio e colaboradores [99].

Capítulo 4

"Nano-pringles" de carbono empilhados

Seguindo a mesma metodologia do capítulo anterior, aqui, apresentamos um estudo sobre a resposta mecânica sob impacto de uma "nova nanoestrutura" formada pelo empilhamento de "nano–pringles" de carbono (NPC).

4.1 Introdução e estrutura

Um estudo realizado por Simonis e colaboradores [100] mostrou que uma dada protuberância na superfície de uma amostra de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) poderia ser composta por uma sequência de defeitos topológicos formados por pares de pentágonos–heptágonos (Figura 4.1). Eles chegaram a esta conclusão analisando dados experimentais de STM em comparação com as imagens STM simuladas para um modelo estrutural de própria autoria. Entretanto, a primeira observação direta dos tipos de defeitos presentes nas camadas de grafeno foi dado por Hashimoto e colaboradores [101], onde aplicaram a técnica de irradiação por feixe eletrônico nas folhas de grafeno. Depois da irradiação, algumas regiões das folhas apresentaram padrões estruturais diferentes do padrão normal de uma única folha. Para tais padrões, eles associaram a um grupo de defeitos formados por vacâncias e divacâncias, pares de pentágonos–heptágonos. Alguns anos depois, outro grupo reforçou as previsões feitas por Hashimoto, apresentando imagens de HRTEM para os defeitos, ver Figura 4.2 [102].

Para nanoestruturas tridimensionais a observação de defeitos do tipo anéis pentagonais já havia sido reportada muito tempo atrás, por exemplo, o fulereno (têm 12 pentágonos) e os CNCs (de 1 a 5 pentágonos no ápice). Recentemente, alguns trabalhos teóricos [103, 104] apresentaram modelos moleculares onde uma distribuição aleatória de pentágonos e heptágonos individuais numa folha de grafeno levaria à formação de estruturas tridimensionais semelhante a morros e vales, ver Figura 4.3.



Figura 4.1: Imagens obtidas por STM experimental (lado esquerdo) e simulações (lado direito), indicando que uma dada amostra de HOPG apresentava uma linha de defeitos e que estes poderiam ser representados por um conjunto de pares de pentágonos–heptágonos [100].



Figura 4.2: Imagens obtidas por HRTEM de alguns defeitos encontrados no grafeno: (a) vacâncias; (b) divacâncias; e (c) pares de pentágonos–heptágonos [102].



Figura 4.3: Modelos moleculares para nanoestruturas do "tipo-grafeno" não planares produzidas pela combinação de pentágonos (destacado na cor verde) e heptágonos (destacado na cor amarela). As figuras nas partes superior e inferior foram retiradas das Ref. [103] e Ref. [104], respectivamente.

Em 2010 Yakobson e colaboradores [104] propuseram um novo tipo de nanoestrutura de carbono denominada de "nano-pringle" (NPC), pois sua forma geométrica lembra as famosas batatas *pringles* (Figura 4.4 (a)). Geometricamente, um NPC pode ser construído de maneira análoga ao CNC-60°, mas em vez de retirar uma cunha da folha circular de grafeno é inserida uma cunha na mesma (Figura 4.4 (b)). Ao ser inserida, esta gera um defeito do tipo heptágono no centro da folha provocando uma curvatura negativa e, consequentemente, um NPC (Figura 4.4 (c)). Cálculos para a energia de formação mostraram que os NPC são energeticamente estáveis quando comparado com os CNCs [104]. Por outro lado, até o momento, não há nenhuma evidência experimental que aponta a existência de um NPC. Baseado no trabalho de Yakobson e em colaboração com seu grupo, aqui apresentamos um estudo sobre a resposta mecânica de impacto em NPC empilhados. Os resultados serão contrastados com os das NTNC, descritos no Capítulo 3 desta tese, sempre que possível.

4.2 NPC empilhados sob impacto balístico

As pilhas de NPC foram construídas pelo empilhamento de 5 e 10 unidades de NPC (camadas), sendo que uma camada contém 1855 átomos de carbono (Figura 4.5). Assim, como nas NTNC, calculamos a distância de equilíbrio entre dois NPC adjacentes, cujo valor foi 4,31 Å (va-



Figura 4.4: (a) Batata pringles e modelos moleculares para; (b) uma folha circular de grafeno mais cunha com ângulo de disclinação de 60°; e (c) NPC, em destaque na cor vermelha é mostrado o defeito do tipo heptágono.



Figura 4.5: Modelos moleculares para NPC empilhados: (a) e (b) pilhas formadas por 5 e 10 camadas, respectivamente. O projétil esférico é representado pela bola verde sobre as pilhas.

lor bem próximo do encontrado entre CNCs–60°). Para investigar a resposta mecânica dos NPC sob impacto, adotamos a mesma metodologia do modelo computacional empregada nas NTNC. O modelo mecânico–analítico não foi utilizado devido à complexidade em modelar a forma geométrica dos NPC. As SDMI foram realizadas a temperatura de 300 K, com uso de um grupo de velocidades iniciais (250 a 1500m/s), ou energia cinética (77,77 a 2800 eV), para o projétil esférico. Antes de iniciar as simulações, as pilhas de NPC foram submetidas a um *annealing* (protocolo padrão na dinâmica molecular) com temperatura finita para assegurar que um mínimo global fosse atingido. De forma similar às NTNC, alguns átomos da base da pilha (primeira camada) foram fixados. O tempo total de simulação, o intervalo de tempo para a integração das equações de movimento e a distância do projétil esférico para o topo da pilha de NPC foram os mesmos dos utilizados nas NTNC.



Figura 4.6: Perfil da evolução temporal da energia cinética (E_k) do projétil esférico, para um dado conjunto de energias cinéticas iniciais, durante a colisão com as pilhas de NPC formadas: (a) 5 camadas e (b) 10 camadas. Aqui adotamos $E_0 = 311, 11$ eV.

4.2.1 Resultados e discussão

Através do cálculo da evolução temporal da energia cinética (E_k) , durante toda colisão, conseguimos analisar a capacidade com que as pilhas de NPC podem absorver energia. As curvas que descrevem esta evolução, aqui normalizada pela energia cinética inicial (E_i) , são mostradas na Figura 4.6, onde a figura do lado esquerdo (direito) representa uma pilha com 5 (10) camadas. Analisando estas curvas podemos ver que a energia cinética do projétil é significativamente reduzida durante a colisão, isto indica que uma dada quantidade de energia está sendo transferida para as pilhas. Depois que o projétil é totalmente parado, uma parte da energia absorvida pelas pilhas é usada para ricochetear o projétil e o restante é usada pela pilha para recompor sua forma estrutural inicial devido às deformações provocadas pelo projétil. Observamos que a energia cinética com que o projétil deixa as pilhas (E_f) diminui com aumento das camadas nas pilhas, isto comparando às pilhas com 5c e 10c submetidas à mesma energia cinética de impacto. Quando o projétil está retornando (sendo ricocheteado) observa-se que o perfil da energia cinética apresenta uns pico, principalmente para os dois valores de energia cinética (1 E₀ e 3,24 E₀), ver Figura 4.6 (a)-(b). Isto acontece porque para estes valores o projétil sofre uma maior influência da interação de van der Waals. Entretando, quando a energia cinética aumenta acima de tais valores o projétil é ricocheteado em um tempo mais curto o que diminui o aparecimento dos picos (interação menor), ver Figura 4.6 (a)-(b) curva com 9,0 E₀ para a energia cinética inicial.

Uma observação muito interessante a ser mencionada é sobre o percentual de energia absorvida pelas pilhas ($\Delta E_{absor}^{(v)}$, dado pela Eq. 3.6). Este aumenta quando a energia cinética inicial do projétil aumenta, ver Tabela 4.1. Este comportamento pode ser associado à alta flexibilidade dos NPC, pois identificamos (com ajuda dos filmes gerados nas simulações) que cada NPC é fortemente deformado à medida em que a energia de impacto aumenta. A deformação é tal que as extremidades (ou abas) dos NPC curvam-se em direção à superfície do projétil, absorvendo melhor o impacto. Apesar da forte deformação na estrutura, os NPC retomam sua forma estrutural (tipo batata pringle) após o projétil ser ricocheteado.

Tabela 4.1: Percentual de energia cinética absorvida pelas pilhas de NPC quando submetidas a impactos balísticos para quatro tipos de velocidades iniciais $v_1 = 250 \text{ m/s}$, $v_2 = 500 \text{ m/s}$, $v_3 = 900 \text{ m/s}$ e $v_4 = 1500 \text{ m/s}$.

Camadas	$\Delta E_{absor}^{\mathrm{v}_{1}}$ %	$\Delta E_{absor}^{\mathrm{v}_2}$ %	$\Delta E_{absor}^{\mathbf{v}_3}\%$	$\Delta E_{absor}^{v_4}$ %
5c	30,00	70,45	82,56	87,24
10c	56,00	78	84,50	85,60

Após o processo de colisão, observamos que ao retomarem sua forma estrutural os NPC das pilhas sofrem uma inversão estrutural quiral, quando o projétil os atinge com determinados valores para a velocidade de impacto. Para quantificar tal inversão, calculamos o comportamento médio da coordenada z das extremidades (abas inferiores e superiores, ver modelo molecular de um NPC inserido na Figura 4.7(a)) dos NPC nas pilhas durante toda colisão. O resultado é mostrado na Figura 4.7. Quando as pilhas são atingidas com uma velocidade de impacto v = 500m/s, observamos que não há inversão (Figura 4.7(a)e (b)). Por outro lado, quando o projétil possui uma velocidade de impacto igual ou superior a 900 m/s as curvas que descrevem as coordenadas z para aba superior e inferior se cruzam. Este cruzamento pode ser interpretado como uma assinatura da inversão estrutural, ver Figura 4.7(c)–(f).

Para a pilha com 10c atingida com v = 900 m/s (Figura 4.7(d)), observamos que há dois pontos onde as curvas se cruzam. Isto indica que os NPC dessa pilha sofrem uma inversão temporária e instantes depois voltam à configuração estrutural de partida. Situação essa que não ocorre quando a velocidade de impacto atinge valores maiores. Estes resultados mostram que não só os CNCs (mencionado no Capítulo 2) como também os NPC podem apresentar inversão quiral, mas com a vantagem que os últimos suportam grandes impactos.

A força experimentada pelo projétil, no início da colisão (compressão inicial da pilha) até o momento em que o projétil para (compressão máxima da pilha), é exibida na Figura 4.8. Os



Figura 4.7: Comportamento da coordenada *z* média das extremidades (abas superior e inferior) dos NPC nas pilhas durante a colisão. A coluna da esquerda (direita) representa as pilhas formadas por 5c(10c) e impactadas pelo projétil com velocidades: (a)–(b)500 m/s; (c)–(d) 900 m/s e; (e)–(f) 1500 m/s.



Figura 4.8: Perfil da força em função do deslocamento (F_z) experimentada pelo projétil esférico, com três valores para energia cinética inicial, ao colidir com as pilhas de NPC: (a) 5 camadas; e (b) 10c camadas.

diferentes valores para a força (Figura 4.8(a) e (b)) decorrem do aumento da energia cinética de impacto. Comportamento totalmente esperado pois, quanto maior a energia de impacto mais acentuada será a resposta mecânica das camadas. A Figura 4.8 nos mostra que a dependência da força em relação ao deslocamento tem um comportamento não linear durante todo o processo. Fato já observado em nanoestruturas de carbono reais submetidas a impacto, por exemplo, florestas de CNT [99] e CNT espiralados [97,98], onde a não linearidade da força foi atribuída a efeitos de flambagem (CNT) e emaranhamento (CNT espiralados) entre os tubos ou espirais que compõem as florestas. Aqui não podemos associar a não linearidade a tais efeitos, porque foi analisado apenas pilhas isoladas, o que retira a possibilidade de emaranhamento com pilhas vizinhas e além disso não foi observado flambagem. Assim, possivelmente, o comportamento não linear mostrado na Figura 4.8 pode estar associado à forma da superfície do NPC, que produz uma área de contato variável à medida em que o projétil colide com a mesma [105].

4.3 Conclusões

Adotando o mesmo procedimento computacional utilizado no estudo das NTNC, foi possível investigar a resposta mecânica de NPC empilhados quando estes são submetidos a impactos balísticos. Através do cálculo do percentual de energia absorvida, constatamos que as pilhas de NPC têm a capacidade de absorção de energia bem maior que as NTNC (estudadas no capítulo anterior desta tese). Um trabalho realizado por Lee e colaboradores [106] para impacto balístico em tecidos constituídos de material Kevlar mostrou que este possui um percentual de absorção de energia de $\approx 85\%$. Tal valor é bem próximo dos encontrados nas nossas simulações, mesmo sabendo que o trabalho de Lee trata-se do estudo de um material macroscópico com parâmetros diferentes para efetuar o impacto. Porém, para fins ilustrativos, ao fazer esta comparação direta podemos especular que essas novas nanoestruturas, uma vez sintetizadas, possam entrar para o seleto grupo de nanomateriais usados em dispositivos mecânicos de proteção a grandes impactos.

Uma propriedade de simetria, inversão quiral coletiva, foi observada nas pilhas de NPC para um dado grupo de energia cinética de impacto, mostrando que não só os CNCs como também NPCs podem apresentar uma inversão quiral.

Ao mapear a força experimentada pelo projétil em função do deslocamento deste, verificamos que esta apresenta uma dependência não linear similar àquelas observadas em arranjos de escala micrométrica formadas por nanoestruturas de carbono. Este comportamento nos mostra que as pilhas de NPC apresentam uma resposta mecânica diferente das NTNC sob situações similares. Diante dos resultados aqui apresentados, esperamos que os mesmos possam servir de base teórica a grupos experimentais, com o objetivo de estimulá-los na busca desta nova nanoestrutura.

Capítulo 5

Tricamadas formadas com grafeno e folhas de BN

Neste capítulo apresentamos um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de tricamadas homogêneas e heterogêneas formadas por folhas de carbono e BN. Para realização desse estudo utilizamos cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade.

5.1 Introdução

Como mencionado no Capítulo 2, o grafeno é um material que apresenta propriedades físicas únicas e excelentes quando comparado a outros materiais, por exemplo os formados por silício e/ou germânio. Entretanto, o uso do grafeno e consequentemente exploração de suas propriedades físicas no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos torna-se bem restrito. O motivo desta restrição está no fato dele não possuir um *gap* eletrônico de energia que é uma propriedade básica para desenvolvimento transistores [57]. Para tentar contornar este problema, e ao mesmo tempo preservar as principais propriedades do grafeno, vários métodos experimentais e teóricos foram e ainda são propostos [57, 107, 108]. Alguns métodos experimentais obtiveram resultados aparentemente satisfatórios por um lado, mas sempre encontravam limites que não permitiam que as amostras de grafeno conservassem totalmente suas propriedades intrínsecas. Por exemplo, quando substratos de SiO ou SiO₂ foram utilizados, tais substratos provocavam danos estruturais nas amostras, impossibilitando-as de serem usadas de maneira efetiva para fins práticos [109–111].

Trabalhos posteriores reportam que um substrato adequado para o grafeno seria o de BN (o "irmão" inorgânico do grafite), pois este apresentava baixa reatividade química, uma estrutura similar e parâmetro de rede de \approx 1,6% maior que o do grafeno, ou seja, quase idêntico [112–

114]. Ao contrário do grafeno o BN é um material com características de um isolante, como destacado no Capítulo 2.

Todavia, antes da recomendação dos trabalhos experimentais acima, um trabalho teórico realizado por Giovannetti e colaboradores [115] mostrou que, ao colocar uma folha de grafeno sobre um dado número de folhas de BN, isto induzia um pequeno *gap* de energia no grafeno. Este trabalho juntamente com o anúncio da síntese de folhas isoladas de BN serviu de motivação para que outros grupos investigassem a possibilidade de induzir, de forma controlada, um *gap* numa camada ou bicamadas de grafeno quando colocadas sobre ou entre folhas de BN [74, 116, 117]. Nós realizamos um estudo sobre as propriedades estruturais e eletrônicas de tricamadas homogêneas e heterogêneas formadas por grafeno e folhas de BN quando submetidas a um campo elétrico externo aplicado. Os resultados encontrados são apresentados e discutidos na próxima seção.

5.2 Procedimento computacional e resultados

As tricamadas foram tratadas como estruturas infinitas (condições periódicas de contorno), com uso de supercélulas 2×2 . Para assegurar que cada conjunto de tricamadas não interagisse com suas imagens, utilizamos um vácuo de 18Å na direção normal ao plano das camadas.

O estudo das propriedades estruturais e eletrônicas foi realizado com base na teoria do funcional da densidade (DFT), descrita no Apêndice C, implementada no código DMol3 [118, 119] que é considerado um dos melhores códigos para cálculos realizados com a DFT. Para descrever o termo de troca e correlação usamos a aproximação da densidade local (LDA) com o funcional proposto por Perdew e Wang [120]. O motivo de termos escolhido a LDA e não GGA (aproximação do gradiente generalizado) foi porque a LDA captura melhor os efeitos das interações de van der Waals, uma vez que ela subestima os comprimentos de ligação [121, 122], os quais são de grande importância para descrever as interações entre as camadas. O critério de convergência para energia foi de 10^{-5} Ha (1Ha = 27,21 eV), onde a força residual permitida e os deslocamentos foram 0,002 Ha/Å and 0,005 Å, respectivamente. Todos os átomos foram deixados livres para relaxar e os elétrons dos caroços foram representados pelo pseudopotencial com correções semi–core. Um conjunto de base de qualidade numérica dupla com função de polarização (DNP) foi utilizado, e uma amostragem de $20 \times 20 \times 1$ de pontos-k foi utilizada para os cálculos dos termos da energia definidos no espaço recíproco. Os resultados obtidos com este formalismo são mostrados abaixo.

Do ponto de vista experimental, é possível encontrar várias estruturas formadas com folhas de grafeno e BN (bicamadas, tricamadas e multicamadas) [109, 114, 123–125], assim somos

levados a pensar em várias formas como as camadas podem ser empilhadas. Entretanto, aqui investigamos alguns tipos de empilhamentos possíveis (para tricamadas homogêneas e heterogêneas), onde escolhemos somente aquelas com alta estabilidade estrutural relativa. As estruturas selecionadas por este critério são mostradas na Figura 5.1. Embora, sabendo que há uma leve diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e da folha de BN, consideramos como ponto de partida nas simulações que ambas tivessem o mesmo valor para o parâmetro de rede. Contudo, após uma completa otimização estrutural na ausência de campo elétrico externo, verificamos que para os casos homogêneos de grafeno (folhas de BN) a distância carbono-carbono (boronitrogênio) foi 1,413Å (1,440Å) e para os casos heterogêneos (mistura de grafeno e folhas de BN) os valores correspondentes foram 1,421Å e 1,436Å, respectivamente. As distâncias de equilíbrio entre as camadas para as configurações mais estáveis foram 3,293Å (Figura 5.1(a)), 3,188Å (Figura 5.1(b)), 3,207Å (Figura 5.1(c)) e 3,205Å (Figura 5.1(d)). Estes valores estão em ótimo acordo com os obtidos em outros trabalhos [117, 126]. Uma vez encontradas as geometrias otimizadas para as tricamadas, um campo elétrico estático externo (E_{π}) foi aplicado perpendicular ao plano das camadas e em seguida elas foram novamente otimizadas. Os valores de campo elétrico utilizados foram entre 0,001 até 0,01 u.a (0,514 até 5,14 V/nm). Estes valores são próximos dos utilizados em trabalhos experimentais para estruturas a base de grafeno [110]

Como todas as estruturas mostradas na Figura 5.1 têm o mesmo número de átomos, foi possível calcular suas estabilidades relativas através do cálculo da energia de ligação. A energia de ligação ($E_{ligação}$) é definida como a energia total das tricamadas menos a soma das energias totais das camadas individuais correspondentes. Matematicamente, ela pode ser escrita da seguinte forma:

$$E_{\text{ligação}} = E_T - N_C \times E_C - N_{BN} \times E_{BN} , \qquad (5.1)$$

onde E_T representa a energia total da tricamada (homogênea ou heterogênea), $E_C(E_{BN})$ é a energia total por célula unitária de uma folha de grafeno (BN) e $N_C(N_{BN})$ é o número de folhas de grafeno (BN). Na Figura 5.2 são mostrados os valores da $E_{\text{ligação}}$ em função do campo elétrico externo aplicado para estruturas mostradas na Figura 5.1.

Como podemos observar a $E_{\text{ligação}}$ (sem campo elétrico) para os casos homogêneos, a tricamada BN–BN–BN exibe um valor menor, enquanto que entre os casos heterogêneos a tricamada BN–G–BN tem um valor menor. Contudo, quando o campo elétrico externo é aplicado estes valores permanecem quase inalterados para valores de campo elétrico externo $\leq 0,004$ u.a, como pode ser visto na Figura 5.2 (região A). Para valores de campo elétrico > 0,004 u.a, região B na Figura 5.2, as curvas apresentam uma inversão de comportamento para os casos homogêneos e heterogêneos. As curvas mais afetadas são as que contém mais folhas de grafeno. Este com-



Figura 5.1: Modelos para as tricamadas investigadas: (a) G-G-G, (b) BN-BN-BN, (c) G-BN-G e (d) BN-G-BN, onde G e BN representam, respectivamente, as camadas de grafeno e BN. Os átomos das tricamadas são representados pelas cores cinza (carbono), rosa (boro) e azul (nitrogênio). A seta vertical mostra a direção do campo elétrico externo aplicado e VL (VS) representa a vista lateral (vista superior) das tricamadas.


Figura 5.2: Valores encontrados para a $E_{\text{liga}\xi\tilde{a}0}$ em função do campo elétrico externo aplicado para os modelos investigados.

portamento pode ser explicado com base no carácter isolante do BN, o qual reduz o efeito do campo elétrico sobre a $E_{\text{ligação}}$ para as tricamadas com mais BN do que aquelas onde o número de folhas de grafeno é maior.

Após a otimização das estruturas para os diferentes valores de campo elétrico, observamos que a distância entre as camadas (para todos os casos) teve seu valor alterado com a aplicação do campo elétrico, ver Figura 5.3. Para os casos homogêneos (Figura 5.3(a)), as tricamadas de BN apresentam uma pequena diminuição para valores de campo elétrico acima de 0,005 u.a, enquanto que para as tricamadas de grafeno houve um aumento proporcional ao campo elétrico aplicado para valores de acima 0,008 u.a. Os casos heterogêneos (Figura 5.3(b)) apresentam qualitativamente o mesmo comportamento das homogêneas. Para a tricamada G-BN-G, a distância entre as camadas aumenta entre 0,003 a 0,008 u.a e cai abruptamente para um valor abaixo do observado na BN-G-BN com o mesmo campo elétrico aplicado, em seguida o valor volta a aumentar com aumento do campo elétrico. Na tricamada BN-G-BN, tal distância diminui quando o campo elétrico atinge valores maiores do que 0,003 u.a. O comportamento aqui mostrado para a distância entre camadas (todos os casos) sob influência de um campo elétrico aplicado não tem sido mencionado na literatura para tricamadas.

A influência do campo elétrico sobre o gap de energia das tricamadas é mostrada na Figura 5.4.



Figura 5.3: Distância entre as camadas em função do campo elétrico externo aplicado: (a) casos homogêneos e (b) casos heterogêneos.

Para a tricamada homogênea de grafeno (Figura 5.4(a)) não observamos nenhuma alteração significativa no *gap*, este resultado está de acordo com os obtidos por Masato e colaboradores [127]. Por outro lado, para a tricamada homogênea de BN, uma redução no gap foi observada de 4,327 eV (sem campo elétrico) para 4,245 eV (maior campo elétrico aplicado). Um comportamento similar foi verificado em trabalhos de bicamadas de BN também sob ação de campo elétrico [128]. Assim, nossos resultados indicam que a tricamada de BN, ao contrário da de grafeno, pode ter o *gap* de energia alterado de maneira significativa quando um campo elétrico externo é aplicado.

Para os casos heterogêneos, Figura 5.4(b), a resposta do *gap* de energia ao campo elétrico é bem diferente dos casos homogêneos. A tricamada G-BN-G apresenta um *gap* de energia de ≈ 30 meV na ausência do campo elétrico, e mantém este valor até quando o campo elétrico for $\leq 0,003$ u.a. Porém, para valores maiores que 0,003 u.a o valor do *gap* tende a zero. O pequeno valor para o *gap*, para campos baixos, é causado pela quebra de simetria na subrede do grafeno pela presença da folha de BN. Este resultado indica que não é possível alterar e controlar o *gap* de energia para a tricamada G-BN-G pela aplicação de um campo elétrico externo. Entretanto, a tricamada BN-G-BN apresenta uma abertura razoável para o *gap* de energia, tanto na ausência como para valores de campo elétrico acima de 0,004 u.a. Dois valores bem definidos foram encontrados para o *gap* de energia: 109 meV (para $E_z \leq 0,004$ u.a) e 136 meV (para $E_z > 0,004$ u.a). Estes valores são maiores do que os obtidos por Ramasubramanian e colaboradores [117] usando DFT, onde afirmam que para a tricamada BN-G-BN o *gap* de energia é sempre 100 meV, mesmo quando submetida a campos elétricos externos com mesma intensidade dos utilizados



Figura 5.4: *Gap* de energia em função do campo elétrico aplicado: (a) casos homogêneos e (b) casos heterogêneos.

neste trabalho.

Para mostrar a abertura do *gap* de energia no ponto K, algumas estruturas de bandas para as tricamadas heterogêneas são mostradas na Figura 5.5. Como podemos verificar, a relação de dispersão próxima a este ponto é quase linear, o que aparentemente mostra que a relação de dispersão característica de uma folha de grafeno é preservada.

Outro aspecto que investigamos foi como as cargas atômicas nas diferentes camadas mudam devido à aplicação do campo. As cargas atômicas foram calculadas com uso da análise populacional de Mulliken. O comportamento das cargas em função do campo elétrico aplicado é exibido na Figura 5.6. Podemos observar nas tricamadas G-G-G e G-BN-G (Figura 5.6(a) e (c)) que as camadas localizadas no meio não possuem acúmulo de cargas induzidas, porém quando a intensidade do campo aumenta, as camadas localizadas nas extremidades (inferior e superior) apresentam um acúmulo de cargas induzidas com sinais opostos e quase simétrico. Com relação às tricamadas BN-BN-BN e BN-G-BN (Figura 5.6(b) e (d)), o comportamento das cargas sob ação do campo foi bem diferente, pois nesses casos as camadas do meio têm acúmulo de cargas induzidas e nas camadas inferiores (superiores) o acúmulo de cargas com sinais opostos foi assimétrico.

Supondo que a tricamada G-BN-G possa se comportar como um capacitor de placas paralelas, estimamos a capacitância desse capacitor através dos resultados extraídos dos nossos cálculos DFT e com ajuda de equações da eletrostática. Usando como referência a maior intensidade para campo elétrico aplicado ($E_z = 0,01$ u.a) o qual induz uma carga de $\approx 1,00 e^-$ e a distância entre as camadas superior e inferior ($d \approx 6,7$ Å), o valor para capacitância foi de $\approx 19,45 \mu$ F/cm². Apesar desta estimava ser uma ordem de grandeza menor do que a estimada por Ongun



Figura 5.5: Estrutura de bandas para as tricamadas heterogêneas: (a)–(b) para G-BN-G; e (c)–(d) para BN-G-BN. A linha horizontal tracejada em vermelho representa o nível de Fermi.



Figura 5.6: Perfil populacional de Mulliken para as cargas atômicas em função do campo elétrico aplicado, observado nas camadas localizadas na parte inferior, meio e superior para as tricamadas: (a)–(b) para G-G-G e BN-BN-BN e; (c)–(d) para G-BN-G e BN-G-BN, respectivamente.

e Ciraci [129], onde usaram duas camadas de BN entre folhas de grafeno ao contrário do nosso sistema, ela indica que o sistema G-BN-G pode apresentar efeitos capacitivos significantes.

5.3 Conclusões

Realizamos cálculos de primeiros princípios dentro do formalismo da DFT, para estudar as propriedades eletrônicas e estruturais de tricamadas formadas por folhas de grafeno e BN. Nossos resultados mostram que tanto o *gap* de energia como a distância entre as camadas, em especial para tricamadas heterogêneas, podem ser ajustados mediante aplicação de campo elétrico externo. Observando a estrutura de bandas para os casos heterogêneos verificamos que, além da abertura do *gap* no ponto K a relação de dispersão do grafeno é quase preservada, isto reforça a ideia de que usar folhas de BN em parceria com grafeno pode, provavelmente, ajudar a manter as excelentes propriedades intrínsecas do mesmo. Foi possível através dos cálculos realizados observar efeitos capacitivos para a tricamada G-BN-G, onde estimamos um valor para a capacitância. Acreditamos que os resultados aqui apresentados possam servir na exploração de novas propriedades e no desenvolvimento de nanodispositivos à base de grafeno. Uma parte deste trabalho foi apresentado no *Material Research Society* (considerado o maior encontro internacional da área) e publicado nos *Proceedings* do mesmo evento [130].

Capítulo 6

Considerações finais e perspectivas

Através de simulações computacionais verificamos as propriedades físicas de algumas nanoestruturas (pilhas de nanocones, pilhas de nanopringles e tricamadas formadas por folhas de grafeno e BN). Iniciamos nosso estudo com a investigação das NTNC, onde estas foram analisadas quando sujeitas a impactos mecânicos por meio de um projétil esférico. Com a utilização de um modelo analítico baseado na teoria mecânica de meios contínuos e de simulações de dinâmica molecular de impacto, foi possível compreender o comportamento mecânico das NTNC. Nossos resultados mostram que a resposta mecânica das NTNC sob impacto pode ser entendida supondo que o conjunto de nanocones empilhados que as formam podem ser representados como molas associadas em série e, que, apenas alguns cones da pilha (aqueles localizados mais próximo do topo) é que contribuem significativamente para resposta mecânica, como é mostrado na Tabela 3.5. Outro ponto importante, observado no estudo do NTNC, é o desempenho que elas possuem com relação à absorção de energia durante o impacto. Segundo nossos resultados, tal desempenho aumenta quando o número de camadas e ângulo de abertura dos nanocones aumentam. Acreditamos que o estudo das NTNC, aqui apresentado, possa ser utilizado como motivação para novos estudos teóricos bem como experimentais, por exemplo estudar o comportamento mecânico de uma matriz polimérica constituída por NTNCs.

Estimulados pelo trabalho realizado por Yakobson [104], estudamos a resposta mecânica de impacto em nano*pringles* (NPC) empilhados. Utilizando o mesmo método computacional empregado nos NTNC, verificamos que esta nova nanoestrutura apresenta um desempenho à absorção de energia de impacto (Tabela 4.1) muito maior em relação às NTNC. Com base na análise dos nossos resultados, inferimos que este bom desempenho deve-se à sua forma estrutural peculiar que oferece uma melhor acomodação ao projétil quando este o atinge. Fator que também contribui para o comportamento não linear observado no perfil da força experimentada pelo projétil (Figura 4.8). Além disso, nossos resultados apontam que os NPC podem apresentar uma

inversão de simetria coletiva tipo quiral (Figura 4.7(c)-(f)) quando o projétil ultrapassa um certo valor para a energia cinética de impacto.

Recentemente, quando estávamos quase terminando a redação desta tese, uma nova nanoestrutura formada por átomos de carbono foi descoberta por Kawasumi e colaboradores [131]. A nova nanoestrutura descoberta é composta por vários segmentos isolados do tipo grafeno, porém contendo defeitos (pentágonos e heptágonos). O mais interessante é que sua forma estrutural lembra um pouco a de um nano*pringles*. Esta nova descoberta reforça ainda mais a proposta levantada por Yakobson sobre os nano*pringles*. Diante disso, uma vez comprovada a existência do nano*pringles*, acreditamos que nossos resultados sobre a resposta mecânica dos NPC empilhados venham a ser utilizados como base teórica a grupos experimentais e em investigações teóricas futuras.

Por meio de cálculos de primeiros princípios (baseado na DFT), investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais de tricamadas (homogênea e heterogênea) constituídas por folhas de grafeno e BN. Nossos resultados indicam que o *gap* de energia e a distância entre as camadas para as tricamadas heterogêneas podem ser ajustadas mediante a aplicação de campo elétrico externo. Efeitos capacitivos foram observados na tricamada G-BN-G, tal que estimamos o valor da capacitância para este sistema.

Dentro da linha de trabalhos aqui apresentados, há possibilidade de outros trabalhos futuros, tais como: comportamento das propriedades eletrônicas dos NPC e de estruturas formadas pelo empilhamento de nanocones mistos–carbono e BN–(em andamento), resposta mecânica de impacto em nanoestruturas tubulares formadas por nanocones de BN (NTBN) (em preparação) e propriedades de transporte em nanocones de carbono e BN.

Bibliografia

- [1] Editorial Team. Plenty of room revisited. *Nature Nanotech.*, 4:781, 2009.
- [2] N. Taniguchi. *On the Basic Concept of Nano-Technology*. Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Part II, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, 1974.
- [3] G. Binnig and H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy from birth to adolescence. *Review Mod. Phys.*, 59:615–625, 1987.
- [4] G. Binnig and C. F. Quate. Atomic force microscope. Phys. Rev. Lett., 56:930–933, 1986.
- [5] J. C. H. Spence. *High-Resolution Electron Microscopy*. 3 ed., Oxford University Press, Oxford, 2002.
- [6] H. K. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60 buckministerfullerene. *Nature (London)*, 318:162–163, 1985.
- [7] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. 1 ed., Academic Press, New York, 1996.
- [8] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature (London), 354:56–58, 1991.
- [9] M. Ge and K. Sattler. Observation of fullerene cones. *Chem. Phys. Lett.*, 220:192–196, 1994.
- [10] Martin J. Field. A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems. 2 ed., Cambridge University Press, Camdridge, 2007.
- [11] Richard M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, Camdridge, 2008.
- [12] H. O. Pierson. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Noyses Publications, New Jersey, U.S.A, 1993.

- [13] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, UK, 2005.
- [14] M. R. Gallas. Hibridização do carbono, 2008. [Online; acessado 05-maio-2013].
- [15] Y. K. Yap. B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures. Springer, New York, U.S.A, 2009.
- [16] D. L. Medlin, T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, M. J. Mills, and K. F. McCarty. Evidence for rhombohedral boron nitride in cubic boron nitride films grown by ion-assisted deposition. *Phys. Rev. B*, 50:7884–7887, 1994.
- [17] M. Kuhr, S. Reinke, and W. Kulisch. Nucleation of cubic boron nitride (c-bn) with ioninduced plasma-enhanced cvd. *Diam. Rel. Mater.*, 4:375–380, 1995.
- [18] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman. Solid c60: a new form of carbon. *Nature (London)*, 347:354–358, 1990.
- [19] D. Tománek and M. A. Schluter. Growth regimes of carbon clusters. Phys. Rev. Lett., 67:2331–2334, 1991.
- [20] D. W. Brenner, J. A. Harrison, C. T. White, and R.J. Colton. Molecular dynamics simulations of the nanometer-scale mechanical properties of compressed buckminsterfullerene. *Thin Solid Films*, 206:220–223, 1991.
- [21] S. Saito and A. Oshiyama. Cohesive mechanism and energy bands of solid c60. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2637–2640, 1991.
- [22] S. Saito and A. Oshiyama. Electronic and geometric structures of c70. *Phys. Rev. B*, 44:11532, 1991.
- [23] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature (Lon-don)*, 363:603–605, 1993.
- [24] D. Bethune et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature (London)*, 363:605–607, 1993.
- [25] R. S Ruoff and D. C. Lorents. Mechanical and thermal-properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 33:925–930, 1995.
- [26] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2511–2514, 1996.

- [27] S. Iijima, Charles Brabec, Amitesh Maiti, and Jerzy Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. J. Chem. Phys., 104:2089–2092, 1996.
- [28] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer. Electrostatic defections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Nature (London)*, 381:678–680, 1996.
- [29] M. D. Lima et al. Electrically chemically and photonically powered torsional and tensile actuation of hybrid carbon nanotube yarn muscles. *Science*, 338:928–932, 2012.
- [30] P. J. F. Harris. *Carbon Nanotubes Science: synthesis, properties and aplications*. Cambridge University Press, New York, USA, 2009.
- [31] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49:5081–5084, 1994.
- [32] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen. Stability and band gap constancy of boron nitride nanotubes. *Europhys. Lett.*, 28:335–340, 1994.
- [33] N. G. Chopra et al. Boron nitride nanotubes. Science, 269:966–967, 1995.
- [34] R. Czerw et al. Tunneling microscopy and spectroscopy of multiwalled boron nitride nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 83:1617–1619, 2003.
- [35] D. Golberg, Y. Bando, C. C. Tang, and C. Y. Zhi. Boron nitride nanotubes. *Advanced Materials*, 17:2413–2432, 2007.
- [36] C. W. Chen, M. H. Lee, and S. J. Clark. Band gap modification of single-walled carbon nanotube and boron nitride nanotube under a transverse electric field. *Advanced Materials*, 15:1837–1843, 2004.
- [37] S. S. Coutinho, V. Lemos, and S. Guerini. Band-gap tunability of a (6,0) bn nanotube bundle under pressure: Ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 80:193408–3, 2009.
- [38] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando. Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth. *Nature (London)*, 356:776–778, 1992.
- [39] A. Krishnan, E. Dujardin, M.M. J. Treacy, J. Hugdahl, S. Lynum, and T. W. Ebbesen. Graphitic cones and the nucleation of curved carbon surfaces. *Nature*, 388:451–454, 1997.
- [40] J. C. Charlier and G. M. Rignanes. Electronic structure of carbon nanocones. *Phys. Rev. Lett.*, 86:5970–5973, 2001.

- [41] J.-M. Bonard et al. Field emission properties of carbon nanohorn films. J. Appl. Phys., 91:10107–10109, 2002.
- [42] X. Lu, Q. Yang, C. Xiao, and A. Hirose. Field electron emission of carbon-based nanocone films. *Appl. Phys. A*, 82:293–296, 2006.
- [43] C. Q. Qu, L. Qiao, C. Wang, S. S. Yu, W. T. Zheng, and Q. Jiang. Electronic and field emission properties of carbon nanocones: A density functional theory investigation. *IEEE Transact. Nanotech.*, 8:153–158, 2009.
- [44] C. Wei and D. Srivastava. Nanomechanics of carbon nanofibers: Structural and elastic properties. *Appl. Phys. Lett.*, 85:2208–2210, 2004.
- [45] J. X. Wei, K. M. Liew, and X. Q. He. Mechanical properties of carbon nanocones. Appl. Phys. Lett., 91:261906–3, 2007.
- [46] S. P. Jordan and V. H. Crespi. Theory of carbon nanocones: Mechanical chiral inversion of a micron-scale three-dimensional object. *Phys. Rev. Lett.*, 93:255504–4, 2004.
- [47] P.-C. Tsai and T.-H. Fang. A molecular dynamics study of the nucleation, thermal stability and nanomechanics of carbon nanocones. *Nanotechnology*, 18:105702–7, 2007.
- [48] L. Bourgeois, Y. Bando, S. Shinozaki, K. Kurashimaa, and T. Satoa. Boron nitride cones: structure determination by transmission electron microscopy. *Acta Crystallogr.*, 55:168– 177, 1999.
- [49] L. Bourgeois, Y. Bando, W. Q. Han, and T. Sato. Structure of boron nitride nanoscale cones: Ordered stacking of 240 and 300 disclinations. *Phys. Rev. B*, 61:7686–7691, 2000.
- [50] M. Terauchi, M. Tanaka, K. Suzuki, A. Ogino, and K. Kimura. Production of zigzag-type bn nanotubes and bn cones by thermal annealing. *Chem. Phys. Lett.*, 324:359–364, 2000.
- [51] M. Machado, P. Piquini, and R. Mota. Electronic properties of selected bn nanocones. *Mat. Characterization*, 50:179–182, 2003.
- [52] M. Machado, P. Piquini, and R. Mota. The influence of the tip structure and the electric field on bn nanocones. *Nanotechnology*, 16:302–306, 2005.
- [53] C.Q. Qua, L. Qiao, C. Wanga, S.S. Yua, W.T. Zhenga, Y.Z. Fua, and Q. Jiang. First-principles density-functional calculations on the field emission properties of bn nanocones. *Solid State Communications*, 146:399–402, 2008.

- [54] K. S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [55] K. S. Novoselov et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature (London)*, 438:197–200, 2005.
- [56] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature (London)*, 438:201–204, 2005.
- [57] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Review Mod. Phys.*, 81:109–162, 2009.
- [58] M. O. Goerbig. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Rev. Mod. Phys.*, 83:1193–1243, 2011.
- [59] F. Liu, P. M Ming, and J. Li. Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. *Phys. Rev. B*, 76:064120, 2007.
- [60] C.Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321:385–388, 2008.
- [61] S. Bae et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnol.*, 5:574–578, 2010.
- [62] R. J. Young, I. A. Kinloch, Gong, and K. S. Novoselov. The mechanics of graphene nanocomposites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, 72:1459–1476, 2012.
- [63] A. A. Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Mater.*, 10:569–581, 2011.
- [64] R. R. Nair et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320:1308, 2008.
- [65] J. S. Bunch et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett.*, 8:2458–2462, 2008.
- [66] D. C. Elias et al. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323:610–613, 2009.
- [67] K. P. Loh, Q. L. Bao, P. K. Ang, and J. X. Yang. The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.*, 20:2277–2289, 2010.

- [68] R. R. Nair et. al. Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon. *Small*, 6:2877–2884, 2010.
- [69] L. Wu W.-Q. Han, Y. Zhu, K. Watanabe, and T. Taniguchi. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets. *Appl. Phys. Lett.*, 93:223103–3, 2008.
- [70] J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, and B. Buchner. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation. ACS Nano, 4:1299–1304, 2010.
- [71] L. Song et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano Lett.*, 10:3209–3215, 2010.
- [72] M. Topsakal, E. Akturk, and S. Ciraci. First-principles study of two- and one-dimensional honeycomb structures of boron nitride. *Phys. Rev. B*, 79:115442–10, 2009.
- [73] J. Zhou, Q. Wang, Q. Sun, and P. Jena. Electronic and magnetic properties of a bn sheet decorated with hydrogen and fluorine. *Phys. Rev. B*, 81:085442–7, 2010.
- [74] H. Wang, T. Taychatanapat, A. Hsu, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and T. Palacios. Bn–graphene–bn transistors for rf applications. *IEEE Electron Device Lett.*, 39:1209–1211, 2011.
- [75] H. Terrones et al. Graphitic cones in palladium catalysed carbon nanofibres. *Chem. Phys. Lett.*, 343:241–250, 2001.
- [76] M. Endo et al. Structural characterization of cup-stacked-type nanofibers with an entirely hollow core. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1267–1269, 2002.
- [77] E. J. Ra, K. H. An, K. K. Kim, S. Y. Jeong, and Y. H. Lee. Anisotropic electrical conductivity of mwcnt/pan nanofiber paper. *Chem. Phys. Lett.*, 413:188–193, 2005.
- [78] E. P. S. Tan and C. T. Lim. Mechanical characterization of nanofibers–a review. *Composites Science and Technology*, 66:1102–1111, 2006.
- [79] B. Ekşioğlu and A. Nadarajah. Structural analysis of conical carbon nanofibers. *Carbon*, 44(2):360–373, 2006.
- [80] J. A. Jaszczak, G. W. Robinson, S. Dimovski, and Y. Gogotsi. Naturally occurring graphite cones. *Carbon*, 41:2085–2092, 2003.

- [81] C. T. Lin, C. Y. Lee, H. T. Chiu, and T. S. Chin. Graphene structure in carbon nanocones and nanodiscs. *Langmuir*, 23(26):12806–12810, 2007.
- [82] S. Compernolle, B. Kiran, L. F. Chibotaru, M. T. Nguyen, and A. Ceulemans. Ab initio study of small graphitic cones with triangle, square, and pentagon apex. J. Chem. Phys., 121:2326–2336, 2004.
- [83] B. Trzaskowski, A. F. Jalbout, and L. Adamowicz. Functionalization of carbon nanocones by free radicals: A theoretical study. *Chem. Phys. Lett.*, 444:314–318, 2007.
- [84] S. Zhang, Z. Yao, S. Zhao, and E. Zhang. Buckling and competition of energy and entropy lead conformation of single-walled carbon nanocones. *Appl. Phys. Lett.*, 89(13):131923, 2006.
- [85] O.-Y. Zhong-can, Z.-B. Su, and C.-L. Wang. Coil formation in multishell carbon nanotubes: Competition between curvature elasticity and interlayer adhesion. *Phys. Rev. Lett.*, 78:4055–4058, 1997.
- [86] Z. C. Tu and Z. C. Ou-Yang. Elastic theory of low-dimensional continua and its applications in bio- and nano-structures. *J. Comp. Theor. Nanoscience*, 5:422–448, 2008.
- [87] L. A. Girifalco, M.Hodak, and R. S. Lee. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys. Rev. B*, 62:13104–13110, 2000.
- [88] Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M. Endo, and M. S. Dresselhaus. Cone-type multi-shell in the hollow core of multi-wall carbon nanotube. *Chem. Phys. Lett.*, 367:537–540, 2003.
- [89] D. Baowan and J. M. Hill. Equilibrium locations for nested carbon nanocones. *Journal of Mathematical Chemistry*, 43:1489–1504, 2008.
- [90] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, 112:6472–6486, 2000.
- [91] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42:9458–9471, 1990.
- [92] D. W. Brenner et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, 14:783–802, 2002.
- [93] B. I. Yakobson, C. J. Brabec, and J. Bernholc. Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2511–2514, 1996.

- [94] D. Srivastava, C. Wei, and K. Cho. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Appl. Mech. Rev.*, 56:1215–230, 2003.
- [95] V. R. Coluci, S. O. Dantas, A. Jorio, and D. S. Galvão. Mechanical properties of carbon nanotube networks by molecular mechanics and impact molecular dynamics calculations. *Phys. Rev. B*, 75:075417, 2007.
- [96] S. S. Coutinho, V. R. Coluci, A. F. Fonseca, C. Daraio, and D. S. Galvão. Impact molecular dynamics study of tubular structures formed by carbon nanocones. *em preparação*.
- [97] C. Daraio, V. F. Nesterenko, S. Jin, W. Wang, and A. M. Rao. Impact response by a foamlike forest of coiled carbon nanotubes. *J. Phys. Lett.*, 100:064309–4, 2006.
- [98] V. R. Coluci, A. F. Fonseca, D. S. Galvão, and C. Daraio. Entanglement and the nonlinear elastic behavior of forests of coiled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 100:086807–4, 2008.
- [99] C. Daraio, V. F. Nesterenko, and S. Jin. Highly nonlinear contact interaction and dynamic energy dissipation by forest of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 85:5724–5726, 2004.
- [100] P. Simonis et al. STM study of a grain boundary in graphite. *Surface Science*, 511:319–322, 2002.
- [101] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, and S. Iijima. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature (London)*, 430:870–873, 2004.
- [102] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, and A. Zettl. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. *Nano Lett.*, 8:3582–3586, 2008.
- [103] J. Silva-Araújo, H. Chacham, and R. W. Nunes. Gap opening in topological-defect lattices in graphene. *Phys. Rev. B*, 430:193405–4, 2010.
- [104] Y. Liu and B. I. Yakobson. Cones, pringles, and grain boundary landscapes in graphene topology. *Nano Lett.*, 10:2178–2183, 2010.
- [105] S. S. Coutinho, D. L. Azevedo, D. S. Galvão, and B. I. Yakobson. Mechanical response under ballistic impact of stacked carbon nano-"pringle"-like. *em preparação*.
- [106] Y. S. Lee, E. D. Wetzel, and N. J. Wagner. The ballistic impact characteristics of kevlar woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid. *Journal of Materials Science*, 38:2825–2833, 2003.

- [107] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg. Controlling the electronic structure of bilayer graphene. *Science*, 313:951–953, 2006.
- [108] S. Kim et al. Graphene p-n vertical tunneling diodes. *Nano Lett.*, 7:5168–5174, 2013.
- [109] J. B. Oostinga, H. B. Heersche, X. Liu, A. F. Morpurgo, and L. M. K. Vandersypen. Gateinduced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Mater.*, 7:151–157, 2008.
- [110] Y. Zhang et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Na*-*ture(London)*, 459:820–823, 2009.
- [111] F. Xia, D. B. Farmer, Y. M. Lin, and P. Avouris. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature. *Nano Lett.*, 10:715–718, 2010.
- [112] Y. Shi et al. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition. *Nano Lett.*, 10:4134–4139, 2010.
- [113] D. Usachov et al. Quasifreestanding single-layer hexagonal boron nitride as a substrate for graphene synthesis. *Phys. Rev. B*, 82:075415–6, 2010.
- [114] C. R. Dean et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnol.*, 5:722–726, 2010.
- [115] G. Giovannetti et al. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. *Phys. Rev. B*, 76:073103–4, 2007.
- [116] J. Sławińska, I. Zasada, and Z. Klusek. Energy gap tuning in graphene on hexagonal boron nitride bilayer system. *Phys. Rev. B*, 81:155433–9, 2010.
- [117] A. Ramasubramaniam, D. Naveh, and E. Towe. Tunable band gaps in bilayer graphene-bn heterostructures. *Nano Lett.*, 11:1070–9, 2011.
- [118] B. Delley. Fast calculation of electrostatics in crystals and large molecules. J. Phys. Chem., 100:6107–6110, 1996.
- [119] B. Delley. From molecules to solids with the DMOL3 approach. J. Chem. Phys., 113:7756– 7764, 2000.
- [120] P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.

- [121] M. C. Shabel and J. L. Martins. Energetics of interplanar biding in graphite. *Phys. Rev. B*, 46:7185–7188, 1992.
- [122] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaund. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite. *Carbon*, 32:289–299, 1994.
- [123] D. A. Siegel, C. G. Hwang, A. V. Fedorov, and A. Lanzara. Quasifreestanding multilayer graphene films on the carbon face of SiC. *Phys. Rev. B*, 81:241417–4, 2010.
- [124] J. H. Warner, M. H. Rummeli, A. Bachmatiuk, and B. Buchner. Atomic resolution imaging and topography of boron nitride sheets produced by chemical exfoliation. ACS Nano, 4:299–1304, 2010.
- [125] L. Britnell et al. Electron tunneling through ultrathin boron nitride crystalline barriers. *Nano Lett.*, 12:1707–1710, 2012.
- [126] J. Sławińska, I. Zasada, P. Kosiński, and Z. Klusek. Reversible modifications of linear dispersion: Graphene between boron nitride monolayers. *Phys. Rev. B*, 82:085431–5, 2010.
- [127] M. Aoki and H. Amawashi. Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene. *Solid State Commun.*, 142:123–127, 2007.
- [128] R. Balu, X. Zhong, R. Pandey, and S. P. Karna. Effect of electric field on the band structure of graphene/boron nitride and boron nitride/boron nitride bilayers. *Appl. Phys. Lett.*, 100:052104–3, 2007.
- [129] V. O. Özçelik and S. Ciraci. Supercapacitors composed of graphene and boron nitride layers: A first-principles study. *arXiv:1203.0890v1*, 1:1–5, 2012.
- [130] S. S. Coutinho, D. L. Azevedoa, and D. S. Galvão. Tuning electronic and structural properties of triple layers of intercalated graphene and hexagonal boron nitride: An ab-initio study. *MRS Proceedings*, 1307:1–6, 2011.
- [131] K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, and K. Itami. A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects. *Nature Chemistry*, 5:739–744, 2013.
- [132] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 56:632–635, 1986.

- [133] D. M. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: from algorithms to aplications*. Academic Press, New York–USA, 2002.
- [134] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [135] D. M. Allen and D. J. Tildesley. Computer Simulations of Liquids. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [136] H. Rafii-Tabar. *Computational Physics of Carbon Nanotubes*. Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [137] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864–B871, 1964.
- [138] J. D. M. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: simulação computacional*. Livraria da Física, São Paulo–Brasil, 2004.
- [139] W. Kohn and L. J. Sham. Self–consistent equations including exchange and correlations effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1986.
- [140] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [141] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [142] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3068–3100, 1988.
- [143] J. P. Perdew and Y. Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.
- [144] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.

Apêndice A

AIREBO

O AIREBO pertence a uma classe de campos de força baseados na ordem de ligação química e que descreve satisfatoriamente bem as propriedades físicas e químicas de sistemas formados por carbono como: grafite, fulerenos, nanotubos, diamante e diversos tipos de hidrocarbonetos. A base teórica do AIREBO é aquela desenvolvida por Tersoff [132], que em seguida foi adaptada e melhorada por Brenner [91,92]. Os campos de força desenvolvidos por Brenner foram denominados de REBO (do inglês – *Reactive Empirical Bond-Order*) de primeiro e segundo tipo, a forma analítica geral para o potencial REBO é:

$$E^{REBO} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} f_c(r_{ij}) \left[V^R(r_{ij}) + b^*_{ij} V^A(r_{ij}) \right],$$
(A.1)

onde a função $V^R(r_{ij})$ e $V^A(r_{ij})$ representam a interação repulsiva, por exemplo núcleo–núcleo, e o potencial atrativo para os elétrons de valência, respectivamente. A função $f_c(r_{ij})$ exerce o papel de uma função de corte suave envolvendo o potencial e o número de vizinhos situados num certo sítio. O fator b_{ij}^* é um parâmetro que carrega informações de muitos corpos onde expressa a intensidade das ligações entre os átomos *i* e *j*, de acordo com o ambiente atômico onde estas ligações estão localizadas. Porém, a principal característica do REBO é que ele permite estudar situações onde há quebra e ou formação de ligações químicas.

Contudo o REBO apresenta alguns problemas quando é utilizado no estudo de sistemas onde há uma grande quantidade de interações intermoleculares (grafite, líquidos, *bundles* de nanotubos e etc.), ou seja, ele não incluía informações sobre as interações dispersivas e as de curto alcance do tipo Lennard–Jones. Diante deste problema, Stuart e colaboradores [90] desenvolveram um campo de força com as mesmas características do REBO, mas que incluía as interações intermoleculares por meio de um tratamento adaptativo.

O tratamento adaptativo proposto por Stuart e colaboradores foi para contornar outro pro-

blema, que era de descobrir quando usar ou não as interações intermoleculares, já que para certas distâncias elas produzem uma barreira de energia que impede a atuação correta do REBO. Basicamente o objetivo era encontrar uma função que pudesse ser "chaveada", para isso Stuart [90] identificou três critérios (distância entre os átomos, ordem de ligação e conectividade) que ajudariam na formulação da tal função. Resumidamente, eles chegaram à conclusão de que dois átomos só sentirão a repulsão intermolecular a uma determinada distância se esta não fosse favorável a formar uma ligação química e se eles não pertencessem ao grupo dos primeiros 4 vizinhos na mesma molécula. Assim, a expressão analítica para energia intermolecular encontrada foi:

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + \left[1 - S(t_r(r_{ij}))\right]C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}),$$
(A.2)

onde $S(t) = \Theta(-t) + \Theta(t)\Theta(1-t) [1-t^2(3-2t)]$ é a função de chaveamento universal escrita em termos da função de Heaviside ($\Theta(t)$), onde S(t) pode ser 1 se t < 0 e zero se t > 1. As funções $C_{ij} \in V_{ij}^{LJ}(r_{ij})$ são a conectividade e o potencial Lennard–Jones (12–6), respectivamente. Como a distância entre um par de átomos afeta a intensidade de $V_{ij}^{LJ}(r_{ij})$ através da função $S(t_r(r_{ij}))$, uma função de escalonamento ($t_r(r_{ij})$ foi definida como [90]:

$$t_r(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{LJ_{min}}}{r_{ij}^{LJ_{max}} - r_{ij}^{LJ_{min}}}.$$
 (A.3)

Além de incluir as interações intermoleculares Stuart e colaboradores [90] adicionaram um termo para as contribuições dos ângulos diedrais nas torções das estruturas de carbono. A energia devido a todos os ângulos diedrais do sistema proposta por eles foi:

$$E^{Tors} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) \times V^{Tors}(\omega_{ijkl}), \qquad (A.4)$$

onde w_{pq} é uma função associada ao peso da ligação entre os átomos $p \in q$ (na Eq. A.4 são representados por i, j, $k \in l$) para assegurar que a energia torsional está associada a um dado ângulo diedral ω . Enquanto que $V^{Tors}(\omega_{ijkl})$ é uma função para o potencial torsional definida também por Stuart:

$$V^{Tors}(\omega_{ijkl}) = \epsilon_{ijkl} \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega_{ijkl}}{2} \right) - \frac{1}{10} \right], \tag{A.5}$$

onde ϵ_{ijkl} representa a altura do poço de potencial.

Assim, o AIREBO foi definido como a soma da Eq. A.1, Eq. A.2 e Eq. A.4. Resultando na seguinte expressão:

$$E = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{Tors} \,. \tag{A.6}$$

Aqui descrevemos sucintamente o potencial AIREBO usado nas nossas simulações de impacto. Para maiores detalhes sobre outros parâmetros envolvidos a Ref. [90] deve ser consultada.

Apêndice B

Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular (DM) é uma técnica de simulação computacional fundamentada nos princípios da mecânica clássica, usada para fornecer informações sobre as propriedades de equilíbrio e transporte de um sistema com muitas partículas (átomos ou moléculas). Essas propriedades são calculadas mediante o uso da mecânica estatística que ajuda a encontrar os observáveis macroscópicos (pressão, energia, temperatura, entropia, energia livre, etc.), através da média temporal das propriedades instantâneas. Neste apêndice esboçaremos, apenas, as ideias chaves por trás das simulações de DM.

O ponto de partida para realizar uma simulação de DM é estabelecer as posições e velocidades iniciais para todas as partículas do sistema. As posições iniciais podem ser obtidas de dados experimentais ou por construção teórica. As velocidades iniciais são geradas aleatoriamente e obedecendo à distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann [133]. Em seguida, temos que saber como as partículas interagem entre elas e o meio no qual estão inseridas, ou seja, que tipo de energia potencial interatômica ($U(r_{ij})$) descreve as interações do sistema. Uma vez conhecida a energia potencial ou campo de força e supondo que o sistema é conservativo, podemos encontrar a força experimentada por cada partícula do sistema, da seguinte forma:

$$\vec{F}_i = -\sum_{j>i} \nabla_{r_i} U(r_{ij}), \qquad (B.1)$$

onde r_{ij} é a distância de separação entre dois átomos *i* e *j*. Como sabemos $\vec{F}_i = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$ (m_i é a massa da *i*-ésima partícula), logo conhecendo o campo de força podemos calcular a força e consequentemente as equações de movimento do sistema.

A solução da Eq. B.1 leva a um conjunto de equações diferenciais que devem ser resolvidas para cada partícula do sistema. Como o sistema é composto de *N* partículas, o movimento delas leva à resolução de 3*N* equações diferenciais, assim a Eq. B.1 requer o uso de algum método de

integração numérica para encontrar a sua resolução. Há vários algoritmos para esta finalidade, porém o mais atualmente utilizado é o algoritmo de Verlet [134, 135].

Para um dado intervalo de tempo Δt a posição da partícula é expandida em série de Taylor para dois instantes ($t + \Delta t$ e $t - \Delta t$) da seguinte forma:

$$\vec{r}_{i}(t+\Delta t) = \vec{r}_{i}(t) + \Delta t \frac{d\vec{r}_{i}}{dt} + \frac{(\Delta t)^{2}}{2} \frac{d^{2}\vec{r}_{i}}{dt^{2}} + O(\Delta t^{3}),$$
(B.2)

$$\vec{r}_{i}(t - \Delta t) = \vec{r}_{i}(t) - \Delta t \frac{d\vec{r}_{i}}{dt} + \frac{(\Delta t)^{2}}{2} \frac{d^{2}\vec{r}_{i}}{dt^{2}} + O(\Delta t^{3}).$$
(B.3)

Combinando a Eq. B.2 e Eq. B.3 e desconsiderando os termos de ordem igual ou superior a 3, temos:

$$\vec{r}_{i}(t + \Delta t) = -\vec{r}_{i}(t - \Delta t) + 2\vec{r}_{i} + \Delta t^{2} \frac{d^{2}\vec{r}_{i}}{dt^{2}}, \qquad (B.4)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t},$$
(B.5)

onde $\vec{v}_i(t)$ representa a velocidade de uma partícula em um dado instante de tempo. Essas expressões são bem simples de serem implementadas, mas apresentam alguns problemas relacionados a erros numéricos e a não geração das velocidades de forma imediata. Assim, para resolver este problema melhorias foram realizadas no algoritmo de Verlet. Como resultado uma variação do algoritmo de Verlet foi proposta, denominada Verlet-velocidade [136]. De acordo com este algoritmo, as posições (\vec{r}_i) e velocidades (\vec{v}_i) dos átomos são atualizadas depois de cada intervalo de integração (Δt) nas simulações, da seguinte forma:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i \Delta t + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i},$$
 (B.6)

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}.$$
 (B.7)

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i},$$
 (B.8)

Vale ressaltar que o tamanho de (Δt) depende de alguns fatores, por exemplo, temperatura, massa e a densidade de átomos envolvidos. Agora, uma vez que as velocidades são calculadas podemos encontrar a energia cinética, e como consequência a temperatura e pressão instantânea. Em outras palavras, a média temporal desses valores instantâneos leva à determinação de observáveis macroscópicos.

A descrição feita aqui sobre a DM foi baseada na suposição que o sistema possui um volume definido, número de partículas fixo e que a energia é constante. Este tipo de suposição indica que estamos trabalhando com o *ensemble* microcanônico (NVE), entretanto existem várias situações físicas em que o NVE não pode ser aplicado, por exemplo: transições de fase (geralmente analisada à pressão constante), sistemas nanométricos onde a temperatura é mantida fixa e etc. Para o nosso caso estamos estudando sistemas nanométricos onde o controle da temperatura se faz necessário, logo as simulações de DM devem ser realizadas no *ensemble* canônico (NVT). Para que se tenha um controle da temperatura nas simulações de DM métodos de escalonamento de velocidades são empregados [136].

Apêndice C

Teoria do Funcional da Densidade – DFT

No início da década de 60 dois pesquisadores, Hohenberg e Kohn (HK) [137], apresentaram uma versão mais completa da teoria que fora iniciada por Thomas-Fermi-Dirac (TFD) [11]. Eles mostraram que a energia do estado fundamental de um sistema pode ser unicamente determinada por sua densidade eletrônica e que toda informação sobre o mesmo pode ser transferida da função de onda para a densidade eletrônica. Esta teoria ficou comumente conhecida como a Teoria do Funcional da Densidade, cuja sigla é DFT (do inglês *Density Functional Theory*).

Desde então, a DFT começou a se destacar em relação às outras teorias quânticas usadas no estudo das propriedades eletrônicas de sólidos e moléculas. Grande parte desse destaque foi associado não só à diminuição do tempo computacional empregado para estudar as propriedades, como também que esta incluía na sua essência uma grande quantidade dos efeitos quânticos não inclusos em outras teorias. Assim, quando utilizada para o estudo das propriedades eletrônicas, químicas e estruturais de moléculas e sólidos apresentava bons resultados quando comparados com dados experimentais. Hoje em dia podemos dizer que é a teoria mais bem aceita e empregada nas previsões das propriedades físicas e químicas de materiais [138].

A teoria desenvolvida por HK foi formulada sobre dois teoremas, descritos a seguir [138]:

- O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.
- A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica exata do sistema no estado fundamental.

A prova desses teoremas são relativamente simples de serem demonstradas e podem ser encontradas no artigo original de HK [137], bem como nos principais livros textos da área [11,138]. Aqui apenas assumiremos que são válidos para podermos escrever a energia eletrônica do sistema em função da densidade da seguinte forma:

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^{3}\vec{r} + \frac{1}{2}\int \int d^{3}\vec{r}d^{3}\vec{r'}\frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} + F_{HK}[\rho(\vec{r})], \quad (C.1)$$

onde $v_{ext}(\vec{r})$ é o potencial externo que inclui os efeitos dos núcleos sobre os elétrons e de outros agentes externos e $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ um funcional de HK que inclui as energias internas, potencial e cinética para um sistema de elétrons interagentes. Portanto, para obtermos a energia do estado fundamental do sistema basta minimizarmos variacionalmente a energia eletrônica em função da densidade eletrônica, considerando como vínculo a condição de que a carga total seja fixa, isto é:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} = N \,. \tag{C.2}$$

Um ano após a publicação do trabalho de HK, uma outra proposta foi lançada para tentar encontrar uma forma mais simples de se obter a energia do estado fundamental de um sistema de partículas interagentes, Eq C.1. Tal proposta foi lançada por Kohn e Sham (KS) [139]. A ideia deles foi de substituir o problema de um sistema interagente de muitos corpos por um sistema auxiliar de partículas individuais não interagentes. Para tanto, eles consideraram que a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema interagente original é igual àquela escolhida para um sistema não interagente. Esta ideia ficou conhecida como *Ansatz* de KS [11]. Como ponto de partida eles escreveram uma equação similar à Eq. C.1, porém com o funcional $F_{KS}[\rho(\vec{r})]$ dado por:

$$F_{KS}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})], \qquad (C.3)$$

onde $T_s[\rho(\vec{r})]$ representa a parte cinética para um sistema eletrônico não interagente e $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Para essa equação similar, KS também aplicaram o princípio variacional para encontrar a energia no estado fundamental. Porém, com a introdução de uma função de onda auxiliar conhecida como função de KS para que fosse possível determinar a densidade eletrônica e a energia cinética de elétrons não interagentes. Como resultado deste procedimento, uma equação do tipo Schrödinger de uma partícula não interagente e sujeita a um potencial efetivo foi encontrada:

$$\hat{H}^{KS}\psi_i(\vec{r}) = \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \upsilon^{KS}[\rho(\vec{r})]\right)\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \qquad (C.4)$$

onde ϵ_i são os autovalores de energia do hamiltoniano de KS e $v^{KS}[\rho(\vec{r})]$ sendo o potencial



Figura C.1: Ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham.

efetivo de KS, dado por:

$$\upsilon^{KS}[\rho(\vec{r})] = \upsilon_{ext}(\vec{r}) + \nu_{Hartree}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho}.$$
(C.5)

A Eq. C.5 é uma função autoconsistente, visto que a densidade eletrônica também depende do potencial efetivo. Então, a forma mais razoável de resolver a Eq. C.4 é por meio de um ciclo de autoconsistência, como é mostrado na Figura C.1.

Primeiramente, propomos um valor inicial para a densidade eletrônica, por exemplo a densidade dos orbitais atômicos, a fim de encontrar o potencial efetivo de KS e assim calcular as funções de onda, com uso da Eq. C.4, que por sua vez são utilizadas para calcular novamente a densidade eletrônica (densidade de saída), perguntando-se em seguida, se o valor encontrado atende um critério de convergência pré-estabelecido. Se a resposta for negativa, fazemos uma atualização da densidade eletrônica, usando o procedimento de mistura linear de densidade para gerar uma nova que é obtida por meio de uma combinação linear entre a densidade inicial e a de saída. A nova densidade será usada como a densidade inicial [11] para o próximo ciclo. Este procedimento continua até que seja encontrada uma densidade que atenda o critério de convergência, de tal forma que possa ser usada para calcular a energia do estado fundamental e as propriedades físicas do sistema.

Antes de aplicar o ciclo de autoconsistência o termo que expressa a energia de troca–correlação na Eq. C.5 deve ser conhecido. Um dado grupo de aproximações são utilizadas para representar este termo. A primeira aproximação utilizada com este objetivo foi a aproximação da densidade local (LDA, do inglês, *local density approximation*) [11]. Na LDA, o termo $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com densidade eletrônica variando suavemente na vizinhaça de um determinado ponto \vec{r} . Desta forma podendo ser escrito como a soma dos termos individuais de troca e de correlação, onde o termo de troca é obtido com certa facilidade através da teoria TFD [138], já o de correlação por meio de simulações de Monte Carlo que foram realizadas por Ceperley e Alder (CA) [140] e usadas até nos dias de hoje.

Apesar da LDA fornecer bons resultados para determinadas propriedades de sólidos, por exemplo o cálculo do parâmetro de rede e estrutura de bandas, ela pode apresentar problemas quando a densidade do sistema não for uniforme em primeira aproximação. Para minimizar tais problemas uma melhoria deve ser realizada no termo de troca-correlação. Normalmente o que é feito é expressar o funcional $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ em termos do gradiente da densidade eletrônica, este procedimento é denominado de aproximação generalizada em termos de gradientes (GGA, do inglês, generalized gradient approximation) [138].

Existem inúmeros funcionais do tipo GGA, entre eles podemos destacar os seguintes: BLYP [141, 142], PW91 [143], PBE [144]. Os nomes desses funcionais derivam basicamente das contribuições dos autores envolvidos no seu desenvolvimento, ou seja, cada letra representa a inicial do nome do autor.

Além dessas aproximações, LDA e GGA, a maioria dos códigos computacionais que fazem cálculos DFT usam o método de pseudopotencial para descrever os elétrons de valência, que são responsáveis por descrever as ligações químicas de todo sistema e as interações entre eles e os caroços. A justificativa para o uso de pseudopotenciais repousa na necessidade de um número muito grande de ondas planas para descrever as funções dos elétrons próximo à região do caroço devido a fortes oscilações dada pelo potencial iônico. Desta forma, a ideia do método de pseudopotencial é de substituir o sistema original por um pseudo-elétrons de valência que experimentem o mesmo potencial fora da região de caroço como os elétrons originais e que descreva

os elétrons do caroço por uma função mais suave e com menos ondas planas [11]. Existem várias maneiras de construir os pseudopotenciais, mas geralmente eles são classificados como: pseudopotenciais empíricos, onde utiliza-se de dados experimentais para ajustar alguns parâmetros para melhor representar o sistema, e pseudopotenciais *ab initio*, construídos por procedimentos exclusivamente teóricos [138].