

Eric Perim Martins

Simulações Atomísticas de Nanoscrolls e Outras Nanoestruturas

Campinas 2014



Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

Eric Perim Martins

Simulações Atomísticas de Nanoscrolls e Outras Nanoestruturas

Tese apresentada ao Instituto de Física 'Gleb Wataghin' da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador: Douglas Soares Galvão

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO ERIC PERIM MARTINS E ORIENTADA PELO PROF. DR. DOUGLAS SOARES GALVÃO.

BSM.

Campinas 2014

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

 Martins, Eric Perim, 1985-Simulações atomísticas de *nanoscrolls* e outras nanoestruturas / Eric Perim Martins. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.
Orientador: Douglas Soares Galvão. Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.
Simulação computacional. 2. Dinâmica molecular. 3. Nanotecnologia. 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: Atomistic simulations of nanoscrolls and other nanostructures Palavras-chave em inglês: Computational simulation Molecular dynamics Nanotechnology Área de concentração: Física Titulação: Doutor em Ciências Banca examinadora: Douglas Soares Galvão [Orientador] Ado Jório de Vasconcelos Eunézio Antonio de Souza Daniel Mario Ugarte Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira Data de defesa: 25-02-2014 Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ERIC PERIM MARTINS – RA: 032462** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 25 / 02 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos - DF/UFMG

an 7 a

Prof. Dr. Eunézio Antonio de Souza – Mackenzie / São Paulo

Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Eduardo Moreira Carvalho de Oliveira - DFMC/IFGW/UNICAMP

Resumo

Neste trabalho nós investigamos propriedades estruturais, dinâmicas, mecânicas e eletrônicas de diferentes nanoestruturas. A tese está dividida em três partes distintas, na primeira tratamos diversos aspectos relacionados a nanoscrolls formados a partir de diferentes materiais, na segunda investigamos estruturas bidimensionais e porosas de nitreto de boro e, na terceira, estudamos novas estruturas unidimensionais de silício e de germânio.

Nanoscrolls são estruturas formadas ao se enrolar materiais lamelares em torno de um eixo bem definido e apresentam propriedades interessantes e únicas. Além de preservarem características eletrônicas e mecânicas encontradas em nanotubos, os nanoscrolls, em função de sua morfologia aberta, apresentam grande flexibilidade radial e extensa área de superfície acessível a solventes, o que os torna candidatos interessantes para aplicações como nanoatuadores, tanto mecânicos quanto elétricos, e como armazenadores de hidrogênio. Inicialmente, abordamos questões relacionadas à síntese de nanoscrolls de carbono e de nitreto de boro, ambos já produzidos em laboratório. Partimos, então, para os primeiros estudos publicados acerca de nanoscrolls formados por nitreto de carbono, estudando sua estabilidade e suas propriedades dinâmicas. Por último, analisamos o empacotamento de nanoscrolls dentro de nanotubos, demonstrando a falha da teoria elástica contínua em tratar este problema devido a efeitos eletrônicos.

Estruturas bidimensionais têm sido exaustivamente estudadas desde o isolamento de monocamadas de grafeno e da confirmação de suas propriedades mecânicas e eletrônicas altamente interessantes. Naturalmente, há busca por novos materiais com características semelhantes e, devido à grande semelhança estrutural, o nitreto de boro hexagonal tem despertado grande interesse, apresentando maior estabilidade térmica e química se comparado ao grafeno. Nós desenvolvemos estudos acerca de estuturas bidimensionais e porosas de nitreto de boro com diferentes morfologias. Estas estruturas, além de preservarem propriedades desejáveis do nitreto de boro hexagonal, são caracterizadas por sua baixa densidade e pela existência de largos poros, que podem ser utilizados em aplicações como de filtros seletivos. Nós mostramos, também, a possibilidade de se controlar o gap eletrônico destas estruturas através de substituições por átomos de carbono.

Em função de importantes semelhanças entre suas estruturas eletrônicas e a do carbono, silício e germânio são capazes de gerar uma larga gama de nanoestruturas de interesse, análogas às existentes de carbono. Entretanto, há, também, notáveis diferenças, como a manifestação do efeito pseudo-Jahn Teller que se reflete em nanoestruturas com morfologias distintas. Tendo isso em mente, investigamos a possibilidade destas diferenças levarem à existência de estruturas únicas de silício e de germânio, sem análogos de carbono e mostramos estruturas unidimensionais que satisfazem tais condições. Nós estudamos sua estabilidade e suas propriedades mecânicas e eletrônicas, mostrando que seus valores de gap eletrônico podem ser controlados através de tensão e compressão.

Abstract

In this work we investigate structural, dynamical, mechanical and electronic properties of different nanostructures. The thesis is organized in three distinct parts, in the first we analyze some aspects related to nanoscrolls made from different materials, in the second we investigate two dimensional porous boron nitride structures and, in the third, we study novel one dimensional silicon and germanium nanostructures.

Nanoscrolls are structures formed by rolling layered materials around a well defined axis and present interesting and unique properties. Besides preserving electronic and mechanical properties shown by nanotubes, nanoscrolls, as a consequence of their open ended morphology, present great radial flexibility and large solvent accessible surface area, making them interesting candidates for aplications as nanoactuators, both mechanical and electronic, and as hydrogen storage mediums. Firstly, we approach aspects related to carbon and boron nitride nanoscrolls synthesis processes, both already having been experimentally produced. We then focus on the first published works on nanoscrolls formed from carbon nitride, studying their stability and dynamical properties. Lastly, we analyze the confinement laws of nanoscrolls inside nanotubes, demonstrating the failure of classical continuous elasticity on solving this problem due to electronic effects.

Two dimensional nanostructures have been extensively studied since the successful isolation of monolayer graphene and the confirmation of its highly interesting mechanical and electronic properties. Naturally, other materials with similar characteristics are pursued and, due to its large structural similarity, hexagonal boron nitride has been of great interest, presenting higher thermal and chemical stability when compared to graphene. We investigated two dimensional porous boron nitride structures with distinct morphologies. These structures, besides preserving hexagonal boron nitride desirable properties, are characterized by their low density and the presence of large pores, which can be utilized in applications such as selective filters. We also show the possibility of bandgap tuning through carbon atoms substitution.

Due to significant similarities between their electronic structures and that of carbon, silicon and germanium are able to generate a plethora of interesting nanostructures, analogous to the existing carbon ones. Nevertheless, there are notable differences, such as the manifestation of the pseudo-Jahn Teller effect which leads to nanostructures with distinct morphologies. With this in mind, we investigate the possibility of these differences leading to the existence of unique silicon and germanium nanostructres, with no carbon analogue and we show one dimensional structures satisfying such conditions. We study their stability and their mechanical and electronic properties, showing that their bandgap values can be controlled by compressive and tensile strain.

Sumário

Lista de Figuras				
1	Introdução			
	1.1	Estrutura da Tese	1	
	1.2	Nanoscrolls	2	
	1.3	Nanoestruturas Bidimensionais	9	
	1.4	Nanoestruturas de Silício e de Germânio	12	
	1.5	Efeito Pseudo-Jahn-Teller	14	
2	Met	odologia	15	
	2.1	Mecânica Molecular Clássica	15	
	2.2	Dinâmica Molecular Clássica	16	
	2.3	Campos de Força	17	
	2.4	Campo de Força Universal	17	
	2.5	Campos de Força Reativos	19	
	2.6	ReaxFF	19	
	2.7	Teoria do Funcional de Densidade	21	
	2.8	$Dmol^3$	24	
3	Nan	oscrolls	25	
	3.1	Produzindo Nanoribbons a Partir de Nanotubos	25	
	3.2	Produzindo Nanoscrolls a Partir de Nanoribbons	40	
	3.3	Nanoscrolls de Nitreto de Carbono	47	
	3.4	Empacotamento de Nanoscrolls Dentro de Tubos	55	
	3.5	Conclusões	62	
4	Nanoestruturas Porosas Bidimensionais de Nitreto de Boro			
	4.1	Resumo	65	
	4.2	Artigo Relacionado	67	

	4.3	Conclusões	85			
5 Novos Tubos de Sílicio e de Germânio			86			
	5.1	Resumo	86			
	5.2	Artigo Relacionado	88			
	5.3	Conclusões	94			
6	Con	clusões e Perspectivas	95			
Lis	Lista de Publicações					
Lis	Lista de Trabalhos Apresentados em Congressos					
Re	Referências Bibliográficas					

Àqueles que, mais do que professores, foram amigos, e àqueles que, mais do que amigos, foram professores.

Agradecimentos

Registro aqui meus agradecimentos:

- ao Prof. Douglas Soares Galvão pelos anos de orientação, pela confiança e pelo conhecimento transmitido.
- aos colegas e aos amigos, membros e ex-membros do GSONM, por toda ajuda ao longo do desenvolvimento do projeto.
- aos professores membros das bancas de qualificação, pré-requisito e defesa pelas críticas construtivas.
- a todos os professores que contribuíram de forma positiva para minha formação como físico e como pessoa.
- aos funcionários do IFGW por fornecerem o suporte necessário.
- à FAPESP pelo financiamento do projeto.
- aos meus amigos por todo apoio e, acima de tudo, por serem quem são.
- à minha família por compreender minha ausência.

Lista de Figuras

1.1	Algumas estruturas de carbono. a) Grafeno; b) Grafite; c) Fulereno (C60); d) Na- notubo.	3
1.2	À esquerda imagem de microscopia eletrônica e à direita modelo estrutural pro- posto por Bacon. [1]	4
1.3	Modelo híbrido proposto com estruturas tubulares e espirais concêntricas [2]	5
1.4	Estruturas de carbono com diferentes morfologias. a) Nanoscroll; b) Nanotubo multicamada; c)Estrutura híbrida proposta. [3]	5
1.5	Esquema do método proposto por Viculis <i>et al.</i> [4]	5
1.6	Esquema do método proposto por Savoskin et al Primeiramente o grafeno é inter-	
	calado para então ser esfoliado e sonicado. [5]	6
1.7	Modelo do método desenvolvido por Xie et al. [6]	7
1.8	Modelo do método proposto por Zhang et al. [7]	7
1.9	Nanoscrolls formados por uma bicamada de InAs/GaAs. a) Representação esque-	
	mática. b) e c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) [8]	8
1.10	Distribuição eletrônica do átomo de carbono	8
1.11	Distribuição eletrônica do átomo de carbono com hibridização sp^2	9
1.12	Distribuição eletrônica dos átomos de boro e nitrogênio	9
1.13	Distribuição eletrônica dos átomos de boro e nitrogênio com hibridização sp^2	9
1.14	Monocamadas de grafeno e dispositivo construído por Novoselov et al. [9]	10
1.15	Estrutura de grafeno molecular formada por 149 moléculas de CO. Imagem feita	
	por STM. [10]	10
1.16	Comparação entre monocamadas de a)hBN e b)grafeno feita com imagens de mi- croscopia de transmissão de alta resolução [11]. Barras de escala correspondem a	
	1nm	11
1.17	Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução de camadas de hBN pro-	11
	duzidas por CVD [12]. A barra de escala corresponde a 2nm.	11

1.18	Estrutura de bandas calculada para siliceno e germaneno com alto buckling (HB),	
	planar (PL) e com baixo buckling (LB) com destaque para o cone de Dirac formado	
	no caso LB [13]	12
1.19	a) e c) Imagem de microscopia de varredura por tunelamento (STM) de siliceno	
	crescido em prata (1 1 1). b) Perfil de linha ao longo da direção mostrada em a) [14].	13
1.20	Modelo de estrutura de silício semelhante a fulerenos [15]	13
1.21	Imagem de STM de um nanotubo de silício [16]	14
2.1	Formas diferentes de interação ligada. a) Estiramento de ligações; b) distorção	
	angular; c) torções diedrais; d) inversões. [17]	18
2.2	Ordens de ligação em função da distância para ligações C-C. [18]	20
2.3	Relação entre tempo de computação e tamanho do sistema tratado para três méto-	
	dos distintos. [18]	21

Capítulo 1

Introdução

1.1 Estrutura da Tese

Esta tese está dividida em seis partes. Na primeira parte, a Introdução, faremos uma breve discussão acerca da história relacionada aos temas estudados. Começamos discutindo a descoberta dos nanoscrolls de carbono, suas propriedades e os avanços nas suas técnicas de síntese, além da produção de nanoscrolls de outros materiais. Partimos, então, para a discussão acerca de nanoestruturas bidimensionais, como o grafeno e seus análogos inorgânicos. Isso nos leva às nanoestruturas de silício e de germânio e às semelhanças e diferenças entre estas e as nanoestruturas de carbono. A fim de explicar estas diferenças, apresentamos o efeito pseudo Jahn-Teller.

Na segunda parte, a Metodologia, apresentamos brevemente os métodos utilizados nos estudos aqui apresentados. Discutimos conceitos básicos de dinâmica molecular, campos de força clássico e reativos e fazemos uma pequena introdução à teoria do funcional de densidade (DFT).

O terceiro capítulo trata dos resultados relacionados aos nanoscrolls. Começamos analisando a utilização de nanotubos de carbono e de nitreto de boro (BN) para a produção de nanoribbons via o processo conhecido como unizpping. Partimos então para o estudo de um método puramente físico de produção de nanoscrolls a partir de nanoribbons. Posteriormente, prevemos a estabilidade de nanoscrolls gerados a partir de monocamadas de nitreto de carbono (CN) e analisamos algumas de suas propriedades. Finalizando o capítulo, estudamos o confinamento de nanoscrolls em nanotubos, mostrando o efeito da discreteza do sistema e suas consequências.

No quarto capítulo estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de novas estruturas bidimensionais e porosas constituídas por nitreto de boro. Mostramos a possibilidade de conversão entre duas estruturas distintas a partir da remoção seletiva de átomos de hidrogênio e a possibilidade de se alterar o bandgap de ambas através da substituição por átomos de carbono.

O quinto capítulo aborda novas estruturas unidimensionais de silício e de germânio. Mostramos que, em função do efeito pseudo-Jahn Teller, estas estruturas não possuem análogos formados por

carbono. Além disso, calculamos suas propriedades mecânicas e mostramos que o bandgap de ambas pode ser sensivelmente alterado através de tensão e compressão mecânicas.

Finalizamos a tese apresentando uma conclusão geral dos trabalhos aqui contidos e discutindo perspectivas futuras.

1.2 Nanoscrolls

Um dos grandes marcos da nanotecnologia se deu quando, em 1985, a fim de compreender melhor os processos que ocorrem no espaço inter-estelar e dão origem a longas cadeias carbônicas, um grupo de cientistas realizou experimentos de evaporação de grafite a laser. Deste processo resultou o C60 [19], uma estrutura quase esférica constituída apenas por átomos de carbono ligados em uma morfologia análoga à de uma bola de futebol (ver Figura 1.1c)). As propriedades desta nova estrutura, o primeiro fulereno a ser descoberto, despertaram interesse inicial [20–22]. Entretanto, a grande mudança ocorreu quando, 5 anos mais tarde, em 1990, grandes quantidades de C60 foram isoladas com sucesso [23], possibilitando a descoberta de supercondutividade em cristais moleculares de C60 com dopagem [24]. Em função da descoberta de 1985, em 1996 Robert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto e Richard E. Smalley receberam o prêmio Nobel da química.

Com a primeira caracterização detalhada da estrutura de nanotubos de carbono (ver Figura 1.1d)) de múltiplas camadas em 1991 [25], Sumio Iijima deu início a uma nova era no estudo de nanoestruturas de carbono. Dois anos mais tarde, em 1993, seriam publicadas as primeiras sínteses bem-sucedidas de nanotubos de camada única [26, 27]. O imenso interesse gerado por estas estruturas levou a milhares de estudos acerca de suas propriedades [28, 29] e de possíveis aplicações tecnológicas [30, 31]. Tal interesse ainda persiste e se reflete em aplicações industriais de nanocompositos.

Uma nova revolução se dá no ano de 2004, com o isolamento e a medição das propriedades elétricas de monocamadas de grafite, o grafeno [9] (ver Figura 1.1a) e b)). Com isso, demonstrou-se a possibilidade de elétrons se propagarem sem espalhamento por distâncias da ordem de mícrons [32] e abriu-se toda uma gama de possíveis aplicações tecnológicas [33,34]. Como consequência, Andre Geim e Konstantin Novoselov receberam o prêmio Nobel de física em 2010 por seus experimentos com grafeno.

Entretanto, em 1960, mais de duas décadas antes da descoberta do fulereno por Kroto e seus colaboradores, Roger Bacon publicava seu trabalho sobre estruturas que nomeou graphite whiskers (agulhas de grafite) [1], geradas através do método de descarga em arco com eletrodos de grafite. Estas estruturas apresentavam diâmetro da ordem de mícrons e comprimento da ordem de centímetros. Apesar de notáveis limitações tecnológicas, Bacon propôs que se formavam com morfologia de rolos, como mostrado na Figura 1.2. Isto viria a ser confirmado, décadas mais tarde, com o



Figura 1.1: Algumas estruturas de carbono. a) Grafeno; b) Grafite; c) Fulereno (C60); d) Nanotubo.

advento de novas tecnologias de imageamento [35], caracterizando, portanto, a primeira comunicação de estruturas de carbono com morfologia de monocamadas enroladas em torno de um eixo bem definido.

O trabalho de Bacon é mencionado por Iijima em seu seminal artigo de 1991, entretanto, Iijima afirma não ter encontrado evidências de estruturas em morfologia de rolo, apenas de estruturas tubulares [25]. No entanto, é levantada possibilidade de os dados de Iijima não serem suficientemente conclusivos a respeito disso [36]. Assim, é proposto um modelo híbrido [2], com estruturas tubulares e espirais concêntricas, conforme ilustrado na Figura 1.3.

Tomanek [3], em 2002, propõe a possibilidade de conversão de estruturas em morfologia de rolo para estruturas de morfologia tubular como etapa intermediária da síntese de nanotubos multicamadas. Além disso, discute estruturas que, em função de defeitos, apresentam regiões tubulares e espirais, como as propostas por Amelinckx *et al.* [2]. Interessantemente, também propõe a possibilidade de estruturas com morfologia puramente de rolo serem estáveis com a compensação da energia de enrolamento através da interação entre camadas. Estas estruturas, formadas unicamente por monocamadas atômicas de grafeno enroladas em torno de um eixo bem definido e com um canal central aberto, são conhecidas como nanoscrolls de carbono (ver Figura 1.4). A diferença entre nanoscrolls de carbono e as agulhas de grafite sintetizadas por Bacon é basicamente o tamanho das



Figura 1.2: À esquerda imagem de microscopia eletrônica e à direita modelo estrutural proposto por Bacon. [1]

estruturas, tanto no comprimento quanto no número de camadas.

Apesar de, até então, terem estado sob a sombra dos nanotubos, os nanoscrolls, em função de sua morfologia aberta única, oferecem novas possibilidades. Eles podem preservar características importantes inerentes ao grafeno, como módulo de Young extremamente alto e transporte balístico de elétrons [32], ao mesmo tempo em que oferecem grande flexibilidade radial e extensa área de superfície acessível a solvente. No entanto, a falta de métodos eficientes de síntese representava um grande obstáculo ao estudo destas estruturas.

O primeiro método eficiente focado especificamente na produção de nanoscrolls é desenvolvido em 2004, de forma independente, por dois grupos distintos. Viculis *et al.* [4] e Shioyama *et al.* [37], aparte algumas ligeiras diferenças, utilizaram a mesma rota para a produção destas estruturas (ver Figura 1.5). Ambos partiram de amostras de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) cujas camadas eram intercaladas com potássio durante o aquecimento (a 200°*C* por Viculis *et al.*; a 280°*C* por Shioyama *et al.*) sob atmosfera (de hélio por Viculis *et al.*; de hidrocarbonetos por Shioyama *et al.*) e então esfoliadas devido a uma reação altamente exotérmica com solventes aquosos dada pela Equação 1.1.

$$KC_8 + CH_3CH_2OH \to 8C + KOCH_2CH_3 + \frac{1}{2}H_2.$$
 (1.1)

A evolução do hidrogênio gasoso aliada à solvatação dos íons de potássio faz com que haja separação das camadas, originando uma solução de folhas de grafeno. Neste ponto surge a maior diferença entre os caminhos propostos. Shioyama *et al.* propõem esperar que as folhas se curvem naturalmente em nanoscrolls, a fim de diminuir sua energia de superfície, o que pode levar períodos



Figura 1.3: Modelo híbrido proposto com estruturas tubulares e espirais concêntricas [2]



Figura 1.4: Estruturas de carbono com diferentes morfologias. a) Nanoscroll; b) Nanotubo multicamada; c)Estrutura híbrida proposta. [3]

muito longos de tempo devido à planaridade de ligações sp^2 de carbono, enquanto que Viculis *et al.* utilizam o processo de sonicação para vencer a barreira de potencial existente e fazer com que as folhas se enrolem em scrolls.



Figura 1.5: Esquema do método proposto por Viculis et al. [4]

A divulgação de métodos eficientes de síntese gerou maior interesse nos nanoscrolls, motivando importantes estudos teóricos acerca destes [38–46]. Foi mostrado [38] que nanoscrolls se tornam estáveis devido a um equilíbrio entre as forças elásticas e as forças de van der Waals entre camadas superpostas, definindo uma região de estabilidade em torno de, aproximadamente, 20Å de diâmetro interno, dentro da qual o equilíbrio é satisfeito. Mostrou-se, também, que, após surgir superposição

entre diferentes pontos da camada sendo enrolada, o processo torna-se auto sustentável, e que, ao injetar-se carga nestas estruturas, nota-se grande expansão radial [38,46], ou eletroatuação. Aliando estas propriedades à grande flexibilidade radial e à extensa área acessível a solventes, os nanoscrolls passaram a ser considerados ótimos candidatos a aplicações como atuadores elétricos [38,46] e mecânicos [39,40,44] e como armazenadores de hidrogênio [41–43].

Renovado o interesse nestas nanoestruturas, melhorias nos métodos de síntese passaram a ser buscadas. Em 2007, pequenas modificações foram propostas por Savoskin *et al.* [5], conforme ilustrado na Figura 1.6, dispensando a atmosfera inerte, o processo de aquecimento e utilizando um novo agente intercalador. Com as melhorias propostas, rendimentos de até 80% puderam ser atingidos, mas o alto custo relacionado à utilização de HOPG e falta de controle oferecida pelo processo representação desafios a serem vencidos.



Figura 1.6: Esquema do método proposto por Savoskin *et al.*. Primeiramente o grafeno é intercalado para então ser esfoliado e sonicado. [5]

Em 2009, Xie *et al.* [6] conseguiram grandes avanços na produção de nanoscrolls ao adotar uma rota completamente nova e que oferece maior controle ao longo do processo. Utilizando a mesma técnica adotada por Novoselov *et al.* [9] para a obtenção de monocamadas de grafeno, eles as depositaram sobre substrato de óxido de silício. Ao sistema, acrescentaram uma solução de álcool isopropílico (IPA) numa proporção de IPA/H₂O \sim 1:3, fazendo com que as folhas espontaneamente se enrolassem em nanoscrolls com a evaporação da solução. O modelo proposto é de que o processo se iniciaria devido à tensão superficial gerada pelo fato de uma superfície do grafeno, hidrofóbico, estar em contato direto com a solução enquanto que a outra está em contato com o substrato. Isso faria com que houvesse levantamento das extremidades da folha, possibilitando o movimento de moléculas da solução para a região entre o grafeno e o substrato de óxido de silício, hidrofílico. Quando, devido a alguma perturbação no solvente, a folha se curvasse o bastante para que houvesse superposição, o processo se tornaria auto sustentável e então nanoscrolls seriam formados, de acordo com o ilustrado na Figura 1.7. Apesar deste processo ter se mostrado bastante sensível à contaminação das folhas de grafeno e a irregularidades em suas formas, ele apresenta grandes vantagens ao dispensar o emprego custoso de HOPG e ao possibilitar maior controle sobre o processo.



Figura 1.7: Modelo do método desenvolvido por Xie et al. [6]

Apesar dos sucessos até então obtidos, novos métodos de síntese de nanoscrolls continuam a ser investigados e propostos. Recentemente, um método puramente físico e que ofereceria alto controle foi proposto por Zhang *et al.* [7], no qual um nanotubo de carbono poderia ser utilizado para iniciar o processo de enrolamento de folhas de grafeno depositadas sobre óxido de silício, conforme ilustrado na Figura 1.8. Além das vantagens de não envolver reações químicas e de oferecer maior controle, este método desperta interesse pela possibilidade de ser aplicado a outros tipos de monocamadas atômicas a fim de gerar novas famílias de nanoscrolls.



Figura 1.8: Modelo do método proposto por Zhang et al. [7]

Estruturas lamelares de maior espessura podem ser enroladas em nanoscrolls a partir da tensão

induzida ao se superpor camadas de materiais com parâmetros de rede ligeiramente distintos [8] (ver Figura 1.9). De fato, já há realização experimental de nanoscrolls de diversos materiais distintos [47–50], entretanto, nanoscrolls gerados por estruturas de monocamadas atômicas semelhantes ao grafeno permanecem um desafio.



Figura 1.9: Nanoscrolls formados por uma bicamada de InAs/GaAs. a) Representação esquemática. b) e c) Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) [8]

Um candidato natural para gerar nanoscrolls análogos aos de carbono é o nitreto de boro hexagonal (hBN) [11, 51]. Estrutura isoeletrônica ao grafeno, o hBN apresenta morfologia de favo de mel como o grafeno, com átomos organizados em hexágonos numa distribuição bidimensional, e hibridização sp^2 . Sabe-se que grande parte das propriedades interessantes do grafeno dependem diretamente da hibridização dos átomos de carbono, cujos orbitais eletrônicos se modificam da sua configuração quando atomicamente isolado (Figura 1.10) para sua configuração sp^2 (Figura 1.11). Isso permite a formação de três ligações σ entre os orbitais sp e a delocalização dos elétrons nos orbitais p, gerando uma ligação π . O que torna o hBN tão interessante é justamente o fato de que o par de átomos trivalentes boro e nitrogênio, ao se conectarem, são capazes de ter sua distribuição eletrônica modificada da apresentada quando atomicamente isolados (Figura 1.12) para sua configuração sp^2 (Figura 1.13). Então, de forma análoga ao carbono, formam três ligações σ a partir dos orbitais sp e uma ligação π advinda da delocalização do par eletrônico do orbital p do nitrogênio. Esta grande semelhança faz com que o hBN apresente a mesma morfologia do grafeno com uma distância de ligação aproximada de 1.4ÅEntretanto, as diferenças no caráter da ligação e a simetria mais baixa conferem características únicas a esta estrutura, como um largo gap de 5.8eV, propriedades magnéticas interessantes e maior estabilidade térmica e química [52, 53].

$$C \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \quad \frac{\uparrow}{2p_x} \quad \frac{\uparrow}{2p_y} \quad \frac{\uparrow}{2p_y} \quad \frac{\uparrow}{2p_y}$$

Figura 1.10: Distribuição eletrônica do átomo de carbono

Devido a essas semelhanças entre grafeno e hBN, várias nanoestruturas análogas às de carbono, como nanotubos [54, 55] e estruturas fechadas [56], já foram produzidas. Assim, previmos, em

$$C^* \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \frac{\uparrow}{sp^2} \frac{\uparrow}{sp^2} \frac{\uparrow}{sp^2} \frac{\uparrow}{p}$$

Figura 1.11: Distribuição eletrônica do átomo de carbono com hibridização sp^2

$$\mathsf{B} \ \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \ \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \ \frac{\uparrow}{2p_x} \ \frac{\uparrow}{2p_y} \ \frac{\uparrow}{2p_z} \ \mathsf{N} \ \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \ \frac{\uparrow\downarrow}{2s} \ \frac{\uparrow}{2p_x} \ \frac{\uparrow}{2p_y} \ \frac{\uparrow}{2p_z}$$

Figura 1.12: Distribuição eletrônica dos átomos de boro e nitrogênio

$$\mathbf{B}^{\star} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{p} \quad \mathbf{N}^{\star} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{1s} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{sp^2} \quad \frac{\uparrow}{p}$$

Figura 1.13: Distribuição eletrônica dos átomos de boro e nitrogênio com hibridização sp^2

2009, a existência de nanoscrolls de nitreto de boro (BNNSs) [57], tendo a confirmação sido feita recentemente, em 2013, com a publicação de duas realizações experimentais independentes [58, 59]. Isto nos leva a crer que ainda há muito o que ser estudado e descoberto com relação aos nanoscrolls e nos motiva a desenvolver novos estudos acerca destas nanoestruturas.

1.3 Nanoestruturas Bidimensionais

Como mencionado anteriormente, o isolamento de monocamadas de grafeno em 2004 [9] (ver Figura 1.14) casou um enorme impacto e tornou estas estruturas o foco de grande atenção [60], culminando com o prêmio Nobel de física de 2010. Parte do interesse se deve ao fato do grafeno ser uma estrutura com características muito interessantes do ponto de vista formal, como a presença de férmions de Dirac de massa nula [61] e a manifestação de efeito Hall quântico anômalo [62]. Sua simples existência já constitui um fato interessante quando levamos em conta as previsões feitas por Landau, Peierls e Mermin [63–65] de que cristais estritamente bidimensionais não poderiam ser termicamente estáveis. Entretanto, é o potencial desta estrutura para aplicações tecnológicas que realmente a torna interessante, devido ao transporte balístico de carga [66] e às suas surpreendentes propriedades mecânicas [67], além da extensa área de superfície por massa.

Naturalmente, tamanho interesse concentrado em um material faz com que estruturas semelhantes passem a ser investigadas a fim de buscar propriedades interessantes. Desta forma, originaramse estudos acerca de grafeno modificado quimicamente, seja por hidrogenação (grafano [68, 69]), por oxidação (óxido de grafeno [70–72]) ou por fluoração (fluorografeno e fluorografano [73–75]). Há, também, interesse em estruturas morfologicamente semelhantes, como os grafinos [76–78], o grafeno poroso [79, 80] e, até mesmo, o grafeno molecular [10], formado por moléculas de monóxido de carbono em arranjo hexagonal (vide Figura 1.15). Algumas destas estruturas têm, como



Figura 1.14: Monocamadas de grafeno e dispositivo construído por Novoselov et al. [9]

maior atrativo, um gap eletrônico não nulo [69,72,75], enquanto outras apresentam baixa densidade e largos poros [79, 80] e até mesmo cones de Dirac dependentes da direção [78].



Figura 1.15: Estrutura de grafeno molecular formada por 149 moléculas de CO. Imagem feita por STM. [10]

Há, também, a possibilidade de análogos inorgânicos ao grafeno. O candidato mais natural é, certamente, o hBN, devido à sua enorme semelhança estrutural. A alta resistência à oxidação destas estruturas faz com que sejam extremamente interessantes para aplicações em ambientes quimicamente agressivos [81]. No entanto, apesar de outras nanoestruturas derivadas do hBN já terem sido produzidas há vários anos [54, 56], a interação entre camadas mais forte do que a apresentada pelo grafeno representou um grande desafio à síntese de monocamadas de hBN, tendo sido superado apenas em 2009 com os trabalhos independentes de Meyer *et al.* [11] e de Jin *et al.* [51]. Nestes, a técnica de pulverização catódica foi utilizada para seletivamente corroer cristais

de hBN e produzir monocamadas atômicas. Apesar de representar um enorme e importante avanço, esta técnica tem a desvantagem de produzir camadas altamente defeituosas, como mostrado na Figura 1.16 aonde é feita comparação com uma monocamada de grafeno.



Figura 1.16: Comparação entre monocamadas de a)hBN e b)grafeno feita com imagens de microscopia de transmissão de alta resolução [11]. Barras de escala correspondem a 1nm.

Novos avanços têm sido feitos com relação às técnicas de síntese de hBN, especialmente com a aplicação da técnica de deposição química em fase de vapor (CVD) que possibilitou a produção de camadas de maior qualidade e em larga escala [12] (ver Figura 1.17). A aplicação destas técnicas de CVD possibilitou grandes avanços na produção de estruturas híbridas de grafeno e hBN, de sólidos de van der Waals com camadas distintas [82, 83] a camadas de grafeno com domínios de hBN [84], possibilitando a produção de uma nova gama de materiais promissores.



Figura 1.17: Imagem de microscopia de transmissão de alta resolução de camadas de hBN produzidas por CVD [12]. A barra de escala corresponde a 2nm.

Outros bons candidatos para estruturas análogas ao grafeno são o silício e o germânio, por motivos que serão discutidos mais detalhadamente na próxima seção. A idéia de estruturas planares hexagonais puras de silício e de germânio, siliceno e germaneno, respectivamente, surgiu com cálculos teóricos [13,85–88] que previram sua estabilidade e, mais interessantemente, a possibilidade de formação de cones de Dirac [13] em ambas as estruturas (ver Figura 1.18). A isso alia-se a maior facilidade em se integrar materiais de silício e de germânio do que materiais de carbono à nossa eletrônica baseada em silício [88] e então vemos a grande importância destas previsões.



Figura 1.18: Estrutura de bandas calculada para siliceno e germaneno com alto buckling (HB), planar (PL) e com baixo buckling (LB) com destaque para o cone de Dirac formado no caso LB [13].

Grande esforço tem sido recentemente dedicado à síntese destas estruturas e relevantes sucessos têm sido obtidos na produção de siliceno. Diversos trabalhos apresentam evidências de formação de monocamadas e de nanoribbons de siliceno sobre diferentes faces de prata cristalina [14,89–94] (ver Figura 1.19) e até mesmo indicações da assinatura de cones de Dirac em suas propriedades eletrônicas [94]. Entretanto, o fato de haver um substrato metálico em muito dificulta a medição de propriedades eletrônicas e a eventual aplicação tecnológica do material, posando como um importante desafio a ser vencido.

1.4 Nanoestruturas de Silício e de Germânio

Por serem membros das mesma família da tabela periódica que o carbono, silício e germânio compartilham com ele uma das mais importantes características, a configuração eletrônica da camada de valência, todos possuindo configuração do tipo $Xs^2 Xp^2$ (com X=2, 3 e 4 para C, Si e Ge, respectivamente). Uma vez que estes elétrons são dominantes no comportamento químico dos elementos, é natural que existam semelhanças notáveis entre a química do carbono, do silício e do germânio. Como reflexo disso, os três são capazes de assumir hibridizações do tipo sp, sp^2 e sp^3 (lineares, planares e tetraédricas), fator este responsável pela enorme riqueza de estruturas de carbono observada. Assim, é natural esperarmos que sílicio e germânio sejam capazes de gerar



Figura 1.19: a) e c) Imagem de microscopia de varredura por tunelamento (STM) de siliceno crescido em prata (1 1 1). b) Perfil de linha ao longo da direção mostrada em a) [14].

nanoestruturas análogas às de carbono.

Com isso em mente, diversas previsões acerca de estruturas semelhantes às de carbono, fulerenos [15] (ver Figura 1.20), nanotubos [95–97] e monocamadas atômicas [13,85], foram feitas, em sua maioria concentradas em estruturas de silício, provavelmente como consequência do fato de nossa eletrônica atual ser desenvolvida à base de silício. Apesar de décadas de tentativas, ainda não podem ser encontradas evidências de análogos de fulereno constituídos exclusivamente por silício ou por germânio, mas as sínteses de nanotubos de silício [16,98,99] e de silício/germânio [100] já foram efetuadas com sucesso (ver Figura 1.21), assim como grandes avanços têm sido obtidos na síntese de siliceno [14,89–94] (ver Figura 1.19), conforme discutido na seção anterior.



Figura 1.20: Modelo de estrutura de silício semelhante a fulerenos [15].

É importante notarmos que, apesar de todas as semelhanças, existem diferenças sensíveis entre os comportamentos químicos do carbono e do silício ou do germânio. A mais significativa destas diferenças é o fato de estruturas de carbono atingirem maior estabilidade com hibridização sp^2 , planar, enquanto que estruturas de silício e de germânio privilegiam a hibridização sp^3 , tetraédrica, fazendo com que o carbono se manifeste principalmente em estruturas tipo grafite enquanto sílicio e germânio se manifestam principalmente em estruturas tipo diamante. Esta diferença é,



Figura 1.21: Imagem de STM de um nanotubo de silício [16].

justamente, a responsável pela grande dificuldade em se sintetizar nanoestruturas de silício e de germânio análogas às derivadas do grafite, que apresentam caráter sp^2 dominante, levando a colapsos em estruturas sp^3 como o de nanotubos em nanofios. Para explicar este fenômeno recorremos ao efeito pseudo-Jahn Teller [101], que será discutido na seção a seguir.

1.5 Efeito Pseudo-Jahn-Teller

Em 1937, Jahn e Teller [102] provaram um teorema que estabelecia que sistemas não lineares em estado eletrônico degenerado são, necessariamente, instáveis, de forma que estes sistemas sofrem, espontaneamente, deformações estruturais que diminuem a simetria e removem a degenerescência. Este efeito ficou conhecido como efeito Jahn-Teller [102, 103] (JTE).

O que viria a ser conhecido como efeito pseudo-Jahn-Teller (PJTE) começou a ser desenvolvido por Opik e Pryce [104] em 1957, quando mostraram que a instabilidade de sistemas com alta simetria persiste se houver estados eletrônicos quasi-degenerados, surgindo deformações estruturais que diminuem a simetria e aumentam a separação entre os estados. Entretanto, em 1984, Bersuker *et al.* [105] mostraram que não há limitação à separação dos estados para que o PJTE insira instabilidade ao sistema e que este efeito é a única fonte de instabilidade e distorções em configurações de alta simetria de qualquer sistema poliatômico não degenerado [103, 105–107]. Juntos, o JTE e o PJTE caracterizam a única fonte de instabilidade estrutural em sistemas de alta simetria [103, 106, 107], fazendo com que haja diminuição da energia do sistema a fim de compensar a queda da entropia [103].

Uma consequência prática e importante do PJTE é o surgimento de buckling em nanoestruturas de silício e de germânio, ao contrário do observado nas de carbono. Devido à menor separação em energia entre os orbitais eletrônicos de estruturas de silício e de germânio do que nas de carbono [101, 108], o PJTE se manifesta, diminuindo a simetria do sistema ao gerar buckling [101, 109]. Com isso, surge a tendência de nanoestruturas de silício e de germânio assumirem hibridização sp^3 enquanto as de carbono tendem a se estabilizar com hibridizações sp^2 .

Capítulo 2

Metodologia

Neste capítulo buscaremos fazer uma pequena introdução aos métodos utilizados nos estudos apresentados na tese. O foco é apenas fornecer noções básicas sobre cada um dos tópicos e permitir a melhor compreensão dos resultados que serão discutidos. Aos que buscam um maior aprofundamento na teoria de algum dos métodos, há diversos livros e artigos de revisão publicados que podem servir como fonte. Desta forma, demonstrações matemáticas serão omitidas.

2.1 Mecânica Molecular Clássica

A mecânica molecular clássica (MMC) é um conjunto de aproximações em que os átomos são descritos individualmente, mas tratados como esferas rígidas. Isto significa que elétrons e núcleos não são descritos explicitamente. Além disso, as expressões utilizadas são todas clássicas. Tais aproximações podem parecer infundadas, uma vez que sabemos que em escala atômica o comportamento é descrito pela equação de Schrödinger (ou de Dirac, para núcleos pesados). Entretanto, com as devidas parametrizações, a MMC é capaz de fornecer uma descrição bastante satisfatória de uma larga gama de sistemas.

Notavelmente, a omissão de termos eletrônicos explícitos torna a MMC incapaz de descrever mudanças de hibridização, quebra/formação de ligações químicas (exceto no caso de campos de força reativos, discutidos mais adiante), magnetismo e diversos outros efeitos. No entanto, a MMC se mostra bastante eficiente em descrever a mecânica de sistemas nos quais esses efeitos não sejam dominantes. A substituição de equações quânticas, complexas de serem resolvidas, por equações clássicas consideravelmente simples, torna possível a descrição de sistemas relativamente grandes (da ordem de milhões de átomos) por tempos longos de simulação (da ordem de dezenas a centenas de nanossegundos), o que seria totalmente inacessível a métodos *ab initio* devido ao custo computacional. Além disso, efeitos difíceis de serem descritos com métodos de DFT, como as interações de van der Waals, podem ser parametrizados e inseridos eficientemente como correções explícitas.

Assim, a MMC oferece um compromisso entre a gama de efeitos descritos e a extensão do sistema acessível ao estudo.

A energia total do sistema é descrita por dois termos, a energia cinética e a energia potencial. A energia cinética é calculada considerando-se todos os átomos como corpos rígidos e de forma individual. A energia potencial é cálculada a partir das posições atômicas. A forma funcional que este termo de energia potencial assume é o que chamamos de campo de força, que constitui a parte mais importante dos métodos clássicos (discutida adiante).

2.2 Dinâmica Molecular Clássica

Partindo da descrição da energia total de um sistema fornecida pela MMC, somos capazes de desenvolver a dinâmica molecular clássica (DMC) do sistema. Para tal, utilizamos a expressão:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} U_i \mid_{\vec{r}_i},\tag{2.1}$$

sendo $\vec{F_i}$ a força no átomo *i*, U_i a energia potencial do átomo, conforme descrita pelo campo de força adotado, e $\vec{r_i}$ sua posição. Com isso, podemos aplicar as equações de Newton a fim de calcular a posição de cada átomo num instante subsequente. Naturalmente, o processo de integração é feito de forma numérica. Uma das formas mais simples de se resolver este problema é assumir que as funções posição, velocidade e aceleração podem ser expandidas em séries de Taylor e utilizar séries truncadas. Essa abordagem nos leva ao algoritmo *Verlet* [110], que utiliza expressões até a segunda ordem no tempo. Entretanto, este algoritmo não fornece diretamente a velocidade em cada passo, o que é essencial para cálculos de energia total e de temperatura. Assim, é comumente adotada uma variação conhecida como *Velocity Verlet*, em que a velocidade, a posição e a aceleração são calculadas explicitamente passo a passo.

A resolução das equações de Newton da forma descrita nos leva ao ensemble NVE, em que são matidos constantes o número de partículas do sistema, o seu volume e sua energia total. Em alguns casos isso representa uma dificuldade para se comparar os resultados obtidos com dados experimentais, uma vez que, em laboratório, o controle é feito sobre a temperatura, e não sobre a energia do sistema. A fim de resolver este problema e reproduzir um ensemble NVT, é necessário aplicar um termostato [111,112]. Dentre as diversas opções disponíveis, nós optamos pelo termostato de Nosé-Hoover [113], em que o banho térmico é inserido diretamente no hamiltoniano do sistema, através da adição de uma massa fictícia. Através deste artifício, somos capazes de simular o sistema sob temperatura constante, o que torna mais simples de correlacionar os resultados de uma simulação com os resultados experimentais.

2.3 Campos de Força

Os campos de força são os pacotes utilizados pelos métodos de MMC para descrever a energia potencial de cada átomo. Eles consistem em diversas expressões simples, derivadas de conceitos clássicos, que buscam descrever cada tipo possível de interação interatômica. Essas expressões são devidamente parametrizadas através de cálculos *ab initio* e de dados experimentais.

A forma como são ajustados os parâmetros e a escolha da função que representa cada interação determinam um limite de aplicabilidade para o campo de força. Assim, surgem, por exemplo, campos de força especializados em descrever sistemas inorgânicos ou sistemas biológicos. A escolha adequada do campo de força utilizado é um ponto importante no desenvolvimento de cálculos de MMC e DMC. A fim de garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, não se deve negligenciar uma bateria de testes preliminares.

Divide-se em dois grupos as interações descritas pelos campos de força, as interações ligadas e as interações não ligadas. As interações ligadas são apresentadas por átomos ligados de forma direta (primeiros vizinhos) ou indireta (segundos, terceiros vizinhos e etc.). Geralmente este tipo de interação é definido apenas até terceiros vizinhos, com os termos de diedral. As interações não ligadas são, a princípio, calculadas entre todos os átomos do sistema, representando as interações de Coulomb e de van der Waals. Comumente, exclui-se as interações não ligadas para átomos que possuem interações ligadas, já que a parametrização das interações ligadas tende a incluir de forma indireta as interações não ligadas.

2.4 Campo de Força Universal

Os cálculos de DMC apresentados nesta tese foram desenvolvidos utilizando o campo de força universal (*Universal Force Field*, UFF) [114]. Este campo de força se propõe a vencer os limites usuais de aplicabilidade dos campos de força convencionais. Dessa forma, ele possui parâmetros para todos os elementos da tabela periódica e define regras simples para determinar as constantes de cada interação. A determinação destas constantes leva em conta apenas os elementos envolvidos, a sua hibridização e a conectividade. Além disso, o UFF adota, em certos casos, aproximações um pouco mais completas do que as aproximações harmônicas que geralmente são adotadas por outros campos de força, o que lhe confere caráter mais geral.

A possibilidade de descrever interações entre quaisquer dois tipos de átomos torna o UFF consideravelmente mais versátil que qualquer outro campo de força clássico. Isso ocorre pois, usualmente, parametriza-se as constantes de interação entre um átomo A e um átomo B, sob condições específicas. Assim, por exemplo, as constantes utilizadas na interação entre dois carbonos sp^2 devem ser parametrizadas de forma separada das constantes utilizadas na interação entre dois carbonos sp^3 . No entanto, o UFF parte de um conjunto único de parâmetros para cada elemento e, através de regras próprias, utiliza este conjunto para obter as constantes utilizadas na interação entre dois átomos quaisquer.

Isso se reflete no número de tipos de átomo presentes no UFF. Quando se trata de um campo de força, um tipo de átomo representa um elemento sob uma situação específica, como um carbono sp_3 pertencente a um grupo metil. Assim, cada elemento gera diversos tipos diferentes de átomos, e cada átomo considerado do mesmo tipo é descrito exatamente pelas mesmas expressões. Graças às suas regras próprias para determinação das constantes de interação entre dois átomos distintos, o UFF é capaz de descrever interações entre todos os elementos da tabela periódica utilizando apenas 126 tipos de átomos distintos.

A energia potencial total do sistema é definida como:

$$E = E_R + E_\theta + E_\phi + E_{\omega} + E_{vdW} + E_{el}, \qquad (2.2)$$

sendo *E* a energia total, E_R o termo de estiramento de ligações, E_{θ} o termo de distorção angular, E_{ϕ} o termo de torções diedrais, E_{ω} o termo de inversões, E_{vdW} o termo de interações de van der Waals e E_{el} o termo de interações eletrostáticas. Os quatro primeiros termos representam ligações ligadas e são ilustrados na Figura 2.1. Os dois últimos termos representam interações não ligadas. As expressões adotadas para cada termo ligado em particular, assim como as regras para a determinação das constantes de interação podem ser encontradas no artigo original de Rappé *et al.* [114]. As interações de van der Waals são descritas por um potencial de Lennard-Jones e as interações eletrostáticas por um potencial de Coulomb. Conforme convenção usual, o UFF exclui as interações não ligadas entre primeiros e segundos vizinhos



Figura 2.1: Formas diferentes de interação ligada. a) Estiramento de ligações; b) distorção angular; c) torções diedrais; d) inversões. [17]
2.5 Campos de Força Reativos

Conforme discutido, os campos de força clássicos oferecem uma forma simples de tratar sistema grandes por tempos longos. Entretanto, as aproximações adotadas para esse fim são bastante restritivas e tornam impossível a descrição de fenômenos como a quebra e a formação de ligações. Dessa forma, há diversos processos de interesse que não podem ser tratados com os métodos até aqui discutidos. A fim de resolver estas questões, foram propostos os campos de força reativos.

Campos de força reativos prometem aliar a capacidade de tratar sistemas grandes com a capacidade de descrever processos químicos. Naturalmente, isso traz um custo. Por um lado, o custo computacional cresce com relação ao requerido por campos de força não reativos, por outro, a gama de efeitos descritos e a precisão dos cálculos permanecem aquém das oferecidas por métodos *ab initio*. No entanto, a possibilidade de estudar a formação e a quebra de ligação em sistemas grandes tornam estes métodos extremamente atrativos.

O mais conhecido dentre os métodos reativos é o Brenner [115]. Uma severa limitação deste método é a ausência de interações de van der Waals e de Coulomb, que são incluídas em algumas formulações mais recentes [116]. Outro campo de força popular é o desenvolvido por Stuart *et al.* [117] conhecido como AIREBO e intimamente ligado à formulação mais recente do Brenner [118]. No entanto, estes campos de força comumente fornecem resultados em discordância com o o observado experimentalmente. A fim de preservar as vantagens apresentadas pelos campos de força reativos e, ao mesmo tempo, oferecer uma descrição geral e mais precisa, foi desenvolvido o ReaxFF, descrito a seguir.

2.6 ReaxFF

O ReaxFF, divulgado por van Duin *et al.* em 2001 [18], é um campo de força reativo que busca oferecer resultados precisos para uma larga gama de estruturas. A fim de descrever a formação e a dissociação de moléculas, o ReaxFF adota ordens de ligação dependentes da distância de ligação, variando de forma suave. Assim, é possível descrever a transição de, por exemplo, carbono atômico para carbono sp^3 em função da distância, conforme ilustrado na Figura 2.2. Outra característica importante deste potencial é o equilíbrio dinâmico de cargas.

De forma semelhante aos campos de força convencionais, o ReaxFF divide a energia potencial total do sistema em diversas contribuições de natureza distinta, especificamente:

$$E = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tors} + E_{conj} + E_{vdW} + E_{Coulomb}.$$
 (2.3)

Esta equação para a energia total E inclui o termo E_{bond} que corresponde à energia de ligação. Neste termo está implícita a ordem de ligação que é calculada diretamente a partir da distância de



Figura 2.2: Ordens de ligação em função da distância para ligações C-C. [18]

ligação, uma das características mais importantes do método. Os termos E_{over} e E_{under} são reponsáveis por corrigir os casos em que a ordem de ligação total de um átomo excede o valor máximo possível (4 no caso do carbono, por exemplo). E_{val} é responsável pela contribuição do ângulo de valência. E_{pen} é um termo de penalidades com correções que visam reproduzir a estabilidade de estruturas específicas. E_{tors} inclui as torções de ângulos diedrais. E_{conj} acrescenta as contribuições de sistemas conjugados, como no caso do benzeno. Todos esses termos, responsáveis por interações ligadas, tendem suavemente a zero de acordo com que a ordem de ligação também tende a zero. Para ordem de ligação nula, apenas dois termos têm efeito, E_{vdW} , responsável pelas forças de van der Waals, e $E_{Coulomb}$, responsável pelas interações de Coulomb. Ao contrário do observado na maioria dos campos de força, o ReaxFF computa esses dois últimos termos para todos os pares de átomos, inclusive para os ligados.

Os parâmetros utilizados neste campo de força são otimizados de forma a, em geral, fornecer resultados com precisão de 4.0kcal/mol para os calores de formação, 0.01Å para as distâncias de ligação e 2° para os ângulos quando comparado com resultados de cálculos *ab initio*. Dessa forma, o ReaxFF se mostra um potente ferramenta, fornecendo resultados de alta confiabilidade ao passo que apresenta um custo computacional consideravelmente reduzido, quando comparado com métodos de DFT ou semiempíricos (ver Figura 2.3).



Figura 2.3: Relação entre tempo de computação e tamanho do sistema tratado para três métodos distintos. [18]

2.7 Teoria do Funcional de Densidade

Em problemas de mecânica quântica, sabemos que o comportamento do sistema é descrito pela equação de Schrödinger, da forma:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\bigtriangledown}^2 + V\right)\Psi = E\Psi.$$
(2.4)

A solução desta equação nos leva a uma função onda, Ψ , que descreve todas as propriedades do sistema. Somos capazes de resolver esta equação de forma exata para casos extremamente simples, como o do átomo de hidrogênio isolado, entretanto, isso não é possível na maioria dos casos. Frente à impossibilidade de encontrar soluções analíticas para este problema, diversas abordagens numéricas distintas foram propostas. Entretanto, quando tratamos de um problema de muitos corpos a função de onda torna-se extremamente complexa, fazendo com que o custo computacional dos cálculos seja impeditivo. Assim, métodos que buscam encontrar Ψ de forma direta acabam restritos a sistema extremamente pequenos.

Em 1964, Hohenberg e Kohn [119] demonstraram um teorema que mostrava que a função de onda do estado fundamental de um sistema, Ψ_0 , pode ser determinada unicamente pela densidade eletrônica do estado fundamental, n_0 . Em outras palavras:

$$\Psi_0 = \Psi_0[n_0]. \tag{2.5}$$

Este é um resultado intrigante, uma vez que significa que uma função de uma única variável, $n_0(\vec{r})$, com \vec{r} sendo a posição no espaço, contém toda a informação de uma função de N variáveis, $\Psi(\vec{r}_1...\vec{r}_N)$, com N sendo o número de elétrons no sistema e \vec{r}_i o cunjunto de coordenadas correspondente ao elétron *i*. Além disso, significa que, uma vez que Ψ possibilita o cálculo de qualquer observável do sistema, n_0 também o faz, ou seja:

$$A_0 = \langle \Psi_0 | A | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi(n_0) | A | \Psi(n_0) \rangle = A[n_0].$$
(2.6)

A equação 2.6 acima é válida para qualquer observável, incluindo a energia. Isto, aliado a fato de a energia do estado fundamental ser mínima, possibilita a utilização do método variacional para computar n_0 . A vantagem disto é prática, uma vez que possibilita a utilização de métodos iterativos para a obtenção de uma aproximação satisfatória de n_0 . A teoria que permita a descrição de qualquer observável como um funcional da densidade eletrônica é conhecida como teoria do funcional da densidade (*density functional theory*, DFT).

Restava, no entanto, desenvolver uma forma explícita para a energia a fim de minimizá-la de forma iterativa. Com este propósito, em 1965, Kohn e Sham publicaram o que viria a ser conhecido como as equações auto-consistentes de Kohn-Sham [120]. Elas estabelecem que a energia do estado fundamental é dada por [121]:

$$E = \sum_{i} \varepsilon_{i} + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int V_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d^{3}r - \frac{1}{2}\int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|}d^{3}r d^{3}r'.$$
 (2.7)

 ε_i são as energias das partículas não interagentes, E_{xc} é o chamado potencial de troca e correlação, V_{xc} é o potencial de troca e correlação local e o último termo representa a interação de Coulomb entre duas densidades. Uma discussão mais aprofundada sobre cada termo, demonstrando como obtê-los é oferecida nas referências [120–122].

O grande desafio para a utilização eficiente da DFT é a representação do potencial E_{xc} . Há décadas métodos têm sido propostos para se descrever este termo. O mais simples grupo de aproximações a ser proposto é o conhecido como aproximação local de densidade (LDA), em que o termo de troca e correlação é escrito como um funcional da densidade eletrônica local, segundo a forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc} n(\vec{r}) d^3 r.$$
(2.8)

A abordagem usual é separar este termo em dois, um de troca e um de correlação. Usualmente, o termo de troca é tomado como a solução para um gás de elétrons uniforme, enquanto que a determi-

nação do termo de correlação é mais desafiadora. Apesar das fortes aproximações, já que moléculas usuais pouco têm em comum com um gás uniforme de elétrons, o LDA fornece resultados em boa concordância com experimentos.

Outro grupo muito popular de representações para o termo de troca e correlação é a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Nela, os funcionais são escritos com dependência não somente na densidade eletrônica local, mas, também, no gradiente desta densidade, segundo a forma:

$$E_{xc}^{GGA} = \int f\left(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})\right) d^3r.$$
(2.9)

Há diversas escolhas possíveis para o funcional $f(n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r}))$, gerando toda uma família de funcionais do tipo GGA. Existem representações que utilizam ajustes de parâmetros para representar devidamente uma família de estruturas [123] e representações que buscam uma descrição mais geral, sem utilizar ajustes de parâmetros [124].

Uma dificuldade notável dos funcionais tipo LDA e GGA é a descrição precisa de interações de van der Waals. Entretanto, correções têm sido propostas a fim de resolver esta questão [125]. Outra limitação importante é o cálculo de valores exatos de energias de gap eletrônico. Para calcularmos a energia de um gap eletrônico é necessário o conhecimento de duas grandezas, a energia do mais alto estado ocupado e a energia do mais baixo estado desocupado. A primeira pode ser obtida com sucesso utilizando a DFT, entretanto, a obtenção da segunda é problemática, uma vez que a DFT é uma teoria para grandezas do estado fundamental apenas, e não de estados excitados. Utilizando-se DFT para obter energias de gaps eletrônicos, incorremos em um erro que corresponde à descontinuidade do potencial de troca e correlação quando um elétron é adicionado ao sistema [126], o que faz com que os valores de energia sejam sistematicamente subestimados. Entretanto, cálculos de DFT se mostram bastante úteis na previsão do comportamento do gap e de outras características.

Desta forma, a DFT é uma teoria que levou a um enorme avanço nos cálculos computacionais por possibilitar o tratamento de sistemas com um número consideravelmente maior de elétrons do que os métodos *ab initio* anteriormente disponíveis. Apesar de algumas limitações devido à dificuldade em descrever os termos de troca e correlação e em calcular valores de gap eletrônico, é inegável a enorme contribuição desta teoria à físico-química computacional. O grande reconhecimento disso veio em 1998, com a concessão do prêmio Nobel em química a Walter Kohn (em conjunto com John A. Pople) pelo desenvolvimento da DFT.

2.8 Dmol³

O Dmol³ é a evolução do método conhecido como Dmol [127], inicialmente desenvolvido apenas para cálculos de DFT-LDA. Em sua versão atual, o Dmol³ [128] é capaz de efetuar cálculos utilizando tanto aproximações do tipo LDA quanto do tipo GGA. Os funcionais de LDA podem ser construídos segundo as formas PWC [129] e VWN [130]. Para os funcionais do tipo GGA estão disponíveis as formas PW91 [131], BP [131, 132], PBE [124], RPBE [133], HTCH [134], BLYP [132, 135], BOP [136] e VWN-BP [130–132].

Um aspecto muito importante do método, é que ele utiliza orbitais atômicos como base para expansão dos orbitais moleculares (método LCAO). Há duas principais abordagens para este aspecto, a LCAO e a expansão em ondas planas. A vantagem de se utilizar a expansão em ondas planas é a sua generalidade maior e a facilidade em se definir uma base adequada, uma vez que esta só depende de energia de corte utilizada. Entretanto, para sistemas em que a densidade eletrônica é fortemente inomogênea, como costuma ser o caso de sistemas moleculares, o custo computacional cresce fortemente, uma vez que se faz necessário uma base muito extensa para se descrever variações abruptas através de ondas planas. Nestes casos, a LCAO se mostra mais adequada por possibilitar a utilização de orbitais localizados, descrevendo de forma mais eficiente variações abruptas de densidade e possibilitando cálculos menos custosos. No caso do Dmol³, as funções utilizadas na base são orbitais calculados para os átomos isolados utilizando DFT. Dessa forma, é possível descrever-se de forma altamente eficiente a dissociação de moléculas.

Há a opção entre se utilizar pseudopotenciais ou se representar explicitamente todos os elétrons da estrutura. Com o uso de pseudopotenciais, elétrons de caroço, que não participam ativamente da formação e quebra de ligações, são tratados de forma implícita através de um potencial que é ajustado. Naturalmente, há perda de precisão com essa abordagem, mas há um ganho de velocidade nos cálculos. Já a abordagem de tratar todos os elétrons explicitamente, apesar de mais custosa, é mais rigorosa e confiável. Nos cálculos que realizamos utilizando o Dmol³ optamos por tratar explicitamente todos os elétrons.

Capítulo 3

Nanoscrolls

3.1 Produzindo Nanoribbons a Partir de Nanotubos

As dificuldades ligadas à síntese eficiente e controlada de nanoscrolls tem sido, acreditamos, uma das maiores barreiras para a execução de estudos mais extensos acerca dessas nanoestruturas. Recentemente, Xie *et al.* [6] desenvolveram um método simples e que oferece maior controle, entretanto, este método, assim como outros recentemente propostos [7, 137], parte de nanoribbons de carbono, cuja síntese controlada é um novo desafio. Assim, para a utilização deste método faz-se necessário um método eficiente de produção de nanorribons.

Diversas abordagens distintas têm sido propostas para a produção de nanoribbons [138–148], uma das mais promissoras sendo o unzipping de nanotubos [149]. Este método consiste em gerar cortes longitudinais em nanotubos de forma que estes se abram, originando nanoribbons. Há diferentes métodos de disparar este processo, como a corrosão por plasma [150, 151], o ataque químico [152], a intercalação [153, 154] e as tesouras moleculares [149]. A grande vantagem da adoção deste método é o fato de que, devido aos grandes esforços devotados ao estudo de nanotubos ao longo das últimas décadas, hoje existe largo conhecimento acerca da síntese dessas estruturas [155–158]. Através do unzipping, esse conhecimento pode ser diretamente aplicado à síntese de nanoribbons de alta qualidade.

Apesar das importantes realizações experimentais do unzipping de nanotubos, poucos estudos teóricos [159, 160] foram realizados sobre o método e questões importantes permanecem sem resposta. A fim de contribuir com a compreensão dos fenômenos envolvidos neste processo, utilizamos simulações atomísticas para estudar a dinâmica de unzipping de nanotubos de carbono [161] e de BN [162]. Os trabalhos resultantes são anexados a seguir.

Nos artigos, nós buscamos compreender melhor os efeitos envolvidos na dinâmica do processo, analisando o efeito da quiralidade do tubo utilizado, os padrões de fratura e o motivo de o processo mostrado por Kosynkin *et al.* [152] apresentar, tipicamente, cortes únicos. Para tais estudos

adotamos o campo de força ReaFF [18] conforme implementado no pacote LAMMPS [163]. O motivo desta escolha se deve ao fato de que, para estudarmos o processo de unzipping, seria necessário sermos capazes de reproduzir a quebra de ligação químicas, o que elimina a possibilidade de utilizarmos campos de força clássicos. Ao mesmo tempo, precisaríamos simular sistemas grandes (da ordem de dezenas de milhares de átomos) por tempos relativamente longos (dezenas de picossegundos), o que elimina a possibilidade de utilizarmos métodos *ab initio* por questões de poder computacional. Assim, o ReaxFF se mostrou a ferramenta mais adequada, nos possibilitando fazer diversas simulações de sistemas grandes.

Para o estudo da dinâmica de fratura dos tubos, construímos um sistema constituído por dois nanotubos concêntricos. O tubo interno foi mantido fixo, a fim de simular a presença de um núcleo rígido. Isso é justificado pelo fato de que os nanotubos usualmente utilizados nestes processos são de muitas camadas, constituindo um núcleo bastante rígido. Devido a limitações computacionais, optamos por simular este núcleo através de um único nanotubos utilizados nos experimentos também costumam ter extensos defeitos, especialmente após tratamentos químicos [152], construímos um grande defeito na camada mais externa do tubo estudado. A fim de simular a pressão interna que leva ao unzipping, definimos uma banda lateral de átomos pertencentes à camada mais externa e a movemos com velocidade constante para baixo (ver artigo para esquema da montagem).

Variamos a quiralidade do tubo externo entre armchair, zigzag e quiral (com $\theta = 45^{\circ}$) e notamos que o padrão de fratura dependia fortemente deste parâmetro. Tanto para tubos de BN quanto para tubos de carbono os cortes apresentados pelos tubos armchair eram consideravelmente mais retos e suaves, expondo bordas zigzag de alta qualidade. No entanto, os tubos quirais e zigzag apresentaram cortes consideravelmente menos suaves e retos, gerando bordas sem quiralidade bem definida. Este é um fato importante devido à enorme influência das bordas dos nanoribbons em suas propriedades eletrônicas [32]. O diferente comportamento em função da quiralidade é refletido pela distinta distribuição de stress ao longo da estrutura.

A fim de analisar a evolução do stress durante o processo, calculamos o tensor de stress para cada átomo livre da estrutura. Através deste tensor pudemos calcular o chamado stress de von Mises [161]. Este escalar está relacionado ao estado de distorção do sistema e é utilizado para a previsão de falhas estruturais. Quando analisamos a distribuição desta grandeza nos nanotubos tensionados, vemos que surgem diferenças em função da quiralidade, que também afeta o valor médio do stress de von Mises.

Uma questão intrigante a ser respondida é o fato de o método de Kosynkin *et al.* [152] levar, usualmente, a cortes retos e únicos. Considerando-se que é um método baseado em ataque químico, é contra-intuitivo imaginar que o ataque se concentre em uma única linha do tubo, ao invés de ocorrer em diversos pontos simultaneamente. Com o intuito de esclarecermos esta questão, analisamos

o comportamento de nanotubos de várias camadas com defeitos extensivos em suas camadas mais externas. Os defeitos se estediam por mais de uma das camadas mais externas do tubo e todos os átomos da estrutura eram livres para se mover, sem a aplicação de qualquer força externa. Surpreendentemente, notamos que as regiões defeituosas automaticamente se deformavam, criando uma zona de alta curvatura semelhante a uma crista. Esta crista percorria a direção longitudinal do tubo passando pelos defeitos. Em casos em que tínhamos defeitos suficientemente distantes entre si, a crista formada pela região mais defeituosa suprimia a formação de novas cristas em outras posições, fazendo com que, efetivamente, houvesse apenas uma crista por tudo. A importância desta observação reside no fato de que, como é sabido, a curvatura local afeta diretamente a reatividade da região [164], assim, a presença da crista define uma linha de alta reatividade e, portanto, um caminho preferencial para o ataque químico. Com isso, somos capazes de compreender o motivo de os cortes serem, geralmente, únicos e não múltiplos. Nanotechnology 23 (2012) 465702 (7pp)

On the unzipping of multiwalled carbon nanotubes

R P B dos Santos¹, E Perim², P A S Autreto², Gustavo Brunetto² and D S Galvão²

¹ Departamento de Física, IGCE, Universidade Estadual Paulista, UNESP, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil

² Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

E-mail: paupitz@rc.unesp.br

Received 14 July 2012, in final form 29 August 2012 Published 23 October 2012 Online at stacks.iop.org/Nano/23/465702

Abstract

Graphene nanoribbons (GNRs) are very interesting structures which can retain graphene's high carrier mobility while presenting a finite bandgap. These properties make GNRs very valuable materials for the building of nanodevices. Unzipping carbon nanotubes (CNTs) is considered one of the most promising approaches for GNR controlled and large-scale production, although some of the details of the CNT unzipping processes are not completely known. In this work we have investigated CNT unzipping processes through fully atomistic molecular dynamics simulations using reactive force fields (ReaxFF). Multiwalled CNTs of different dimensions and chiralities under induced mechanical stretching were considered. Our results show that fracture patterns and stress profiles are highly CNT chirality dependent. Our results also show that the 'crests' (partially unzipped CNT regions presenting high curvature), originating from defective CNT areas, can act as a guide for the unzipping processes, which can explain the almost perfectly linear cuts frequently observed in unzipped CNTs.

S Online supplementary data available from stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

The unique and unusual electronic properties of graphene make it a very promising material for the creation of new nanodevices [1-3]. However, its zero band gap value hinders many possible technological applications making band gap engineering an important issue in order to overcome these limitations [4, 5]. Many different approaches have been tried to create, in a controllable way, a nonzero gap value in graphene-like structures. These approaches include hydrogenation [6–8], fluorination [9–11], and/or other chemical and physical functionalizations. These methods have achieved only limited success. Another possibility is to use so-called graphene nanoribbons (GNRs), which are basically long thin graphene strips [12]. Due to their small dimensions and active electronic edge states, GNRs can exhibit finite (nonzero) band gap values, which can be tuned depending on their geometric features [12]. However, controlled GNR synthesis has so far remained a challenge. For instance,

although different synthesis techniques [13–15] have been successfully applied to GNR fabrication, the control of GNR width, which is of fundamental importance in determining the electronic properties, has yet to be achieved.

A new and very promising approach is to obtain GNRs from the unzipping of carbon nanotubes (CNTs). In this process CNTs are fractured (unzipped) along their longitudinal axis in such a way that the obtained fractured structures are the desired GNRs. This has been experimentally realized by chemical [16] and physical methods [17]. Another advantage of using CNTs as starting materials to produce GNRs resides in the fact that the vast existing knowledge on CNT synthesis and purification methods [18] can be used to control and to optimize GNR fabrication. However, despite many years of investigations some details on the dynamics of the CNT fracture/unzipping processes remain unclear.

Recently, several theoretical studies have produced new and valuable information towards improving our understanding of the unzipping processes [19–21]. However, studies considering large multiwalled structures of different dimensions, chiralities and addressing how these aspects affect the general features of the unzipping processes have not been carried out yet. We report here results from fully atomistic reactive potential molecular dynamics simulations related to some of these aspects.

In our study, the unzipping mechanisms of multiwalled CNTs (MWCNTs) were investigated using two main approaches: the analysis of stress profiles for nanotubes with different chiral indices (armchair, zigzag and chiral) submitted to mechanical tension and the dynamical analysis of MWCNT conformations in the presence of structural defects at finite temperatures.

From experimental works [16, 17, 22] it was identified that two essential features are associated with the multiwalled CNT unzipping processes: the presence of defective regions (chemical or physically induced) and the internal stress created as the many tubes start simultaneously to unzip as a consequence of bond breaking, chemically or physically induced. We created structural models to mimic these experimental conditions. We considered two-concentric CNTs in which the internal tube was held fixed (purple in figure 1) simulating the effect of a MWCNT nucleus composed of many layers, while the external one is set completely free to move and contains defects (vacancies, divacancies and similar). Part of this external tube is then submitted to an induced mechanical stress, through the application of an external force on the small bands of clamped atoms (red region in figure 1) resulting in a load transfer effect between the frozen layer and the external one. This specific configuration (rigid core) is used in order to mimic the level of internal stresses generated by the presence of dozens of MWCNTs. In order to obtain the same values of stresses relaxing all the tubes, structures containing a number of atoms that is cost prohibitive from the computational point of view would be required. We ran tests on small model structures and the obtained results are consistent with the ones from rigid core models. These clamped atoms are then moved along the directions indicated by orange arrows in figure 1, at constant rate ($v = 0.001 \text{ Å fs}^{-1}$), until the process results in a completely unzipped tube. This specific value for the pulling velocity was chosen to be consistent with the estimated stress/strain values at experimental conditions [16, 17]. Our tests with slightly different pulling velocities and different defect geometries showed no significant changes in the cracking processes. We have considered several CNTs of different diameters and chiralities. Typical structures consist of (112, 0), (65, 65) and (95, 35) external CNTs, with lengths of ~ 150 Å. See supplementary material (SM) (presentation and videos available at stacks.iop.org/Nano/23/ 465702/mmedia) for more detailed information.

The actual CNT unzipping process is a very complex phenomenon, whose details are not yet completely known. One of the advantages of the theoretical models we are presenting here is that they allow us to isolate and to analyze specific aspects in a controllable way (which is not possible in the experiments).



Figure 1. Scheme of the atomistic model used in the molecular dynamics simulations. Defective external tube atoms (cyan) are free to move. Inner CNT atoms (purple) are held fixed. Red bands represent 'clamped' atoms which are moved along the directions indicated by the arrows at constant velocity. See text for discussions.

2. Methodology

All calculations were carried using the reactive force field ReaxFF [23], as implemented on the large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) code [24, 25]. This force field employs a bond length/bond order relationship, updating the bond orders at each interaction [23, 26]. ReaxFF is similar to standard nonreactive force fields, like MM3 [27], where the system energy is divided into partial energy contributions associated with, amongst others, valence angle bending and bond stretching as well as non-bonded van der Waals and Coulomb interactions [23, 26]. However, one main difference is that ReaxFF can handle bond formation and dissociation (making/breaking bonds) as a function of bond order values. ReaxFF was parameterized against DFT calculations, the average deviation between the predicted ReaxFF heat of formation values and the experimental ones being 2.8 and 2.9 kcal mol^{-1} for non-conjugated and conjugated systems, respectively [28]. The potential (ReaxFF) was developed by Goddard and co-workers for use in fully atomistic molecular dynamics simulations. This method allows the simulation of many types of chemical reactions and has been proved to be very effective in the study of dynamical aspects of a great number of carbon-based structures, including CNTs and graphene-related systems [19, 20, 29-31].

The simulations were carried out with temperatures ranging from 10 up to 500 K. Several thermostats were also tested and in this temperature range the main obtained results are temperature independent. For the unzipping (fracture and/or crack propagation) and stress analysis, the temperature of the system was set at \sim 10 K and controlled by a Langevin thermostat imposing a canonical ensemble with constant number of atoms, temperature and volume (*NVT* ensemble).

The use of low temperature in these cases allows us to filter thermal fluctuations and also to obtain a more precise analysis of stress profiles. Typical simulation times were in the range of 10–20 ps. The determination of the stress values was carried out by calculating the force per atom at each step of the simulations and then obtaining the stress tensor. Since we are interested in the CNT fracturing processes, we subtracted the hydrostatic components of the tensor, obtaining the deviatoric stress and then computed one of its invariants and obtained the so-called von Mises stress [32] or equivalent stress. This quantity describes the distortion stress state of the structure and plays an important role in the understanding of fracturing processes (see SM for more detailed information available at stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia).

The unzipping phenomenon is indeed an extremely complex and not yet completely known process. A tour de force computational approach trying to include a huge number of variables that could be important makes it impracticable from the theoretical/computational point of view. Also, and more importantly, the experimental information on some fundamental aspects is not available. From previous simulations and experimental works in the literature the generated internal stress has been identified as the key ingredient to produce good quality nanoribbons. In fact, the mechanical stress may have different origin depending on the kind of experimental approach (chemically or physically induced, an overview of different approaches is included in SM available at stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia). Pulling the clamped atoms is a convenient way to mimic this mechanical stress in a controllable way and using it we can realistically address some important characteristics of the process, such as, whether the chirality is important in defining the cracking propagation and/or rupture patterns. While these approaches do not directly describe exactly all the experimental conditions, by isolating different aspects of a complex we are able to obtain valuable information and insights into the main aspects of the unzipping processes. Recent works on graphene-like nanostructures [19] using similar approaches have produced realistic results when compared with available experimental data, thus validating this kind of modeling.

3. Results

In figures 2 and 3 we present representative snapshots of the unzipping processes and the corresponding von Mises stress profiles, respectively.

As we can see from figure 2 and from the corresponding video (fracture.avi in SM available at stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia), the fracture/unzipping patterns are quite distinct for the armchair, zigzag and chiral tubes. These results show that tube chirality plays an important role in how the unzipping (crack propagation) occurs and also on the resulting fractured structures. For armchair tubes, the crack propagation has a linear character and exposes mainly zigzag edges (figures 2(a)–(c)). In general and under similar conditions (tube length and diameter, applied external forces,

etc), the unzipping of zigzag tubes occurs faster than for the cases of armchair and chiral ones.

For the zigzag tubes the obtained fractured tubes exhibit zigzag as well as small armchair edge regions and no influence of the chirality of the inner tube in the cracking pattern has been observed (see video (comparison.avi) in the supplementary materials available at stacks.iop.org/Nano/ 23/465702/mmedia). Also, the fracture line is, in general, along a tilted direction in relation to the nanotube axis (figures 2(d)–(f)). For the chiral tubes the unzipped structures exhibit mainly armchair edges but some small zigzag edge regions are also present (figures 2(g)–(i)). Similar chirality effects were observed for the cases in the presence of multiple defects (see video (comparison.avi) in SM available at stacks. iop.org/Nano/23/465702/mmedia).

Another interesting result from the simulations was the observation of the formation of linear atomic chains (LACs) during the unzipping processes. LACs were frequently observed during the unzipping of zigzag and chiral nanotubes, but less often in the case of armchair ones. LAC structures were experimentally observed in the fracture of carbon-based materials [33].

A better understanding of how the unzipping processes can be obtained analyzing how the stress accumulates and is released as the fracture cracks propagate (see figure 3 and corresponding video (vonmises.avi) in SM available at stacks. iop.org/Nano/23/465702/mmedia). In figure 3 we present von Mises stress profiles for the corresponding structures presented in figure 2. As we can see from figure 3, the stress profile distribution is strongly chirality dependent. When we compare the stress distribution during the process of pulling the clamped atoms (red region in figure 1), the zigzag tubes present higher concentration of distortion stress than the others and the structure cracks earlier (see figure 4 and corresponding videos (arm_stress.avi, chiral_stress.avi and zigzag_stress.avi) in the SM available at stacks.iop.org/Nano/ 23/465702/mmedia). It is followed by the chiral and later by the armchair tubes, respectively. These results help us to understand the temporal ordering of tube unzipping as well as why, in some cases, we have a more defined fracture line (see figures 2 and 3). Although there are only a few experimental papers related to CNT unzipping, in special MWCNT ones, our fracture patterns are consistent with the available experimental data. In particular, we highlight the experimental studies of Dai and co-workers [16] which reported a plasma etching method for unzipping CNTs to form graphene nanoribbons. In this case their AFM images show that the GNRs converted from MWCNTs have smooth edges and well-defined structures, which is very similar to what we have observed in our simulations. These results are also corroborated by TEM/STM images obtained by Kosynkin et al [17] and HRTEM images from Morelos-Gomez et al [21] which reported the observation of straight cuts and well-defined edges. In some cases the resulting experimental GNRs have almost perfect zigzag and armchair edges.

Another important and fundamental question regarding the CNT unzipping processes is why, in general, the fracture/unzipping occurs through well-defined paths. This



Figure 2. Representative snapshots from the molecular dynamics simulations of the unzipping process for CNTs with different chiralities (a), (d) and (g) represent the unzipping initial stages, while (b), (e) and (h) are intermediate stages and (c), (f) and (i) are the advanced stages of unzipping for armchair, zigzag and chiral CNTs respectively. See text for discussions.

results in structures that do not exhibit cuts at many different locations. In other words the defective regions, chemically or physically generated, where the unzipping processes start occur simultaneously and at many different positions in the tube. We could expect that, in principle, each one of these regions would originate a crack propagating line and, consequently, many and different unzipping paths could occur. However, this is not experimentally observed. In general only a few and clear cut lines are observed in unzipped CNTs [16, 17, 22].

In order to try to explain these features we considered the case of five CNT layers with defective regions randomly distributed (see figure 5(a)). All the atoms are set free to move and we carried out molecular dynamics simulations (NVE ensemble at T = 300 K) with no applied external forces. In figures 5(b) and (c) we present representative snapshots of the processes at intermediate and final stages, respectively (see also the corresponding video (crest.avi) in SM available at stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia). As we can see from figure 5, as the system evolves in time, because of the existence of many defective regions a 'crest' (partially unzipped CNT regions presenting high curvature) is formed along the longitudinal CNT axis. The 'crest' formation is the result of the competition of the van der Waals energy interactions (trying to maximize the surface contacts) and the elastic deformations caused by the defective regions. The more extensive the defective regions become, the more well defined the 'crest' will be.



Figure 3. Equivalent stress (von Mises) profile distribution for the representative snapshots from the molecular dynamics simulations for the corresponding cases presented in figure 2. (a)–(c)—Armchair MWCNT. (d)–(f)—Zigzag MWCNT. (g)–(i)—Chiral MWCNT. The color scale goes from blue (low stress) through white (moderate stress) to red (high stress) see text for discussions.

From figure 5 and the corresponding video (crest.avi) in SM (available at stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia) we can see that when two or more defective regions are present the 'crest' runs along the path joining them. In the case of several sparsely distributed defective areas (when one single 'crest' can no longer connect them), once one 'crest' is formed it suppresses the formation of other ones. These results suggest that only one resulting 'crest' can be formed as the result of the equilibrium between elastic deformations and van der Waals forces. Another important observation is that the 'crests' are much more likely to be formed parallel to the CNT longitudinal axis.

These 'crest' results are very important because they can help to explain the existence of a few and well defined clear cuts. It is well known that high curvatures increase the chemical reactivity of carbon atoms [34]. In this sense, the 'crest' forms a unique and well-defined path with high curvature and, consequently, high reactivity. As long as there is a wide tube region with substantially higher reactivity than the neighboring areas, we can safely assume that the chemical agents (oxygen atoms, for instance) used to trigger the unzipping process, will preferentially bond to this region. Thus, this creates a differentiated chemical path to the CNT unzipping, resulting in unzipped CNTs with well smoothed edges. These processes are better illustrated in the videos (crest.avi and oxygen.avi) in the SM (available at stacks.jop.org/Nano/23/465702/mmedia). In the oxygen.avi 4

Chiral

Armchair Zigzag





Figure 4. Comparison of mean distortional stress (von Mises stress) for different chirality tubes. Stress units are in atm \times vol, vol being the atomic volume in accordance with the LAMMPS's approach.

video (available at stacks.iop.org/Nano/23/465702/mmedia) the simulation shows the chemical etching created by oxygen atoms, what is consistent with mechanisms proposed by other authors [22].

In order to test the reliability of these results, simulations were repeated with MWCNTs of different lengths, diameters and number of tubes. We also used another well known and tested force field (CHARMM) [35] and the results were quite similar.

4. Summary and conclusions

We investigated, using fully atomistic reactive molecular dynamics simulations, the process of carbon nanotube unzipping under induced stress. Our results show that the obtained CNT unzipped structures are strongly chirality dependent. For instance, for armchair tubes, the crack propagation basically follows the direction of the tube axis while for the zigzag tubes it occurs along a tilted path and chiral tubes present a mixed behavior. In this context armchair CNTs can produce GNRs with well-defined zigzag edges, while zigzag and chiral tubes produce GNRs with more defective edges. We also showed that the presence of structural defects can create partially unzipped CNT regions with high curvature (what we named 'crests'). These 'crests' result in regions with locally higher chemical reactivity than the neighboring areas. These regions of enhanced reactivity favor the fracture propagation to occur along well-defined directions, making it easier for the fracture to propagate parallel to the tube longitudinal axis. This results in the formation of well defined and linear cut lines, as experimentally observed. The obtained fracture patterns are in good agreement with the available experimental data and can explain why only a few and well-defined cuts are so frequently observed experimentally, instead of multiple ones, which we would expect if the line cracks originated simultaneously at many different CNT regions.



Figure 5. Representative snapshots for the 'crest' formation. (a)–(c) represent initial, intermediate and final stages respectively.

Acknowledgments

This work was supported by the Brazilian agencies CNPq, CAPES and FAPESP. We would like to thank Professor B I Yakobson and Dr V I Artyukhov for helpful discussions regarding fracture mechanisms of carbon-based materials. R P B dos Santos also acknowledges support from UNESP.

References

- Neto A H C, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S and Geim A K 2009 The electronic properties of graphene *Rev. Mod. Phys.* 81 109
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V and Firsov A A 2004 Electric field effect in atomically thin carbon films *Science* 306 666

- [3] Withers F, Bointon T H, Dubois M, Russo S and Craciun M F 2011 Nanopatterning of fluorinated graphene by electron beam irradiation *Nano Lett.* 11 3912–6
- [4] Flores M Z S, Autreto P A S, Legoas S B and Galvao D S 2009 Graphene to graphane: a theoretical study *Nanotechnology* 20 465704
- [5] Cheng S H, Zou K, Okino F, Gutierrez H R, Gupta A, Shen N, Eklund P C, Sofo J O and Zhu J 2010 Reversible fluorination of graphene: evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor *Phys. Rev. B* 81 205435
- [6] Sofo J O, Chaudhari A S and Barber G D 2007 Graphane: a two-dimensional hydrocarbon Phys. Rev. B 75 153401
- [7] Ryu S, Han M Y, Maultzsch J, Heinz T F, Kim P, Steigerwald M L and Brus L E 2008 Reversible basal plane hydrogenation of graphene *Nano Lett.* 8 4597–602
- [8] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M G, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I and Geim A K 2009 Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane Science 323 610
- [9] Nair R R et al 2010 Fluorographene: a two-dimensional counterpart of teflon Small 6 2877–84
- [10] Robinson J T et al 2010 Properties of fluorinated graphene films Nano Lett. 10 3001–5
- [11] Leenaerts O, Peelaers H, Hernández-Nieves A D, Partoens B and Peeters F M 2010 First-principles investigation of graphene fluoride and graphane *Phys. Rev.* B 82 195436
- [12] Nakada K, Fujita M, Dresselhaus G and Dresselhaus M S 1996 Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence *Phys. Rev.* B 54 17954
- [13] Li X, Wang X, Zhang L, Lee S and Dai H 2008 Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors *Science* **319** 1229
- [14] Han M Y, Özyilmaz B, Zhang Y and Kim P 2007 Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons *Phys. Rev. Lett.* 98 206805
- [15] Campos-Delgado J, Romo-Herrera J M, Jia X, Cullen D A, Muramatsu H, Kim Y A, Hayashi T, Ren Z, Smith D J and Okuno Y 2008 Bulk production of a new form of sp² carbon: crystalline graphene nanoribbons *Nano Lett.* 8 2773–8
- [16] Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G and Dai H 2009 Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes *Nature* 458 877–80
- [17] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, Lomeda J R, Dimiev A, Price B K and Tour J M 2009 Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons *Nature* 458 872–6
- [18] Fogden S, Howard C A, Heenan R K, Skipper N T and Shaffer M S P 2012 Scalable method for the reductive dissolution, purification, and separation of single-walled carbon nanotubes ACS Nano 6 54–62

- [19] Kim K, Artyukhov V I, Regan W, Liu Y, Crommie M F, Yakobson B I and Zettl A 2012 Ripping graphene: preferred directions *Nano Lett.* 12 293–7
- [20] Tang C, Guo W and Chen C 2011 Structural and mechanical properties of partially unzipped carbon nanotubes *Phys. Rev.* B 83 075410
- [21] Morelos-Gomez A *et al* 2012 Clean nanotube unzipping by abrupt thermal expansion of molecular nitrogen: graphene nanoribbons with atomically smooth edges ACS Nano <u>6</u> 2261–72
- [22] Li J L, Kudin K N, McAllister M J, Prud'homme R K, Aksay I A and Car R 2006 Oxygen-driven unzipping of graphitic materials *Phys. Rev. Lett.* 96 176101
- [23] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F and Goddard W A III 2001 Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons J. Phys. Chem. A 105 9396–409
- [24] Plimpton S 2005 Lammps User's Manual Sandia National Laboratory
- [25] Plimpton S 1995 Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics J. Comput. Phys. 117 1–19
- [26] Chenoweth K, Van Duin A C T and Goddard W A III 2008 Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation J. Phys. Chem. A 112 1040–53
- [27] Allinger N L, Yuh Y H and Lii J H 1989 Molecular mechanics—the mm3 force-field for hydrocarbons. 1 J. Am. Chem. Soc. 111 8551–66
- [28] van Duin A C T and Damste J S S 2003 Computational chemical investigation into isorenieratene cyclisation Org. Geochem. 34 515–26
- [29] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal Y J, Chhowalla M and Shenoy V B 2010 Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide *Nature Chem.* 2 581–7
- [30] Mueller J E, Van Duin A C T and Goddard W A III 2010 Development and validation of reaxff reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel J. Phys. Chem. C 114 4939–49
- [31] Han S S, Kang J K, Lee H M, van Duin A C T and Goddard W A 2005 The theoretical study on interaction of hydrogen with single-walled boron nitride nanotubes. i. the reactive force field reaxff(hbn) development *J. Chem. Phys.* 123 114703
- [32] Zang A and Stephansson O 2009 Stress Field of the Earth's Crust (Berlin: Springer)
- [33] Jin C, Lan H, Peng L, Suenaga K and Iijima S 2009 Deriving carbon atomic chains from graphene *Phys. Rev. Lett.* 102 205501
- [34] Wang X 2010 Deformation guided unzipping of nanotubes: a first-principles study *Phys. Lett.* A 374 4894–8
- [35] Brooks B R, Bruccoleri R E, Olafson B D, Swaminathan S and Karplus M 1983 Charmm: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations J. Comput. Chem. 4 187–217

PCCP

Physical Chemistry Chemical Physics

www.rsc.org/pccp

Volume 15 | Number 44 | 28 November 2013 | Pages 19075–19520



ISSN 1463-9076

PAPER Paupitz *et al.* Dynamical aspects of the unzipping of multiwalled boron nitride nanotubes

1463-9076(2013)15:44;1-1

PCCP

PAPER

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2013, **15**, 19147

RSCPublishing

Dynamical aspects of the unzipping of multiwalled boron nitride nanotubes[†]

E. Perim,^a P. A. S. Autreto,^a R. Paupitz^{*b} and D. S. Galvao^a

Boron nitride nanoribbons (BNNRs) exhibit very interesting magnetic properties, which could be very useful in the development of spintronic based devices. One possible route to obtain BNNRs is through the unzipping of boron nitride nanotubes (BNNTs), which have been already experimentally realized. In this work, different aspects of the unzipping process of BNNTs were investigated through fully atomistic molecular dynamics simulations using a classical reactive force field (ReaxFF). We investigated multiwalled BNNTs of different diameters and chiralities. Our results show that chirality plays a very important role in the unzipping process, as well as the interlayer coupling. These combined aspects significantly change the fracturing patterns and several other features of the unzipping processes in comparison to the ones observed for carbon nanotubes. Also, similar to carbon nanotubes, defective BNNTs can create regions of very high curvature which can act as a path to the unzipping process.

Received 27th June 2013, Accepted 7th August 2013 DOI: 10.1039/c3cp52701h

www.rsc.org/pccp

1 Introduction

With the advent of graphene¹ and the revolution in materials science it created, there is renewed interest in other twodimensional structures.^{2–6} Among these structures, one of the most important is hexagonal boron nitride (hBN).^{7,8} However, the synthesis of BN structures is in general difficult, and only recently BN monolayers have been obtained.^{9–14}

hBN (also known as *white graphite*) is considered the inorganic analogue of graphite.⁷ These structures are isoelectronic and share the same hexagonal honeycomb lattice. Indeed, there are corresponding BN structures to carbon-based graphene, fullerenes and nanotubes. Even the BN equivalent to carbon nanoscrolls, which was theoretically predicted,¹⁵ has been recently experimentally realized.^{16,17}

Another important family of structures directly related to graphene and BN monolayers are the so-called nanoribbons (molecular fragments with a large aspect ratio). Carbon nanoribbons (CNRs) present interesting electronic properties.¹⁸ Similarly, BN nanoribbons (BNNRs) are predicted to also present interesting electronic properties,^{19,20} in particular, magnetic ones to be exploited in the development of spintronic devices.^{20–25}

The unzipping of carbon nanotubes is one of the most promising ways of producing CNRs. Different chemical and physical

13506-900, Rio Claro, SP, Brazil. E-mail: paupitz@rc.unesp.br; Tel: +55-19-35269156 † Electronic supplementary information (ESI) available: Videos showing the unzipping process and stress distributions. See DOI: 10.1039/c3cp52701h methods have been successfully used to achieve this.^{18,26,27} In principle, the same approaches could be used to produce BNNRs from the unzipping of BN nanotubes (BNNTs). However, due to experimental difficulties, there are only a few studies reporting the BNNR production.^{12,28} In one experiment,¹² plasma etching was used to produce the unzipping of BNNTs, yielding good quality BNNRs, while in the other,²⁸ BNNTs were intercalated with potassium leading to the fracturing (unzipping) process, which also resulted in good quality BNNRs. However, some of the dynamical aspects of these processes are not yet fully understood.

2 Methodology

In order to gain further insights into the dynamics of the BNNT unzipping, we have carried out fully atomistic molecular dynamics simulations using the reactive force field ReaxFF,²⁹ as implemented in the LAMMPS package.³⁰

ReaxFF is parametrized using DFT calculations and employs a bond length–bond order relationship, allowing the simulation of chemical reactions. The system energy is divided into partial energy contributions, which include bonded and non-bonded terms²⁹

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{coulomb}},$$
(1)

where the energy terms are defined as bond energy (E_{bond}) , over-coordination (E_{over}) , under-coordination (E_{under}) , valence energy (E_{val}) , energy penalty for handling atoms with two double bonds (E_{pen}) , torsion energy (E_{tors}) , conjugated bond

^a Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

^b Departamento de Física, IGCE, Universidade Estadual Paulista, UNESP,

energies (E_{conj}), van der Waals energy ($E_{vdWaals}$) and Coulomb energy ($E_{coulomb}$). In order to obtain the reactivity during the simulations, all bond orders are calculated, and charge effects are taken into account using the electronegativity equalization method (EEM) approach.^{31,32} This is a powerful tool that makes it possible to carry out simulations of large systems, over long periods of time, describing the formation and breaking of chemical bonds.

3 Results

We have considered double-walled BNNTs of different chiralities (armchair, zigzag and chiral ones). The inner tube was kept fixed in order to mimic a rigid many layers core. In our simulations, the chirality of inner tubes showed no significant influence on the cracking patterns. Then, structural defects were created on the outer tube and this tube was subjected to an externally applied mechanical strain. This strain was generated by pulling a lateral band of atoms at a constant velocity of 10^{-3} Å fs⁻¹, until a structural failure, characterized by an abrubt local stress decrease (as the chemical bonds return to their equilibrium length), occurred (see Fig. 1). This mechanical failure is characterized by an abrupt decrease of the local stress values, as evidenced by the bond-length values returning to their equilibrium (non-stressed) values. We have also calculated the per atom von Mises stress.³³ The von Mises stress values provide a good estimate of the level of structural distortions of the system, which is very helpful in the analysis of fracture processes. This approach has been successfully used before in the analysis of the processes of CNT unzipping.³⁴

In Fig. 2 we present the fracture patterns for the different tube chiralities. As we can see from this figure, the fracture patterns are significantly chirality dependent. Armchair BNNTs fracture parallel to their longitudinal axis, exposing extremely smooth zigzag edges. Once a fracture line is created it does not change direction during the whole unzipping process. These results suggest that armchair BNNTs might be very good candidates for producing high quality zigzag BN nanoribbons with well defined and smooth edges.

Chiral BNNTs on the other hand, tend to exhibit mostly zigzag edges. The fracture line changes directions erratically



Fig. 1 Scheme of the atomistic model used in the molecular dynamics simulations. Defective external tube atoms are free to move. Inner tube atoms are held fixed. Lateral bands represent "clamped" atoms which are moved along the directions indicated by the arrows at constant velocity. See text for discussions.



Fig. 2 Representative snapshots from the molecular dynamics simulations of the unzipping process for BNNTs with different chiralities. (a), (b) and (c) represent the unzipping initial stages, while (d), (e) and (f) are intermediate stages and (g), (h) and (i) are the advanced stages of unzipping for armchair, chiral and zigzag BNNTs, respectively. See text for discussions.

during the unzipping process, in general not following the tube longitudinal axis direction. The generated exposed edges are neither armchair nor zigzag ones.

For the investigated cases of zigzag tubes the fractures occur even before the induced strain can propagate to the defective areas. Complete ruptures occur on both sides of the tubes, near the region of the band of pulled atoms. These results indicate that zigzag BNNTs exhibit an extremely limited capability of withstanding strain, and redistributing the mechanical stress. Also, the exposed edges are quite irregular, but with a predominance of armchair ones. These fracture pattern chirality dependences can be better evidenced in videos in the ESI.[†]

Our results suggest that armchair BNNTs are excellent candidates for producing high quality, smooth edged BN nanoribbons, but chiral and zigzag ones are not. However, the stress distributions (see Fig. 3 and 4) are surprisingly uniform for all tube chiralities. It should be stressed that the BNNT unzipping patterns are quite different to the ones presented by CNTs.³⁴

These features can be understood by considering the fact that Boron nitride interlayer interactions are expected to play an important role in the mechanical properties of multi-walled BNNTs and nanosheets.^{35–37} The B–N interactions cause a strong mechanical coupling between adjacent layers whose effect is two-fold: first, it increases the difficulty of adjacent layers to slip against each other, increasing the material stiffness; second, it avoids the fast redistribution of stress through the structure. This is exhibited more often in zigzag tubes, in which case most of the created strain cannot reach the defective region before the tube starts to crack. This strong mechanical coupling causes stress levels on the tubes to be typically one order of magnitude higher than those observed in the unzipping of CNTs.³⁴



Fig. 3 Stress profile distribution for representative snapshots from the molecular dynamics simulations for the corresponding cases presented in Fig. 2. Results for armchair BNNTs: (a), (d) and (g). Chiral BNNT: (b), (e) and (h). Zigzag BNNTs: (c), (f) and (i). See text for discussions.



Fig. 4 Comparison of mean distortional stress (von Mises Stress) for different chirality tubes. Stress units are in atm \times vol, vol being the atomic volume in accordance with LAMMPS protocols.³⁰

We have also investigated the effects of the presence of extensive defects on the tube morphology (see Fig. 5). These simulations involve a large number of atoms (about 50 000 atoms), all of them free to move and in the absence of externally applied forces. The simulations were carried out at T = 300 K.

Similarly to what was observed in CNTs,³⁴ those defects create regions of high curvature and, consequently, of high chemical reactivity. When many of these defects are present (and close enough together), a deformed region connecting these defects is formed. When the defects are too far apart, only one high curvature area is formed (see Fig. 5). These results show that we will always have the formation of only one highly curved region on the BNNTs. As the curvature of these regions increases, the chemical reactivity is also significantly increased and, at the same time, a change in the character of BN bonds occurs in



Fig. 5 Representative snapshots of defective tubes. (a) Initial configuration.(b) Final configuration, with the crest formed. See text for discussions.

these regions, going from sp^2 to sp^3 hybridized states. As a consequence, a 'crest' region is formed, which works as a well-defined path to the bond-breaking unzipping processes. This might explain why only a few cutting lines are frequently experimentally observed in unzipped carbon and BN tubes. As the chemical and/or physical processes can generate multiple and simultaneously formed deffective areas, we could expect that each one of the areas could generate an unzipping path, but this is not observed. The 'crest' effect can explain this.

4 Summary and conclusions

We have investigated, through reactive fully atomistic molecular dynamics simulations, the unzipping processes of boron nitride nanotubes (BNNTs) under mechanical stress. We have considered tubes of different diameters and chiralities. Our results showed that the chirality is of fundamental importance in defining the fracture patterns and the resulting topology of the formed unzipped structures. Only unzipped armchair BNNTs showed the formation of well defined zigzag BN nanoribbons. The BNNT unzipping patterns are quite different from the ones reported for CNTs under the same conditions.^{34,38} This can be explained by the pronounced differences between adjacent tube coupling for the carbon and BN tubes.³⁷ We have also observed the formation of 'crest' (regions of high curvature) structures that might explain why only a few cut lines are observed for unzipped BNNTs.

Acknowledgements

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP. The authors thank the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant #2013/08293-7. RP also acknowledges FAPESP Grant #2011/17253-3.

References

- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, *Science*, 2004, **306**, 666–669.
- 2 J. Li, C. Cao and H. Zhu, Nanotechnology, 2007, 18, 115605.

- 3 D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov,
 P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov,
 M. I. Katsnelson, A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Science*, 2009, 323, 610–613.
- 4 R. H. Baughman, H. Eckhardt and M. Kertesz, J. Chem. Phys., 1987, 87, 6687–6699.
- 5 P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 155501.
- 6 C. Y. He, L. Z. Sun, C. X. Zhang, X. Y. Peng, K. W. Zhang and J. X. Zhong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 10967–10971.
- 7 Y. K. E. Yap, *B–C–N Nanotubes and Related Nanostructures*, Heidelberg, Springer, 2009.
- 8 Y. Xie, H. T. Yu, H. X. Zhang and H. G. Fu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 4391–4397.
- 9 C. Jin, F. Lin, K. Suenaga and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102, 195505.
- 10 J. C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek and U. Kaiser, *Nano Lett.*, 2009, 9, 2683–2689.
- 11 L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson and P. M. Ajayan, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 3209–3215.
- 12 H. Zeng, C. Zhi, Z. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, Y. Bando and D. Golberg, *Nano Lett.*, 2010, 10, 5049–5055.
- 13 X. Wang, C. Zhi, L. Li, H. Zeng, C. Li, M. Mitome, D. Golberg and Y. Bando, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4072–4076.
- 14 C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, H. Kuwahara and D. Golberg, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2889–2893.
- 15 E. Perim and D. S. Galvao, *Nanotechnology*, 2009, 20, 335702.
- 16 X. Chen, R. A. Boulos, J. F. Dobson and C. L. Raston, *Nanoscale*, 2013, 5, 498–502.
- 17 X. Li, X. Hao, M. Zhao, Y. Wu, J. Yang, Y. Tian and G. Qian, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 2200–2204.
- 18 L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov and H. Dai, *Nature*, 2009, 458, 877–880.
- 19 J. Zeng, K.-Q. Chen and C. Q. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 8032–8037.
- 20 S. Tang and Z. Cao, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 2313–2320.

- 21 L. Lai, J. Lu, L. Wang, G. Luo, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao and W. N. Mei, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 2273–2276.
- 22 F. Zheng, G. Zhou, Z. Liu, J. Wu, W. Duan, B. Gu and S. B. Zhang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, 78, 205415–205419.
- 23 C.-H. Park and S. G. Louie, Nano Lett., 2008, 8, 2200-2203.
- 24 V. Barone and J. E. Peralta, Nano Lett., 2008, 8, 2210-2214.
- 25 W. Chen, Y. Li, G. Yu, C.-Z. Li, S. B. Zhang, Z. Zhou and Z. Chen, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 1699–1705.
- 26 D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price and J. M. Tour, *Nature*, 2009, 458, 872–876.
- 27 J. L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay and R. Car, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 176101.
- 28 K. J. Erickson, A. L. Gibb, A. Sinitskii, M. Rousseas, N. Alem, J. M. Tour and A. K. Zettl, *Nano Lett.*, 2011, 11, 3221–3226.
- 29 A. C. T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A, 2001, 105, 9396–9409.
- 30 S. Plimpton, J. Comput. Phys., 1995, 117, 1-19.
- 31 W. J. Mortier, S. K. Ghosh and S. Shankar, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 4315–4320.
- 32 G. O. A. Janssens, B. G. Baekelandt, H. Toufar, W. J. Mortier and R. A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 3251–3258.
- 33 A. Zang and O. Stephansson, *Stress field of the Earth's crust*, New York, Springer, 2010.
- 34 R. P. B. dos Santos, E. Perim, P. A. S. Autreto, G. Brunetto and D. S. Galvao, *Nanotechnology*, 2012, 23, 465702.
- J. Garel, I. Leven, C. Zhi, K. S. Nagapriya, R. Popovitz-Biro,
 D. Golberg, Y. Bando, O. Hod and E. Joselevich, *Nano Lett.*,
 2012, 12, 6347–6352.
- 36 D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. Tang and C. Zhi, ACS Nano, 2010, 4, 2979–2993.
- 37 N. Marom, J. Bernstein, J. Garel, A. Tkatchenko,
 E. Joselevich, L. Kronik and O. Hod, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105, 046801.
- 38 H. Zhang, M. Zhao, T. He, X. Zhang, Z. Wang, Z. Xi, S. Yan, X. Liu, Y. Xia and L. Mei, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 13674–13680.

3.2 Produzindo Nanoscrolls a Partir de Nanoribbons

Havendo acesso a nanoribbons de qualidade, é possível utilizar-se o método desenvolvido por Xie *et al.* [6] com eficiência. Entretanto, este é um método desenvolvido exclusivamente para a produção de nanoscrolls de carbono. Em um trabalho recente, Zhang *et al.* [7] propuseram um método puramente mecânico em que nanotubos de carbono são utilizados para iniciar o enrolamento de nanoribbons via interações de van der Waals. Este seria um método atraente pelo fato de não envolver reações químicas, ser espontâneo e haver a possibilidade de estendê-lo para outros materiais além do grafeno. No entanto, notamos que este é um método fortemente dependente das condições iniciais, como o posicionamento do nanotubo e seu diâmetro, o que tornariam sua eficiência muito baixa. Assim, nós analisamos o método, demonstrando que esta sensibilidade excessiva aos parâmetros iniciais pode ser virtualmente eliminada a partir de uma simples alteração no substrato e que o método pode, de fato, ser aplicado à produção de nanoscrolls de outros materiais, como nitreto de boro. À data de publicação dos nossos resultados [137], que seguem anexos, este era o primeiro métodos, foi realizada pouco depois [58, 59].

Para o estudo deste problema adotamos o Universal Force Field (UFF) [114] conforme implementado no pacote Accelrys Materials Studio. O UFF é um campo de força clássico, não reativo, que já foi utilizado anteriormente em estudos de nanoscrolls [38, 57]. Uma vez que neste problema não há quebra ou formação de ligações químicas e que o UFF apresenta descrições bastante satisfatórias para as forças de van der Waals e para os termos angulares, ele configura uma ótima escolha para o tratamento do problema.

O sistema construído inicialmente constituia uma reprodução do utilizado por Zhang *et al.* [7], no qual um nanoribbon de carbono era depositado sobre um substrato de óxido de silício cristalino e então um nanotubo de carbono era depositado sobre o nanoribbon. Em nossos testes utilizamos nanotubos de diversos diâmetros (de aproximadamente 10Å a aproximadamente 50Å) e substratos de diferentes orientações cristalográficas, além de substratos de oxído de silício amorfo. Em todos os casos tivemos dificuldades para observar o enrolamento do nanoribbon, que ocorria apenas para alguns posicionamentos muito específicos do nanotubo (aliados a diâmetros ideais dos tubos). Isso ocorria pelo fato de a interação entre nanoribbon e tubo não ser forte o bastante para vencer a interação entre nanoribbon e substrato. Como a forma mais simples de diminuir a interação entre um nanoribbon e uma superfície é diminuir a área de contato, optamos, então, por construir um extenso buraco no substrato (ver artigo anexo para esquema da montagem) e depositar o nanoribbon sobre ele. Esta é uma montagem semelhante à já construída em laboratório por Bunch *et al.* [165].

Utilizando a montagem proposta, mostramos que o perfil de energia do sistema é sensivelmente alterado, permitindo que nanoscrolls sejam formados a partir de tubos com diversos valores de

diâmetros. Além disso, o posicionamento inicial dos nanotubos, tanto em sua posição longitudinal quanto em sua orientação angular relativa ao nanoribbon, não mais passa a ser uma restrição à formação dos nanoribbons. Por último, mostramos que o mesmo método poderia ser aplicado utilizando nanoribbons de BN (e possivelmente de outros materiais lamelares), dando origem a novos tipos de nanoscrolls.



Controlled route to the fabrication of carbon and boron nitride nanoscrolls: A molecular dynamics investigation

Eric Perim,¹ Ricardo Paupitz,^{2,a)} and Douglas S. Galvão¹

¹Instituto de Física "Gleb Wataghin," Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, C.P. 6165, 13083-970 Campinas, São Paulo, Brazil

²Departamento de Física, IGCE, Univ Estadual Paulista, UNESP, 13506-900 Rio Claro, SP, Brazil

(Received 14 November 2012; accepted 15 January 2013; published online 6 February 2013)

Carbon nanoscrolls (graphene layers rolled up into papyrus-like tubular structures) are nanostructures with unique and interesting characteristics that could be exploited to build several new nanodevices. However, an efficient and controlled synthesis of these structures was not achieved yet, making its large scale production a challenge to materials scientists. Also, the formation process and detailed mechanisms that occur during its synthesis are not completely known. In this work, using fully atomistic molecular dynamics simulations, we discuss a possible route to nanoscrolls made from graphene layers deposited over silicon oxide substrates containing chambers/pits. The scrolling mechanism is triggered by carbon nanotubes deposited on the layers. The process is completely general and can be used to produce scrolls from other lamellar materials, like boron nitride, for instance. © 2013 American Institute of Physics. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4790304]

I. INTRODUCTION

Carbon nanoscrolls (CNSs) are structures which have been known for many decades,¹ but unlike their closely related structures, the carbon nanotubes (CNTs),² they have not been as widely studied, despite exhibiting unique and interesting properties. These interesting properties arise from the peculiar topology of CNSs. While CNTs can be viewed as graphene sheets rolled up in a way that its ends meet, forming a cylinder, CNSs can be similarly viewed as rolled up graphene sheets that do not form cylinders, but papyruslike tubular structures. This is better illustrated in Figure 1. The scrolled topology creates flexible diameter structures and present much larger solvent accessible surface than CNTs, since the surface of inner layers can be readily accessed. These unique properties can be exploited to create new potential applications, such as, hydrogen storage³ and mechanical actuation.4

In spite of these quite appealing properties, there are only few CNS experimental studies. This can be explained, in part, by the difficulties related to its controlled and large scale synthesis. Recently, due to significant advances on the low temperature synthesis techniques of these carbon nano-structures,^{5,6} there is a renewed CNSs interest^{7–11} and some alternative and promising new synthesis routes have been proposed.^{12–15}

In principle, using the new approaches, it should be also possible to generate scrolls from other similar lamellar structures, such as boron nitride crystals. Hexagonal BN (hBN) presents the same honeycomb morphology as graphite, with very close bond length values, being known also as the inorganic graphite (or white graphite). Graphene and hBN share many structural and mechanical properties, while presenting a completely different electronic behavior, graphene being a semi-metal and hBN a wide bandgap insulator. Because of these structural and mechanical similarities, boron nitride nanoscrolls (BNNSs) have been theoretically predicted,¹⁶ but they have not been obtained yet in laboratory. As nano-tubes and closed cage (fullerene-like) structures have been made out of BN,^{17,18} we can expect that BNNS synthesis can be also feasible.

Recently, Zhang and Li¹³ reported an investigation on a promising method for synthesizing CNSs, modeled via classical molecular dynamics. In this method, a graphene sheet is deposited over a SiO₂ substrate and the scrolling process is triggered by a CNT, in a setup illustrated in Figure 2. Due to the attractive interaction between CNT and graphene sheet, the later can overcome the adhesion to the substrate and then start scrolling. It was shown that this method worked, yielding CNSs, but was very sensitive to the CNT diameter, only working for certain diameter tubes. Despite such limitations, this route could possibly offer good control over the scroll dimensions and easily produces single layered nanoscrolls.

In this work, we further investigate this process, trying to devise new protocols to improve its efficiency and to overcome some of its limitations on tube diameter. We also address how the same principles can be used to produce single layered BNNSs. Similar to Zhang and Li¹³ approach, we have carried out our study using classical molecular dynamics simulations, as discussed in detail in Sec. II.

II. METHODOLOGY

Our system consisted of rectangular pieces of either graphene or boron nitride membranes deposited over a SiO₂ substrate and a carbon nanotube which was responsible for triggering the scrolling process, as seen on Figure 2. The graphene (BN) strips had dimensions of 210.5 Å \times 24.4 Å and the tube had a length of 48 Å with different diameters (from 13.5 Å to 38.0 Å).

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: paupitz@rc.unesp.br.



FIG. 1. Lateral and top views of (a) nanotubes and (b) nanoscrolls.

All simulations were carried out using classical molecular dynamics with the universal force field¹⁹ (UFF), as implemented on the Accelrys MATERIALS STUDIO software.²⁰ This force field has been successfully used to study both carbon⁸ and boron nitride¹⁶ nanoscrolls before. Bond stretching, angle bending, dihedral torsion, and impropers accounted for the bonded interactions, while the non-bonded van de Waals interactions between substrate, sheet, and tube were described by Lennard-Jones potentials

$$E_{LJ} = D_{IJ} \left[\left(\frac{r_{IJ}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{IJ}}{r} \right)^6 \right], \tag{1}$$

where \mathbf{r} is the interatomic distance, \mathbf{D}_{ij} the well depth, and \mathbf{r}_{ij} is the distance at which the potential reaches its minimum.

The substrate atoms were fixed at all times. Carbon, boron, and nitrogen atoms were assumed neutral and on sp^2 hybridization. Geometry optimizations were carried with MATERIALS STUDIO'S *smart* algorithm,²⁰ which is a cascade of



FIG. 2. Carbon nanotube over a graphene membrane deposited on a SiO_2 substrate.



FIG. 3. CNT assisted scrolling of graphene.

the steepest descent, ABNR (adjusted basis set Newton-Raphson), and quasi-Newton methods with tolerance in energy of 2.0×10^{-5} kcal/mol, in force of 0.001 kcalm/mol/Å, and in displacement of 1.0×10^{-5} Å. The dynamics were carried under the NVT, or canonical, ensemble in which the number of particles (N) and the volume (V) of the system are held fixed, while the system has also a well-defined temperature (T). The fixed temperature of 50 K was controlled using a Nosé thermostat and the integration time step was 1 fs.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The principle by which the proposed method is supposed to work is very simple. When a CNT is deposited over a piece of graphene (or BN) membrane, the van der Waals interactions lead the sheet to deform itself in order to maximize the contact area and thus the CNT cylindrical morphology leads to the rolling of the sheet, as illustrated in Figure 3. The process is very efficient when in vacuum since there is no resistance against the elastic forces, but in a more realistic environment, there will be the interaction between



FIG. 4. Energy maps for the (a) graphene and (b) hBN.



FIG. 5. Our proposed setup. The arrow indicates the direction in which we moved the CNT to compute the energy maps.

the sheet and the substrate which must be overcome. Thus, for the membrane to start curling the van der Waals attractive forces between it and the tube must become larger than the sum of its internal elastic forces and its van der Waals attraction to the substrate. The results reported by Zhang and Li¹³ showed it is indeed possible to overcome this attraction and then obtain a nanoscroll. However, our calculations strongly suggest this is a method of very low efficiency. In such a setup, not only the diameter of the CNT is of crucial importance,¹³ but we noticed that the initial position of the tube is also of great relevance. By moving the tube (in the sheet longitudinal direction) by distances as small as 0.5 Å, we can go from a situation in which a scroll is formed to one in which there is no formed scroll, which would render the method very inefficient.

In order to understand the origin of this significant dependence on small changes in the initial conditions for the scroll formation, we mapped the energy system configuration along the longitudinal direction of the sheet. The maps were generated moving the CNT from one end to the other of the sheet and computing the system energy at each point. In Figure 4, we can see that there are various minima along the sheet length. What we observed is that for this method to yield a nanoscroll, two conditions must be satisfied: first the CNT must be initially positioned over a minimum position and second this minimum must be located close enough to the sheet edge. If one of these conditions is not satisfied, the decrease in energy due to the interaction between the membrane and the CNT will no longer be enough to overcome the substrate attraction and then the sheet will not be rolled up. Similar results were obtained for BN sheets (see Figure 4(b)).

Since these requirements pose serious limitations to the yield of self-formed scrolls, we devised an alternative approach. Instead of using a planar substrate configuration, we decided to try to use substrates containing chambers/pits on them, as shown in Figure 5. The length of this pit was of 180 Å in our case. With this new configuration, the overall attraction between the sheet and the substrate would be reduced. It should be stressed that this kind of experimental setup, chambers/pits on silicon oxide substrates with graphene membranes deposited on them, has been already experimentally realized by many different groups.²¹ Thus, the proposed experimental setup is within our present day technology.

In Figure 6^{22} we present some representative snapshots from the molecular dynamics simulations using this new



FIG. 6. Representative snapshots from the molecular dynamics simulations showing the scroll formation: (a) CNS and (b) BNNS.

FIG. 7. Representative snapshots from the molecular dynamics simulations showing the BNNS formation triggered by (a) (10,10) CNT and (b) (28,28) CNT.



FIG. 8. Representative snapshots from the molecular dynamics simulations showing the BNNSs formation starting from different initial conditions.

setup. Our results show that, using this approach, the scroll (for both, CNSs and BNNSs) formation yield significantly improved. From our simulations, we were able to obtain nanoscrolls by starting the process with nanotubes of a wide range of diameters, as shown in Figure 7,²² and from many different initial positions, as shown in Figure 8.²² In this setup, the tube diameter and the geometrical initial conditions are no longer limitations for the scroll formation, in contrast to the proposed setup by Zhang and Li.¹³

In order to understand this significant increase in the nanoscroll formation efficiency, we mapped again the energy along the sheet and, as can be seen in Figure 9, the modified substrate completely changes the energy profile. Very deep minima can be seen on the edges of sheets and there is also a very wide and shallow minimum at the center. This renders



FIG. 9. Energy maps for the (a) graphene and (b) BN with our proposed setup.

the small oscillations on the local energy completely irrelevant, making it possible to obtain nanoscrolls for a wide range of different initial conditions and making the process much more efficient.

Since this is a very simple setup in which we do not even need to have control over the CNT diameter or its fine placement position on the substrate, it appears to be a promising way to produce nanoscrolls. The nanoscroll dimensions can be tuned by the dimensions of the used membrane and, most importantly, this method is not only capable of yielding CNSs but is also the first proposed method for the production of single layer BNNSs. The BNNSs synthesis would represent a great advance on the field of boron nitride nanostructures, since it remains one of the few inorganic carbon equivalents that have not been realized yet.

IV. CONCLUSIONS

In this work, we discussed a previously proposed method for producing carbon nanoscrolls and the origins of its limitations in terms of carbon nanotube diameter and its precise placement on the substrate. Based on that, we proposed an alternative setup (using substrates containing chambers/pits). This new setup proved to be more robust method and capable of overcoming some of the previous setup limitations, yielding nanoscrolls for a wide range of tube diameters and for several initial positions of the CNT used. Another important result is that, using the proposed method, it may be possible to produce not only CNSs but also other single layer scrolls from lamellar materials, like boron nitride.

After the submission of this manuscript, the first successful synthesis route to boron nitride nanoscrolls has been reported.²³

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank Brazilian agencies Fundunesp, Fapesp, and CNPQ for financial support.

¹R. Bacon, J. Appl. Phys. **31**, 283 (1960).

- ²S. Ijima, Nature **354**, 56 (1991).
- ³V. R. Coluci, S. F. Braga, R. H. Baughman, and D. S. Galvao, Phys. Rev. B **75**, 125404 (2007).

⁴X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao, Appl. Phys. Lett. **96**, 053115 (2010).

⁵M. L. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Kaner, Science **299**, 1361 (2003).

⁶H. Shioyama and T. Akita, Carbon 41, 179 (2003).

- ⁸S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvao, and R. H. Baughman, Nano Lett. 4, 881 (2004).
- ⁹H. Pan, Y. Feng, and J. Lin, Phys. Rev. B 72, 085415 (2005).
- ¹⁰R. Rurali, V. R. Coluci, and D. S. Galvao, Phys. Rev. B 74, 085414 (2006).
- ¹¹V. M. Savoskin, V. N. Mochalin, A. P. Yaroshenki, N. I. Lazareva, T. E. Konstantinova, I. V. Barsukov, and I. O. Prokofiev, Carbon 45, 2797 (2007).
- ¹²X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, and K. Jiang, Nano Lett. 9, 2565 (2009).
- ¹³Z. Zhang and T. Li, Appl. Phys. Lett. **97**, 081909 (2010).
- ¹⁴L. Chu, Q. Xue, T. Zhang, and C. Ling, J. Phys. Chem. C **115**, 15217 (2011).
 ¹⁵X. Chen, L. Li, X. Sun, H. G. Kia, and H. Peng, Nanotechnology **23**, 055603 (2012).

- ¹⁶E. Perim and D. S. Galvão, Nanotechnology **20**, 335702 (2009).
- ¹⁷A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 49, 5081 (1994).
- ¹⁸X. Blasé, A. Rubio, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Europhys. Lett. 28, 335 (1994).
- ¹⁹A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. Skiff, J. Am. Chem. Soc. **114**, 10024 (1992).
- ²⁰MATERIALS STUDIO is a suite of simulation programs available from Accelrys. Accelrys, Inc. 10188 Telesis Court, Suite 100, San Diego, CA, 9212, USA, http://www.accelrys.com.
- ²¹J. S. Bunch *et al.*, Nano Lett. **8**, 2458 (2008).
- ²²See supplementary material at http://dx.doi.org/10.1063/1.4790304 for corresponding videos of Figs. 6–8, where these processes can be better visualized.
- ²³X. Chen, R. A. Boulos, J. F. Dobson, and C. L. Raston, Nanoscale 5, 498 (2013).

3.3 Nanoscrolls de Nitreto de Carbono

A morfologia apresentada por nanoscrolls e o seu mecanismo simples de estabilidade, equilibrando forças elásticas e de van der Waals, nos sugere a possibilidade de formá-los a partir de diversos materiais lamelares. Além de carbono, é possível produzir-se nanoscrolls de diversos outros materiais, como óxido de nióbio [47], niobato de potássio [48] e óxido de vanádio [49], dentre outros [50,166]. Trabalhos recentes [58,59] confirmaram nossa previsão anterior sobre a existência de nanoscrolls de nitreto de boro [57], o que nos leva a crer na futura descoberta de diversos novos tipos de nanoscroll.

Em função de sua biocompatibilidade e de suas propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas [167, 168], estruturas de nitreto de carbono têm sido foco de interesse há décadas. Com a recente síntese de estruturas bidimensionais, semelhantes ao grafeno, de nitreto de carbono [169], surge a questão natural se seria possível utilizá-las para gerar uma nova família de nanoscrolls. No trabalho abaixo investigamos esta possibilidade, mostrando que é possível formar-se nanoscrolls de nitreto de carbono com diferentes estequiometrias, analisando suas propriedades dinâmicas e evidenciando a possibilidade de utilização do método apresentado na seção anterior para sua síntese. Com isso esperamos estimular a busca por mais uma família de nanoestruturas com propriedades possivelmente únicas.

Novamente, adotamos o UFF para estes estudos. Como no estudo anterior, as forças mais importantes neste problema são as de van der Waals e as forças elásticas decorrentes da curvatura da folha, que são bem descritas por este campo de força. Além disso, ele já foi utilizado com sucesso anteriormente em estudos semelhantes [38, 57].

Foram estudados nanoscrolls gerados a partir de três tipos de estruturas bidimensionais diferentes, as três formadas por átomos de carbono e de nitrogênio. Estes três tipos de nanoestruturas já foram sintetizados [169] e são morfologicamente semelhantes ao grafeno, mas apresentando poros. Os nanoscrolls foram gerados a partir de camadas únicas de cada estrutura, enrolando-as em torno de um eixo bem definido com uma separação constante entre as camadas do nanoscroll, consituindo uma espiral arquimediana. Definimos dois tipos de scrolls, os tipo α que eram enrolados simultaneamente a partir de seus dois extremos e os tipo β que eram enrolados a partir de um dos extremos, mantendo o outro plano (ver artigo anexa para esquema explicativo). Alterando o ângulo do eixo de enrolamento éramos capazes de atribuir aos nanoscrolls quiralidades análogas às encontradas em nanotubos.

Nossos resultados mostram que os três tipos de nanoscrolls são estáveis. Essa estabilidade é atingida para uma região de valores de diâmetro interno próximos a 20Å. Nessa região, o ganho energético devido à curvatura da estrutura que era inicialmente plana é compensado pela atração de van der Waals entre camadas superpostas do nanoscroll. Naturalmente, as interações de van der

Waals começam a se tornar relevantes a partir do momento em que há superposição de camadas do nanoscroll, e se tornam dominantes quando a área de contato é suficientemente grande. Para diâmetros extremamente pequenos a distorção da folha volta a ser o efeito dominante e a energia diverge. Assim, temos um vale de estabilidade bem definido cuja profundidade depende das dimensões da folha utilizada. Como as folhas utilizadas são porosas, a área de contato entre camadas superpostas é menor do que para estruturas equivalentes de grafeno ou de BN, assim, notamos que a estabilidade dos nanoscrolls de nitreto de carbono é menor.

Ao contrário do observado para nanoscrolls de nitreto de boro [57], não há diferença notável entre a estabilidade de nanoscrolls produzidos com ângulos de enrolamento $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$. No entanto, com relação à dinâmica de enrolamento, estruturas do tipo α são energeticamente favorecidas, em concordância com o observado para nanoscrolls de carbono e de BN [38,57].

Finalizando, mostramos que o método proposto no trabalho anterior [137] pode ser utilizado, também, para gerar nanoscrolls a partir de nanoribbons de nitreto de carbono.

Novel Nanoscroll Structures from Carbon Nitride Layers

E. Perim^[a] and D. S. Galvao^{[b]*}

Nanoscrolls (papyrus-like nanostructures) are very attractive structures for a variety of applications, due to their tunable diameter values and large accessible surface area. They have been successfully synthesized from different materials. In this work we have investigated, through fully atomistic molecular dynamics

Introduction

Nanoscrolls consist of sheets rolled up in a papyrus-like way, as show in Figure . These are very interesting nanostructures since their open ends provide great radial flexibility and large solvent accessible surface area^{1,2}, unlike their structurally-related nanotubes. This topological condition makes nanoscroll very promising structures for a large variety of applications, such as, nano-electrical³ and mechanical actuators^{4,5} and hydrogen storage^{6,7,8}. Another important aspect of nanoscrolls is that they can, in principle, be made of different layered materials, like carbon⁹, boron nitride (BN)¹⁰, niobium oxide¹¹, potassium niobate¹² and others.



Figure 1 - Lateral and top views of: (a) Carbon

Nanotubes and; (b) Carbon Nanoscrolls.

simulations, the dynamics of scroll formation for a series of graphene –like carbon nitride (CN) two-dimensional systems: g-CN, triazinebased g-C₃N₄, and heptazine-based g-C₃N₄. Our results show that stable nanoscrolls can be formed for all of these structures. Possible synthetic routes to produce these nanostructures are also addressed.

Despite carbon whiskers being first reported by Bacon in 1960¹³, reliable carbon nanoscrolls (CNNSs) synthesis methods only came out decades later^{14,15,16,17}, while BN nanoscrolls (BNNSs) were even more recently successfully produced^{18,19}, a few years after their theoretical prediction¹⁰. These facts are suggestive that there are still many possible nanoscroll structures waiting to be discovered.

Carbon nitride (CN) structures have been attracting great attention since their prediction as superhard materials²⁰, leading to many theoretical^{21,22,23} and experimental^{24,25,26,27} studies. Recently, graphene-like carbon nitride (g-CN) structures have been synthesized²⁸ with distinct stoichiometries and morphologies (see Figure 2). CN structures, beyond their superhardness, present other interesting properties, such as low density, biocompatibility and interesting electrical and optical properties²⁹. By combining these unique CN characteristics with

D. S. Galvao Appplied Physics Department State University of Campinas Campinas-SP 13083-959, Brazil E-mail: galvao@ifi.unicamp.br

Supporting information for this article is available on the WWW under http://www.chemphyschem.org or from the author.

[[]a] E. Perim Appplied Physics Department State University of Campinas Campinas-SP 13083-959, Brazil

the structural properties inherent to nanoscrolls new nanostructures with very attractive mechanical and electronic properties could be formed. One of the objectives of the present work is to address some of these aspects. In this work we have investigated, through fully atomistic molecular dynamics (MD) simulations (see Experimental Section for details), the stability and the structural and dynamical properties of hypothetical carbon nitride nanoscrolls (CNNSs) formed from rolling up graphene-like layers of the structures shown in Figure 2:

- Carbon nitride layers (g-CN).

- Triazine-based g- C_3N_4 (tr- $C_3N_4) layers (henceforward called triazine).$

- Heptazine-based g- C_3N_4 (hp- $C_3N_4)$ layers (henceforward called heptazine).

Structurally, nanoscrolls are defined by their parent sheet dimensions (L and W) and scrolling angle (θ) (see Figure 3). They can be formed in two different types: alfa-type, when the sheet is scrolled from both ends, and; beta-type, when the sheet is scrolled from one end, the other remaining planar, as schematically shown in Figure 3. It has been shown^{9,10} that for a critical rolling diameter the scrolled structure becomes stable. The general process of producing nanoscrolls consists of rolling up planar (or quasi-planar) structures into papyrus-like configurations (Figure 3). The competing forces involved are the elastic deformations and the van der Waals. Depending on some parameters, the scroll can even be more stable than their planar parent structures. Also, beyond a critical point the scrolling process is self-sustained and the resulting scrolled structures oscillate radially near their maximum stability diameter.



Figure 2 - Different graphene-like carbon nitride layer structures: a) g-CN ; b) triazine-based g-C₃N₄ ; c) heptazine-based g-C₃N₄.

With relation to their synthesis, many different experimental techniques have been used^{14,15,16} and, recently, some theoretical works have proposed new possible synthetic routes to produce nanoscrolls, such as, inducing the scrolling process to start from direct contact with nanotubes^{30,31,32}.





Results and Discussion

CNNSs can become stable structures through interplay between van der Waals and elastic forces, as previously observed on carbon⁹ and boron nitride¹⁰ scrolls. As a plane sheet is bent from its initial state, energy system increased due to elastic deformations. This process needs to be energy assisted (sonication, for instance), or the sheet would return to its planar (or quasi-planar) conformation. However, if the bending continues up to a point where the sheet ends start to overlap, the van der Waals forces oppose the elastic ones, increasing the structural stability by decreasing the total system energy. Depending on the elasticity of the membrane and the inner diameter value, after the starting of the overlap process, the scrolling process can be selfsustained and a stable scroll can be formed.

In order to investigate the stability and dynamics of formation of these structures, we define a quantity ΔE as the total energy minus the energy of the planar configuration, divided by the number of atoms. The relation between ΔE and the scroll diameter is presented in Figure 4.

In Figure 4(a) we present ΔE as a function of internal scroll diameter values, for CNSs and g-CN nanoscrolls with the same

W and L dimensions (as defined in Figure 3). While the global behavior is quite similar, the stability depth well is quite deeper in the case of CNSs. This can be understood by the fact that, since g-CN sheets are largely porous, unlike graphene, the smaller contact area decreases the interlayer interactions.

In Figure 4(b) ΔE as a function of the internal scroll diameter values is displayed separately for its van der Waals terms and for the bonded terms. The corresponding configurations for some energy values are also displayed in the Figure.

It can be seen from this Figure that as soon as overlap starts to occur, the van der Waals energy sharply decreases, thus compensating the increase in the elastic energy up to the point at which the inner diameter becomes too small and elastic forces once again dominate the global behavior. This region at which the van der Waals forces are dominating defines the stability valley for a nanoscroll. In Figures 4(c) and 4(d) we present the corresponding results for the triazine and heptazine nanoscrolls, respectively. Their global behaviors are quite similar and can be explained by the same arguments. The larger W dimension can explain the deeper stability valley present in Figure 4(d).



Figure 4 - ΔE as a function of the internal diameter values for the different scrolls. a) Comparison between carbon and g-CN nanoscrolls, for structures with W~L~100Å. b) ΔE for van der Waals and bonded terms for g-CN nanoscrolls, with a scroll of W~L~100Å. c) Results for triazine nanoscrolls with W~L~105Å. d)

Results for heptazine nanoscrolls with W~ 170Å and L~107Å. All cases for θ =0°.

For a fixed scrolling angle of θ =0°, the W dimension defines the number of layers of the scrolled structure, while the L dimension defines its length. The influence of scroll dimensions on its stability can be better understood analyzing the curves in Figures 5 and 6. By fixing one dimension and varying the other with a fixed internal diameter (of ~20Å), we can isolate the contribution of each scroll dimension. In Figure 5 we can see that larger W means greater stability, i.e., a deeper stability valley, as seen on Figure 4(d). As W increases, more layers are added to the scroll, thus resulting in stronger interlayer interactions and, consequently, higher stability. On the other hand, the L dimension values have almost no effect on the energy stability, except for extremely small values, as shown in Figure . This means that scroll length does not significantly affect their stability.



Figure 5 - ΔE as a function of W values. Results for: (a) g-CN; (b) triazine, and; (c) heptazine nanoscrolls. For all cases $\theta=0^{\circ}$.



Figure 6 - ΔE as a function of L values. Results for: (a) g-CN; (b) triazine, and; (c) heptazine nanoscrolls. For all cases $\theta=0^{\circ}$.

Different scrolling angles θ can lead to distinct structures in an analogy to nanotubes chiral angles. In order to understand the role of this angle in the structure dynamical properties, we carried out molecular dynamics simulations for alfa-type g-CN nanoscrolls rolled up with three different scrolling angles, $\theta=0^{\circ}$, θ =90° and θ =45° and inner diameter value near the stability one. ΔE as a function of time evolution for each case is shown in Figure (see Supplementary Information for videos). A very similar behavior between $\theta=0^{\circ}$ and $\theta=90^{\circ}$ structures is noticeable, and they ultimately oscillate around similar ∆E values, indicating no significant influence of the initial θ angle on the final stability, differently from what was reported for BNNSs¹⁰. For θ=45°, ΔE takes longer to decrease, as the scroll has to undergo significant structural changes to maximize contact area, ultimately converging to either a θ =0° or a θ =90° scroll (see Supplementary Information). For comparison purposes in Figure 7 it is also presented the ΔE time evolution for a beta-type θ =0° g-CN scroll (see Supplementary Information for the dynamics video). Since the beta-type scroll starts with a planar region, it is necessary first to dissipate this elastic tension before the scrolling process can start. This is illustrated by the fact that the ΔE for bonded terms rapidly decreases, while the ΔE for van der Waals terms is still significantly greater, since it takes longer for significant layer overlapping to occur. Thus, it shows that rolling up a sheet from both ends simultaneously (alfa-type) is easier then rolling from one end while the other is kept plane (beta-type). The armchair,

zigzag and chiral labels refer to edge-type sheet terminations

(see Figure 3) that originate the scrolls.



Figure 7 - ΔE as a function of the time of simulation: (a) total energy; (b) ΔE bonded values, and; (c) ΔE van der Waals values. Results for alfa-type armchair, zigzag and chiral (with θ =45°) and beta-type armchair g-CN nanoscrolls, respectively.

Lastly, inspired by recently proposed synthesis methods for carbon and boron nitride nanoscrolls in which CNTs are used to initiate sheet scrolling^{30,31,32}, we have also analyzed the dynamics of g-CN, triazine and heptazine sheets in contact with CNTs. As expected, the tubes induced the start of the scrolling processes of the sheets and they spontaneously formed nanoscrolls. In Figure 8 we show representative screenshots of this process for a g-CN sheet. In the Supplementary Material there are videos showing the dynamics for all three cases. In Figure 9 the Δ E time evolution is displayed for the g-CN case. A sharp decrease in all terms is observed as the structure evolves. These results show that the use of a CNT as an inducer for scrolling is quite effective. These results indicate that this process can be a possible route for the production of these novel nanoscrolls, as carbon nitride planar sheets have already been successfully produced²⁸.



Figure 8 – Representative snapshots of g-CN nanoscroll formation initiated by contact with a CNT.



Figure 9 - Time evolution of: (a) total ΔE ; (b) ΔE bonded terms, and; (c) ΔE van der Waals terms. Results for a g-CN sheet scrolling up induced by a CNT.

Conclusion

In this work we have investigated, through fully atomistic molecular dynamics simulations, the stability and formation dynamics of carbon nitride (CN) scrolled two-dimensional layers. We have investigated graphene-like CN, triazine-based g- C_3N_4 and heptazine-based g- C_3N_4 structures. Our results show that stable nanoscrolls can be formed for all of these structures. We have also demonstrated that carbon nanotubes can be effectively used to induce the start of the scrolling processes. As the CN sheets have been already synthesized, the production of scrolled structures is perfectly feasible with our present-day technology. We hope the present work can stimulate further studies along these lines.

Experimental Section

All calculations were carried out using the Universal Force Field³³ as implemented on the Accelrys Materials Studio Suite³⁴, which has already been used to successfully study nanoscrolls^{9,10}. All atoms were assumed to be neutral with partial double bonds and no charge optimization was carried. Some tests carried with ReaxFF lead to unphysical results (some bent, non- overlapping, sheets being more stable than their plane counterparts). Similar results were observed for UFF with charge equilibration. Dynamics were simulated with a time step of 1fs and a NVT ensemble with temperature controlled at 50K by a Nosé-Hover thermostat. Scrolls were generated by rolling up two dimensional sheets into truncated Archimedean-type spirals.

Considering that the C-N bond could be highly

polarizable^{35,36} and we are using no charge equilibration in our calculations, we have also carried out benchmark calculations on beta-C3N4 crystals and the results were contrasted again the ab initio ones reported in ref. 37. We compared the lattice parameters a and c, and three different C-N bond lengths. The ab initio/classical values, in angstroms, were respectively 5.41/5.51, 2.40/2.49, 1.46/1.47, 1.46/1.49 and 1.45/1.48, the deviation being only of 2%, 4%, 1%, 2% and 2% respectively, thus indicating the adequacy of this approach to describing carbon nitride structures.

- [8] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, G. E. Froudakis, *Nano Lett* 2007, *7*, 1893.
 [9] S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvao, R. H. Baughman, *Nano Lett*. 2004, *4*, 881.
- [10] E. Perim, D. S. Galvao, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 335702.
- [11] K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6770.

[12] R. Ma, Y. Kobayashi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk, J. Mater. Chem. 2008, 18, 5982.

- [13] R. Bacon, J. Appl. Phys. 1960, 31, 283.
- [14] H. Shioyama, T. Akita, Carbon 2003, 41, 179.
- [15] L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Kaner, Science 2003, 299, 1361.
- [16] X. Xie et al., Nano Lett. 2009, 9, 2565.
- [17] M. Calvaresi, M. Quintana, P. Rudolf, F. Zerbetto, M. Prato, *ChemPhysChem* 2013, 14, 3447.
- [18] X. Li, X. Hao, M. Zhao, Y. Wu, J. Yang, Y. Tian, G. Qian, Adv. Mater. 2013, 25, 2200.
- [19] X. Chen, R. A. Boulos, J. F. Dobson, C. L. Raston, *Nanoscale* **2013**, *5*, 498.
- [20] A. Y. Liu, M. L. Cohen, Science 1989, 245, 841.
- [21] S. D. Mo, L. Ouyang, W. Y. Ching, I. Tanaka, Y. Koyama, R. Riedel, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 5046.
- [22] A. Y. Liu, M. L. Cohen, Phys. Rev. B 1990, 41, 10727.
- [23] D. M. Teter, R. J. Hemley, *Science* **1996**, *271*, 53.
- [24] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber, *Science* **1993**, *261*, 334.
- [25] Q. Guo, Q. Yang, C. Yi, L. Zhu, Y. Xie, Carbon 2005, 43, 1386.
- [26] J. L. Zimmerman, R. Williams, V. N. Khabashesku, J. L. Margrave, Nano Lett. 2001, 1, 731.
- [27] M. Groenewolt, M. Antonietti, Adv. Mater. 2005, 17, 1789.
- [28] J. Li, C. Cao, H. Zhu, Nanotechnology 2007, 18, 115605.
- [29] M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, J. G. Archuleta, E. L. Roemer, Angew. Chem. Int. Edn. 2005, 44, 737.
- [30] D. Xia, Q. Xue, J. Xie, H. Chen, C. Lv, F. Besembacher, M. Dong, *Small* 2010, *6*, 2010.
- [31] E. Perim, R. Paupitz, D. S. Galvao, J. Appl. Phys. 2013, 113, 054306.
- [32] Z. Zhang, T. Li, Appl. Phys. Lett. 2010, 97, 081909.
- [33] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [34] <u>http://www.accelrys.com</u>.
- [35] E. C. Anota, H. H. Cocoletzi, M. Castro, J. Comput. Theor. Nanos. 2013, 10, 2542.
- [36] Y. P. Zhang, Y. S. Gu, X. R. Chang, Z. Z. Tian, D. X. Shi, X. F. Zhang, L. Yuan, *Surf. Coat. Technol.* 2000, *127*, 259.
- [37] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch, Phys. Rev. B 1994, 50, 10362.

Received: ((will be filled in by the editorial staff)) Published online: ((will be filled in by the editorial staff))

Acknowledgements

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq, CAPES and FAPESP. The authors thank the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant #2013/08293-7.

Keywords: Nanostructures · Nanotechnology · Computational chemistry · Molecular dynamics · Graphene

- [1] D. Tomanek, *Physica B* **2002**, *323*, 86-89.
- [2] X. Shi, N. M. Pugno, H. Gao, *J Comput Theor Nanos* **2010**, *7*, 517.
- [3] R. Rurali, V. R. Coluci, D. S. Galvao, Phys. Rev. B. 2006, 74, 085414.
- [4] X. Shi, N. M. Pugno, Y. Cheng, H. Gao, Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 163113.

[6] V. R. Coluci, S. F. Braga, R. H. Baughman, D. S. Galvao, *Phys. Rev. B* 2007, 75, 125404.

[7] S. F. Braga, V. R. Coluci, R. H. Baughman, D. S. Galvao, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 441, 78.

^[5] X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, H. Gao, Appl. Phys. Lett. 2010, 96, 053115.
3.4 Empacotamento de Nanoscrolls Dentro de Tubos

O estudo de sistemas nanométricos constantemente nos surpreende com novos fenômenos e efeitos não observados em macro escala [170–172]. Em um trabalho recente, Romero *et al.* [173] estudaram o comportamento de folhas confinadas dentro de tubos e, utilizando experimentos em escala macro e modelagem por teoria elástica contínua, desenvolveram leis ditas universais e independentes de escala. Entretanto, Zhang *et al.* [174] demonstraram a falha da teoria elástica contínua em descrever o comportamento de membranas de grafeno devido a efeitos eletrônicos e de discreteza, o que nos leva a questionar a suposta universalidade do modelo proposto por Romero *et al.*

No trabalho a seguir [175] nós estudamos o comportamento de monocamadas de grafeno e de nitreto de boro hexagonal confinadas em nanotubos de carbono. Nós mostramos que, conforme o esperado, interações de van der Waals levam a um comportamento distinto do observado em escala macro. Entretanto, tais interações não são as únicas origens de discrepâncias, o que é demonstrado ao escalarmos as interações atrativas e analisarmos a transição para um comportamento próximo, mas ainda notadamente distinto, do observado em macro escala. Um modelo analítico é proposto e ajustado ao problema, fornecendo resultados perfeitamente compatíveis com o trabalho de Zhang *et al.* e confirmando que efeitos de natureza atomística não podem ser desprezados.

Os sistemas estudados foram escolhidos para que houvesse analogia direta com o caso macroscópico. Assim, escolhemos monocamadas de grafeno e de hBN como os equivalentes nanométricos das folhas macroscópicas e nanotubos de carbono como equivalentes dos tubos macroscópicos. Utilizamos dois tipos diferentes de folha para evitar que efeitos particulares a um material afetassem nossas conclusões, tendo optado pelas duas estruturas bidimensionais com que somos mais familiarizados. O nanotubo externo foi mantido fixo para simular o tubo perfeitamente rígido dos cálculos de Romero *et al.* [173], o que também reproduz o comportamento dos canos de PVC utilizados nos experimentos dos mesmos pesquisadores, uma vez que a grande rigidez do tubo o impediria de se deformar sob pressão da folha confinada. Fizemos, também, testes com o tubo externo móvel, que apontaram resultados semelhantes. Dividimos o problema em dois casos, o primeiro em que o comprimento da folha confinada era menor que a circunferência do tubo externo, significando que não haveria contato entre as extremidades opostas da folha, e o segundo em que esse comprimento era maior que a circunferência, gerando superposição de extremidades da folha.

Para os cálculos adotamos, novamente, o UFF. Além das vantagens já mencionadas anteriormente, este campo de força permite o controle simples das interações de van der Waals, o que era necessário em nossos cálculos. Conforme descrito na Metodologia, o UFF descreve as interações de van der Waals a partir de um potencial de Lennard-Jones cuja profundidade de poço é controlada por um parâmetro ε . Escalando esta variável éramos capazes de escalar todas as interações de van der Waals, e, escolhendo valores suficientemente pequenos, éramos capazes de efetivamente eliminar o caráter atrativo dessas forças sem eliminar o seu caráter repulsivo. A grandeza analisada durante nossos estudos foi o ângulo α formado pela extremidade interna da folha e a tangente ao ponto de contato com o tubo. Supostamente, este ângulo deveria apresentar um valor universal de 24.1°.

Nossos primeiros cálculos já apontaram a quebra dessa previsão. Em todos os casos não houve descolamento da folha confinada, que seguiu a curvatura do tubo externo, caracterizando $\alpha = 0^{\circ}$. Estes resultados já eram esperados, uma vez que em escala nanométrica temos forças atrativas de van der Waals que são desprezíveis em macroescala. Assim, apesar de os resultados já apontarem a quebra das previsões, gostaríamos de buscar compreender se haviam outros efeitos envolvidos. Para tal, escalamos as interações de van der Waals ao ponto em que as forças atrativas eram virtualmente inexistentes para simular a transição ao limite macroscópico. Com parâmetro ε , que controla a profundidade do poço do potencial de Lennard-Jones, multiplicado por 10^{-7} obtivemos resultados consideravelmente mais próximos dos esperados em macroescala. O motivo de não termos simplesmente desativado o potencial de Lennard-Jones é que isso eliminaria, também, as componentes repulsivas, que são essenciais para evitar superposição de átomos. Com essa abordagem, obtivemos $\alpha = 28^{\circ}$, um valor próximo do esperado, mas não completamente satisfatório. A fim de compreender melhor os resultados nós decidimos analisar toda a transição entre os dois regimes. Dessa forma, partimos do valor nao escalado de ε e fomos escalando-o por fatores progressivamente maiores. Isso revelou (ver artigo anexo) um comportamento que se aproximava do esperado em macroescala, mas com um valor de α que partia de zero e crescia de forma a convergir a um valor acima do previsto clássicamente. Esse fato apontava para a presença de outros efeitos em nosso sistema.

Buscando inspiração no trabalho de Zhang *et al.*, construímos um modelo fenomenológico a fim de explicar a discrepância com relação ao comportamento previsto. O modelo era constituído por três contribuições, a primeira seria o termo clássico, que levaria ao resultado apresentado por Romero *et al.*, a segunda seria um termo de energia de superfície, que levaria em conta a atração de van der Waals, e o terceiro que seria um termo responsável por considerar a variação da rigidez flexural conforme discutido por Zhang *et al.*. Esta variação seria causada pela discreteza e pela bidimensionalidade efetiva da folha, causando um desacoplamento entre o dobramento e o esticamento da folha. Isso significa que uma folha de grafeno é capaz de ser dobrada sem alterar as suas distâncias de ligação, quebrando a ligação entre rigidez flexural e módulo de Young.

O modelo proposto se mostrou extremamente adequado à descrição do sistema ao longo de toda transição do comportamento com forças atrativas de van der Waals para o comportamento sem as componentes atrativas. Ao ajustarmos a curva, obtemos um desvio de 15% para a rigidez flexural, o que é perfeitamente de acordo com as previsões de Zhang *et al.*. Com isso, mostramos que o comportamento macroscópico é quebrado em nanoescala principal, mas não somente, pelas forças

de van der Waals. A discreteza presente em nanoescala e efetiva bidimensionalidade de folhas de grafeno e de BN inserem outros efeitos que não podem ser desprezados.



EPL, **105** (2014) 56002 doi: 10.1209/0295-5075/105/56002

Violation of the universal behavior of membranes inside cylindrical tubes at nanoscale

E. PERIM¹, A. F. FONSECA¹, N. M. PUGNO^{2,3,4} and D. S. GALVAO¹

¹ Applied Physics Department, State University of Campinas - Campinas-SP, Sao Paulo, Brazil

² Laboratory of Bio-inspired & Graphene Nanomechanics, Department of Civil, Environmental and Mechanical

Engineering, University of Trento - via Mesiano, 77, 38123 Trento, Italy

³ Center for Materials and Microsystems, Fondazione Bruno Kessler - via Sommarive 18, 38123 Povo (Trento), Italy ⁴ School of Engineering & Materials Science, Queen Mary University of London - Mile End Road, London E1 4NS, UK

received 10 December 2013; accepted in final form 22 February 2014 published online 13 March 2014

PACS 62.25.-g – Mechanical properties of nanoscale systems
PACS 62.23.Kn – Nanosheets
PACS 46.25.-y – Static elasticity

Abstract – Recently, it was proposed based on classical elasticity theory and experiments at macroscale, that the conformations of sheets inside cylindrical tubes present a universal behavior. A natural question is whether this behavior still holds at nanoscale. Based on molecular-dynamics simulations and analytical modeling for graphene and boron nitride membranes confined inside carbon nanotubes, we show that the class of universality observed at macroscale is violated at nanoscale. The precise origin of these discrepancies is addressed and proven to be related to both surface and atomistic effects.

Copyright © EPLA, 2014

Systems exhibiting classes of universalities (where the main properties are material and scale independent [1]) are of great interest since it is possible to reliably predict and generalize the properties of a larger number of structures.

With the advent of nanotechnology, many systems exhibiting counterintuitive and unusual behaviors have been reported, such as auxetic buckypapers [2,3], atomic suspended chains [4], and "exotic" metallic structures that can exist only at nanoscale [5]. Thus, much effort has been devoted to adjust macroscopic models in order to understand the nanoscale effects and the origin of these unusual behaviors.

One important example of these approaches is the macroscopic or continuum modeling of the elastic properties of graphene [6] (single-layer graphite). Nevertheless, it was demonstrated [7] that continuum models fail to describe the detailed elastic behavior of single-layer graphene, although they can reliably describe the properties of many-layers systems.

Recently, Romero and co-workers [8] published a detailed work on the morphology of coiled elastic sheets inside cylinders, after here named RWC model. The RWC model is based on classical continuum mechanics and proposes that the observed elastic conformations of the sheets

inside the cylinders should exhibit a universal behavior which would be expressed by the α angle formed between the sheets and the tubes (fig. 1(a)). These α angle values should be the same, independently of the size or types of structure and material. These predictions were validated by a series of experimental tests [8].

However, as the RWC model was derived for macroscale systems, it neglects some aspects, which become very important at nanoscale, for instance, the significant stick-iness generated by the van der Waals (vdW) forces. Another important aspect not considered in the RWC model was the tube topology aspects at atomistic scale (such as tube chirality).

In the light of the more recent work of Zhang and collaborators [7], a natural question is whether this so-called "universal" behavior observed at macroscale would hold at nanoscale. In order to address this important question we have carried out fully atomistic molecular-dynamics (MD) simulations for nanoscale structural models in association with analytical modeling.

As the RWC model investigated folded sheets placed inside a cylindrical tube, we used graphene (G) [9] and boron nitride (BN) [10] membranes and carbon nanotubes (CNTs) [11] as corresponding nanostructures for sheets





Fig. 1: (Color online) (a) The definition of the α angle. (b) and (c): carbon nanoscroll and carbon nanotube structures, respectively. See text for discussions.

and tubes, respectively. The concentrically cylindrical folded (rolled up) G and BN membranes inside the CNTs [12] generate the so-called nanoscrolls [13,14] (fig. 1(b)).

As shown in fig. 1, nanoscrolls are papyrus-like seamlessly wrapped sheets with open ends and can exhibit (depending on the diameter and the materials they are composed of) structural stability higher than their corresponding planar-layered conformations [15], resulting from the attractive vdW forces, which can overcome the elastic ones [16,17]. Carbon [18] and BN [19,20] nanoscrolls (CNSs and BNNSs, respectively) have been already experimentally realized. For these nanostructures the vdW forces are of major importance in defining their structural stability and they cannot be neglected as they (in general) are in macroscopic models. In the present work, our models consisted of either carbon or BN membranes coiled/scrolled inside CNTs. Without lack of generality, all G and BN membranes, as well as the used CNTs were of zigzag type [16]. We have considered scrolls formed from membranes with rectangular dimensions of (from 160 up to 320 Å) by 32 Å which are rolled up as Archimedean spirals around the axis along the direction of their smaller side, with constant layer separation of 3.4 Å and inner diameter approximately of 20 Å [16]. The CNT diameter and length were chosen to be compatible with the scroll dimensions, considering the cases of uncompleted rolling up to many-layers scrolls.

In order to directly contrast our results with the ones from the RWC model (where the tube dimensions do not change), our CNTs were kept frozen in all the simulations.

All MD simulations were carried out using the universal force field (UFF) [21], as implemented in the

Fig. 2: (Color online) Optimized (a) CNS and (b) BNNS inside a CNT with full vdW interactions; (c) CNS and (d) BNNS with scaled down vdW ones. The measured α angles for cases (c) and (d) were both equal to 28°. See text for discussions.

Materials Studio suite [22]. UFF is a well-known and tested force field and includes bond stretch, bond angle bending, inversion, torsions, rotations and vdW terms. The MD simulations were carried out within the NVE (number of atoms, volume and energy constant) ensemble with convergence criteria of 10^{-5} kcal/mol for energy and 5×10^{-3} kcal Å/mol for the maximum force among atoms, respectively. No explicit charges were used and all atoms were assumed as having partial double bonds and sp^2 hybridizations. This approach has been proven to be very effective in the description of mechanical and structural properties of CNTs and scrolls [16,17].

In order to test the "universal" behavior of the RWC model at nanoscale, we analyzed its critical variable prediction: the angle α formed by the sheets with respect to the tube wall (fig. 1(a)). From the RWC model this angle is supposed to have a universal value of 24.1°.

There are many possible configurations for the combination of scrolls and tubes, but we restricted ourselves, due to the lack of space here, to two major cases: I) the one at which the sheet length is larger than the tube circumference so that the sheets are scrolled; and II) the case where the sheets length is smaller than the tube circumference.

We will start discussing the case I). In order to preserve their structural stability, isolated scrolls must have an inner diameter of around 20 Å [16,17]. This scenario is analogous to the one treated by the RWC model for 0.26 < D/L < 0.32, where D is the tube diameter and L the scroll length.

In fig. 2 we present the obtained scroll morphologies for CNSs and BNNSs, respectively. Accordingly to the RWC model, the scrolls should exhibit two detached regions, for both inner and outer scroll layers but, as we can see from fig. 2(a) and (b), this did not occur, either to carbon or BN scrolls, showing that the so-called "universal" behavior



Fig. 3: (Color online) Optimized (a) unformed scrolled CNS and (b) BNNS inside a CNT with full vdW interactions; (c) CNS and (d) BNNS with scaled down vdW ones. The measured α angles for cases (c) and (d) were both equal to 28°. See text for discussions.

predicted by the RWC model is violated at nanoscale, and, consequently, there is no real "universal" behavior for sheets confined inside cylindrical tubes.

For the case II), where we have sheets that are not larger enough to form complete scrolled structures, we found similar results (see fig. 3(a) and (b)). No detachment of the sheets from the tubes was observed and α -angle values were again different from the ones predicted by the RWC model.

There remains to be elucidated the origin of these apparent discrepancies. As mentioned above, one essential aspect of the models at nano- and macroscale is the relative importance of the vdW forces, which were not explicitly taken into account in the RWC model.

In order to test whether the vdW forces would be in the origin of these discrepancies, we modified the terms related to the vdW forces in our molecular force field and reran the MD simulations. We considered different cases, where the vdW interactions were gradually decreased until the limit situations where the vdW forces were mainly of repulsive type. This can be done by changing the parameter values in the force field which control the well depth energy of the Lennard-Jones potential associated with the vdW forces. In our MD simulations these parameters were gradually decreased up to seven orders of magnitude with relation to their standard values. If the vdW forces are the only responsible cause for the α discrepancies, it should be expected that decreasing the vdW forces would make the α values converge to the macroscopic predicted values.

In fig. 4 we present the results for the carbon scrolls; similar results were obtained for the BN ones. As we can see from the figure, scaling down the vdW interactions indeed make the α values become closer to the "universal" value predicted by the RWC model. However, these α



Fig. 4: (Color online) Measured α angle values as a function of the scaled down van der Waals terms. Results obtained for carbon membranes. The Lennard-Jonnes potential well depth $\epsilon(n)$, proportional to the surface energy γ , is scaled as $\epsilon(n) = \epsilon_0/10^n$, where *n* is the scaling factor. See text for discussions.

values vary and, more importantly, they do not converge to the expected macroscopic value. Thus, the vdW contributions alone cannot be associated with the α discrepancies. One possibility is that these discrepancies have a pure atomistic origin, as recently proposed in the literature [7].

In order to test this hypothesis, we have tried a different approach by including a simple modification in the RWC model for the contact angle of the sheets inside the tubes.

We assume that the variation of the α angle with respect to the its macroscopic "universal" value is due to the presence of a pressure variation imposed by the adhesion and a bending stiffness variation due to atomistic effects of a single atomic layer [7].

From the classical elastic solution [23], the pressure at the contact tip is

$$p = \frac{B}{2R^2 \sin \alpha},\tag{1}$$

where B is the bending stiffness and R is the tube radius value.

In the presence of adhesion between a tip and a substrate, an adhesive pressure (p_a) proportional to the surface energy γ (by a factor of c/t, with c a constant and t the thickness of the layer) naturally emerges. Accordingly [24], we predict

$$\frac{p_a}{p} \approx \frac{c}{t} \frac{\gamma R^2}{B}.$$
(2)

Similarly, considering a variation of pressure (p_{AT}) as imposed by a variation of the bending stiffness due to atomistic effects [7], we predict

$$\frac{p_{AT}}{p} \approx -\frac{\Delta B}{B}.$$
(3)

Imposing $p' = p + p_a + p_{AT} = \frac{B}{2R^2 \sin \alpha'}$, where α' is Bihsnam, Replica2 and Knotough as well as by the Euthe nanoscale contact angle, we can derive the following correction:

$$\sin \alpha' = \frac{\sin \alpha}{1 + c\frac{\gamma R^2}{tB} - \frac{\Delta B}{B}}.$$
 (4)

When the system is large and atomistic effects negligible, we have, as expected, $\alpha = \alpha'$, while for a single layer with a fictitiously vanishing surface energy, we have

$$\sin \alpha' = \frac{\sin \alpha}{1 - \frac{\Delta B}{B}}.$$
(5)

Using the data presented in fig. 4 in association with eq. (4), we can obtain another estimation of the correction values of the bending stiffness variation of a singlelayer structure, $\Delta B/B$. Through all these assumptions, our corrected model fits very well the data for the angle α as a function of the scaling factor n, as shown in fig. 4. We then obtain an estimate of a variation of about 15% on the bending stiffness, which is in excellent agreement with the prediction of Zhang and collaborators [7], thus strongly suggesting that atomistic effects of the single (non-continuous) atomic layer structure are responsible for the α discrepancies.

In summary, we have demonstrated that the so-called "universal" behavior for the conformations of sheets confined inside cylindrical tubes [8], is violated at nanoscale. The discrepancies between the macro- and nanoscale models cannot be attributed only to the relative importance of van der Waals forces, since they have also atomistic contributions, as recently predicted by Zhang and collaborators [7].

* * *

This work was supported in part by the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP. The authors thank the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant No. 2013/08293-7. AFF also acknowledges support from FAPESP Grant No. 2012/10106-8. NMP is supported by the European Research Council, Grants

ropean Union, within the Graphene Flagship.

REFERENCES

- [1] MOON K.-W. et al., Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 107203.
- HALL L. J. et al., Science, 320 (2008) 504. [2]
- ENDO M. et al., Nature, 433 (2005) 476. [3]
- [4] RODRIGUES V., SATO F., GALVAO D. S. and UGARTE D., Phys. Rev. Lett., 99 (2007) 255501.
- [5]MACHADO L. D. et al., Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 105502.
- [6]CADELANO E., PALLA P. L., GIORDANO S. and COLOMBO L., Phys. Rev. Lett., 102 (2009) 235502.
- [7]ZHANG D.-B., AKATYEVA E. and DUMITRICA T., Phys. Rev. Lett., 106 (2011) 255503.
- ROMERO V., WITTEN T. A. and CERDA E., Proc. R. Soc. [8] A, 464 (2008) 2847.
- [9] NOVOSELOV K. et al., Science, 306 (2004) 666.
- [10]Song L. et al., Nano Lett., 10 (2010) 3209.
- [11] IIJIMA S., Nature, 354 (1991) 56.
- [12] LAVIN J. G., SUBRAMONEY S., RUOFF R. S., BERBER S. and TOMANEK D., Carbon, 40 (2002) 1123.
- [13]TOMANEK D., Physica B, **323** (2002) 86.
- [14]SHI X., PUGNO N. M. and GAO H., Acta Mech. Solida Sin., 23 (2010) 484.
- [15]SHI X., PUGNO N. M., CHENG Y. and GAO H., Appl. Phys. Lett., 95 (2009) 163113.
- [16] BRAGA S. F. et al., Nano Lett., 4 (2004) 881.
- [17]PERIM E. and GALVAO D. S., Nanotechnology, 20 (2009) 335702.
- [18]VICULIS L. M., MACK J. J. and KANER R. B., Science, 299 (2003) 1361.
- [19] CHEN X., BOULOS R. A., DOBSON J. F. and RASTON C. L., Nanoscale, 5 (2013) 498.
- [20]LI X. et al., Adv. Mater., 25 (2013) 2200.
- [21] RAPPÉ A. K. et al., J. Am. Chem. Soc., 114 (1992) 10024.
- Materials [22]Studio suite from Accelrys, http://accelrys.com.
- LANDAU L. D. and LIFSHITZ E. M., Theory of Elasticity [23](Pergamon Press, New York) 1970.
- [24] PUGNO N. M., J. Mech. Phys. Solids, 58 (2010) 1397.

3.5 Conclusões

Neste capítulo abordamos um conjunto de questões relacionadas a nanoscrolls. Como um dos grandes desafios para a mais larga utilização destas estruturas é a sua síntese eficiente, começamos por abordar questões relacionadas a isso. Já existem métodos de produção de nanoscrolls com alto rendimento, mas estes sofrem de dois grandes problemas, o alto custo e a falta de controle. Nos nossos estudos nos concentramos em analisar a questão do controle. Um possível primeiro passo para sermos capazes de ter controle sobre as dimensões de um nanoscroll seria controlar as dimensões dos nanoribbons utilizados para sua síntese. Um método que promete aliar controle a produção de nanoribbons em larga escala é justamente o unzipping de nanotubos de carbono e de BN. Este foi o método analisado nos dois primeiros trabalhos apresentados [161, 162]. Neles tentamos esclarecer algumas das questões que continuam em aberto sobre a dinâmica destes processos e mostramos a importância da quiralidade do tubo inicial e da presença de defeitos estruturais no resultado obtido.

O método de unzipping se mostra eficiente em produzir nanoribbons em larga escala, entretanto, parece privilegiar a formação de bordas zigzag, tornando mais difícil a observação de bordas armchair de alta qualidade. Com isso, caso nos interessemos, primordialmente, pelas propriedades mecânicas dos nanoscrolls, o método pode ser bastante promissor. Nesse caso, os parâmetros mais importantes seriam as dimensões dos nanorribons utilizados, e não a qualidade de suas bordas. Entretanto, se nos interessarmos pelos efeitos eletrônicos dos nanoscrolls, a qualidade de suas bordas passa a ser crucial. Outro problema deste método seria o alto custo envolvido, uma vez que o processo completo dependeria de três passos distintos. Primeiramente seria preciso produzir os nanotubos, para então causar o unzipping, gerando nanoscrolls, e então, finalmente, transformalos em nanoscrolls. Isso tornaria os nanoscrolls consideravelmente mais caros que os nanotubos, cujo custo já é uma das grandes barreiras à sua mais larga aplicação. Assim, nanoscrolls ficariam relegados a aplicações bastante específicas, em que suas propriedades únicas justifiquem o custo sensivelmente mais alto. No entanto, existem, de fato, possibilidades de aplicações de nanoscrolls nas quais não poderiam ser substituídos por nanotubos ou estruturas semelhantes, como aplicações que dependam de grande flexibilidade radial (atuadores) ou de grande área superficial acessível. Dessa forma, mesmo que com um custo final alto, os nanoscrolls continuariam a ser estruturas promissoras.

Considerando que tenhamos acesso a nanoribbons de qualidade, ainda resta a questão de convertêlos em nanoscrolls. Um método que ofereceria grande controle e a possibilidade de fazer a conversão sem necessidade de processos químicos seria o proposto por Zhang *et al.* [7]. Entretanto, este método se mostrou extremamente sensivel à posição inicial do nanotubo utilizado para disparar o processo. Da forma como foi apresentado, o método exigiria manipulação do tubo com uma precisão da ordem de 0.5Å, o que o tornaria fora do alcance da tecnologia atual. Assim, propusemos no terceiro trabalho apresentado [137] uma alteração teoricamente simples na montagem, a inserção de um buraco no substrato, que já foi mostrada ser possível de ser feita em laboratório [165]. Com essa montagem, que está perfeitamente dentro das capacidades tecnológicas atuais, seríamos capazes de ter grande controle sobre o nanoscroll produzido, além de poder utilizar o mesmo método para a produção de nanoscrolls constituídos por outros materiais. Esse segundo ponto é muito importante, uma vez que apenas muito recentemente surgiram métodos de produção de nanoscrolls de BN [58, 59], e estes métodos apresentam rendimento extremamente baixo (da ordem de, no máximo, 5%), o que o torna muito custosos. Além disso, recentemente novas estruturas lamelares têm recebido grande atenção, como os nitretos de carbono, o disulfeto de molibdênio, o siliceno, o germaneno e o fosforeno, e esses poderiam ser candidatos interessantes para a produção de nanoscrolls. Dessa forma, o método proposto apresentaria grande possibilidade de controle e grande versatilidade em sua aplicação, no que diz respeito ao tipo de matéria prima utilizada.

Apesar de apresentar qualidades atraentes, o método discutido apresenta, também, severas limitações. Primeiramente devemos levar em conta a sua falta de escalabilidade. Seria um processo extremamente complicado efetuar uma série desses processos em paralelo, uma vez que exigem um substrato devidamente preparado, com nanoribbons depositados em posições específicas e nanotubos depositados sobre os nanoribbons. A montagem complexa significa que dificilmente esse seria um processo viável fora do ambiente de um laboratório, o que não elimina a sua validade para estudos localizados. Outro ponto negativo seria a presença do nanotubo no produto final. Através desse processo, o nanoscroll é enrolado em torno do nanotubo, assim, poderia ser necessária a remoção do tubo interno caso seja desejável recuperar a flexibilidade radial do nanoscroll, por exemplo. No entanto, esta poderia ser uma vantagem do processo para aplicações específicas, como, por exemplo, envolver um tubo condutor de carbono por uma camada isolante de BN, produzindo o equivalente a um fio encapado.

A já mencionada possibilidade de produção de nanoscrolls de novos materiais foi a motivação do quarto trabalho apresentado [?]. Nele discutimos a possivel existência de nanoscrolls de nitreto de carbono. Vimos que as monocamadas de nitreto de carbono, já produzidas em laboratório, são capazes de se enrolar e se tornar estáveis na morfologia de scrolls. De forma semelhante à nossa previsão recentemente confirmada acerca da existência de nanoscrolls de BN, acreditamos que seja questão de tempo até que nanoscrolls de nitreto de carbono sejam produzidos em laboratório. Possíveis vantagens dessas estruturas sobre seus análogos de carbono e de BN seriam sua biocompatibilidade, o que abriria possibilidades para aplicações médicas, e a presença de poros. O poros podem ser vantajosos sob dois pontos de vista diferentes, primeiramente por diminuir a densidade do material, possibilitando a produção de dispositivos mais leves e, também, por consituírem regiões favoráveis ao aprisionamento e à passagem seletiva de átomos pequenas moléculas. Nos distanciando do ponto de vista tecnológico e nos concentrando em um exercício mais básico de física, fechamos o capítulo apresentando um trabalho [175] sobre o comportamento de membranas confinadas ao longo da transição de escala macro para nano. Mostramos que, além das forças de van der Waals, a diminuição de escala introduz outros efeitos importantes. Mesmo que insiramos forças atrativas entre superfícies em macroescala, ainda não seremos capazes de reproduzir efetivamente o corpotamento em nanoescala em função dos efeitos de discreteza do sistema. Além disso, em nanoescala existem sistemas efetivamente bidimensionais, com apenas um átomo de espessura, o que invalida completamente o modelo de placas usualmente aplicado em problemas de elasticidade. Desta forma, mostramos que modelos fenomenológicos utilizados para prever e justificar comportamentos em macroescala podem falhar sensivelmente em escalas menores, demandando o desenvolvimento de modelos especificos que levem essas peculiaridades em consideração.

Concluindo, consideramos que os resultados contidos neste capítulo contribuem de maneiras diversas para o conhecimento sobre nanoscrolls. Nos focamos em estudar detalhes da sua produção e a possibilidade de novas estruturas. No entanto, estudos continuam sendo necessários acerca de aplicações tecnológicas destas estruturas. Apesar de vários estudos interessantes já terem sido publicados, há uma clara escassez de aplicações efetivas, demonstradas em laboratório, para essas estruturas. Esperamos que com o surgimento de métodos mais eficientes e baratos de produção, os nanoscrolls ganhem em popularidade e tornem-se mais presentes em dispositivos, nanocompositos e outras aplicações de interesse.

Capítulo 4

Nanoestruturas Porosas Bidimensionais de Nitreto de Boro

4.1 Resumo

Com a usual analogia entre nanoestruturas de carbono e de nitreto de boro e com a recente síntese de camadas de grafeno poroso [79], é natural nos perguntarmos sobre a possível existência de estruturas análogas feitas de nitreto de boro [176]. Características importantes como a transparência na escala visível, a inertidão química e a alta estabilidade térmica apresentadas pelo nitreto de boro hexagonal poderiam ser aliadas à baixa densidade e à presença de largos poros destas estruturas.

Nós estudamos estruturas bidimensionais e porosas de nitreto de boro, análogas ao grafeno poroso [79] e ao carbono bifenileno [177, 178]. É mostrado que ambas estruturas são estáveis e que, via remoção seletiva dos átomos de hidrogênio, é possível observar um conversão espontânea do nitreto de boro poroso para o grafenileno inorgânico. Além disso, é mostrado no trabalho a seguir que, através de substituições por átomos de carbono, é possível alterar sensivelmente o valor do gap eletrônico destas estruturas, transformando-as de isolantes de gap largo em semicondutores de gap estreito.

Para estes estudos utilizamos cálculos de DFT efetuados através do pacote Dmol3 [128] conforme implementado no software Accelrys Materials Studio. Todos elétrons de caroço foram tratados de forma explícita, a fim de evitar a dependência de pseudo-potenciais. Os cálculos foram realizados utilizando funcionais para os termos de troca e correlação gerados através da aproximação do gradiente generalizado (GGA) segundo a forma proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof [124]. Testes foram feitos utilizando funcionais do tipo LDA, apresentando resultados coerentes. As bases numéricas utilizadas apresentavam precisão dupla com polarização de spin. Para os cálculos de dinâmica molecular adotamos um ensemble NVT, utilizando um termostato de momentos gaussianos generalizados (GGM). As estruturas estudadas são folhas bidimensionais de espessura atômica análogas a estruturas já conhecidas de carbono. O chamado BN poroso é análogo direto do grafeno poroso [79], possuindo átomos de boro, nitrogênio e hidrogênio, enquanto que o chamado grafenileno inorgânico é análogo direto do carbono bifenileno [177, 178], apresentando apenas átomos de boro e de nitrogênio. Ambas estruturas apresentam largos poros e, enquanto o BN poroso apresenta apenas anéis hexagonais, o grafenileno inorgânico apresenta anéis hexagonais e tetraédricos (ver artigo anexo para esquemas). os estudos de estabilidade adotamos células unitárias, enquanto que nos estudos de substituição química adotamos células 2x2, a fim de termos maior sensibilidade nas taxas de substituição.

Primeiramente, constatamos a estabilidade de ambas as estruturas a temperatura ambiente. Já existia na literatura um trabalho analisando a estabilidade e a estrutura do BN poroso [176] que apresenta conclusões semelhantes às nossas. Entretanto, não há qualquer comunicação sobre estruturas equivalentes ao grafenileno inorgânico, caracterizando-o como uma nova estrutura. Ao removermos seletivamente os hidrogênios da estrutura do BN poroso e deixá-lo evoluir livremente no tempo, vemos a conversão desta para a estrutura do grafenileno inorgânico. O que indica que a síntese bem sucedida do BN poroso pode ser o suficiente para que também seja gerado o grafenileno inorgânico.

A estrutura eletrônica destas estruturas é bastante semelhante à apresentada pelo hBN. Ambas são isolantes de gap largo, 4.57eV no caso do BN poroso e 4.14eV no caso do grafenileno inorgânico, ligeiramente menores que o valor apresentado pelo hBN. A fim de tentar controlar o gap eletrônico dessas estruturas, estudamos o efeito de substituir pares B-N por pares de carbono. Como o número de configurações possíveis é extremamente alto, é virtualmente impossível analisarmos todas as possibilidades. Assim, estudamos algumas configurações representativas, escolhendo aleatoriamente átomos de boro e de nitrogênio para substituirmos por átomos de carbono. Nestas escolhas, evitamos substituir dois átomo que fossem primeiros vizinhos entre si (evitando ligações C-C, portanto) e sempre substituíamos pares B-N a fim de manter o número de elétrons da estrutura constante.

Estruturalmente, as substituições causaram efeitos pouco pronunciados, alterando de forma suave a morfologia local. Eletronicamente, no entanto, essas substituições causaram alterações muito significativas, levando a grande diminuição no valor do gap eletrônico. A substituição de um único par B-N por um par de carbonos, que representa menos de 5% de substituição, já pode levar a uma redução de mais de 90% no valor do gap eletrônico do BN poroso e de quase 80% do grafenileno inorgânico. Desta forma, é possível transformar as estruturas de isolantes de gap largo em semicondutores de gap estreito. Estudamos substituições de até 4 pares B-N por átomos de carbono, observando diminuições de até 92% no gap do BN poroso e de até 98% no gap do grafenileno inorgânico. Um fato importante de se notar é que a variação do valor do gap não está

diretamente correlacionada com o número de substituições.

Em suma, apresentamos duas estruturas bidimensionais e porosas de nitreto de boro que ainda não foram observadas experimentalmente. Mostramos que ambas são estáveis a temperatura ambiente e que é possível causar a conversão do BN poroso para o grafenileno inorgânico através de remoção seletiva de átomos de hidrogênio. Mostramos, também, que substituições de pares B-N por átomos de carbono permitem causar grandes alterações no valor do gap eletrônico dessas estruturas.

4.2 Artigo Relacionado

Inorganic Graphenylene: A porous two-dimensional material with tunable band gap

Eric Perim1, Ricardo Paupitz*2, Pedro A. S. Autreto1 and Douglas S. Galvao1.

1Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil.

2Departamento de Física, IGCE, Universidade Estadual Paulista, UNESP, 13506-900, Rio Claro, SP, Brazil.

*Corresponding Author: Email: paupitz@rc.unesp.br

ABSTRACT: By means of ab initio calculations we investigate the possibility of existence of a boron nitride (BN) porous two-dimensional nanosheet which is geometrically similar to the carbon allotrope known as biphenylene carbon. The proposed structure, which we called Inorganic Graphenylene (IGP), is formed spontaneously after selective dehydrogenation of the porous Boron Nitride (BN) structure proposed by Ding et al. We study the structural and electronic properties of both porous BN and IGP and it is shown that, by selective substitution of B and N atoms with carbon atoms in these structures, the band gap can be drastically decreased changing their behavior from insulators to semiconductors, thus opening the possibility of band gap engineering for this class of two-dimensional materials.



Keywords: Graphene, hexagonal Boron Nitride, Simulation, Nanotechnology.

Introduction

Carbon based nanostructures have been studied in detail since the discovery of fullerenes¹ and nanotubes² and a new impulse in this trend was given by the recent isolation of graphene³, which gave birth to many new technological possibilities. The low dimensionality of this carbon allotrope, and of several of its derivatives^{4, 5}, provides it with a great number of special physical properties. Most of these applications are based on the outstanding mechanical and electronic properties of graphene which, for instance, presents the highest known Young modulus for any material and exceptional carrier mobility⁶. Despite this, graphene-based electronics is nowadays hindered by the fact that graphene is a zero-gap semiconductor, leading to the pursuit of efficient methods for tuning the band gap value. Many methods have been devised in the quest to control graphene's band gap, including chemical methods like hydrogenation^{7,8,9}, oxidation¹⁰ and/or fluorination^{11,12} or the production of graphene nanoribbons (GNRs)¹³. Although these methods have been partially successful, graphene's electronic properties are highly sensitive to the presence of structural defects, resulting in a strong dependency on controlled synthesis techniques¹⁴. In this context, many other two dimensional structures have come into focus, from inorganic structures such as silicene¹⁵, germanene¹⁶ and hexagonal boron nitride¹⁷ to organic ones such as porous graphene¹⁸ and biphenylene carbon (BPC)¹⁹. Both porous graphene and BPC are considered as promising nanostructures for nanotechnology, since they have the advantage of retaining some of graphene's properties while being naturally non-zero gap structures. Most surprisingly, the BPC had already been predicted more than 40 years ago²⁰. Recent advances have made possible the synthesis of small areas of porous graphene²¹ but the BPC has yet to be synthesized.

Hexagonal boron nitride (hBN) is long known as the inorganic analogue of graphene, presenting the same honeycomb lattice configuration, which can be seen in Figure 1(a), almost identical bond lengths and cell parameters and therefore spawning a wealth of nanostructures equivalent to the carbon ones, from closed cage structures²² and nanotubes²³ to the recently synthesized nanoscrolls^{24,25}. Despite these similarities, the lower symmetry of the hBN lattice and the chemical and physical dissimilarity between B and N elements, lead to very distinct electronic properties on BN nanostructures. With this in mind we carried out a study about the electronic properties and stability of both, the porous BN²⁶ and a possible analogue of BPC, which we call Inorganic Graphenylene (IGP) made of boron and nitrogen atoms, shown in Figure 1(b) and Figure 1(c) respectively. Using ab initio calculations, we show that a selective removal of hydrogen atoms from the porous BN sheet triggers a process of spontaneous conversion of the resulting structure to an IGP sheet, which happens to be stable. Taking into account the great interest that emerged in the past few years on the properties of B-N-C materials²⁷, it is worth the effort to make an investigation about possible physical properties of B-N-C structures with geometry similar to BPC and IGP. For that reason, we included in this study an analysis about the possibility of band structure modifications and band gap engineering made through atomic substitution of B and N atoms by carbon atoms in porous BN and IGP. Despite the fact that both these pure BN sheets have large band gaps it was possible to show that, via substitution with carbon atoms, we can effectively tune the gap value, reaching values under 1eV. We also present some structural aspects of each structure.

Computational Methods

First principle calculations were performed within the Density Functional Theory (DFT) methodology using Dmol3²⁸ package as implemented on the Accelrys Materials Studio software. We adopted the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional under the generalized gradient approximation (GGA). A 2x2 supercell was used in all calculations with sheet separation of 25Å to prevent inter-sheet interactions. The geometry optimizations were carried with all atoms free to move and full cell optimization. The convergence criteria were of 1.10⁻⁴eV in energy, 0.05 eV/Å in maximum force and 0.005Å in maximum displacement. Core electrons were treated explicitly and a double numerical plus polarization (DNP) basis set was used. Dynamics were done under the NVT ensemble with a 1.0fs time step and a massive GGM thermostat.

Results and Discussion

The porous BN structure has four different bonds, the B-H bond, the N-H bond and two different B-N bonds, one inside the rings and one linking different rings. Our calculations have resulted in values of 1.204 Å for the B-H bond, 1.014 Å for the N-H bond, 1.438 Å for the B-N bonds inside one ring and 1.495 Å for the B-N bonds linking different rings. The unit cell parameters were 7.65 Å for *a* and *b*, 90° for α and β and 120° for γ . Porous BN structure can be seen in Figure 1(b). These results are in very good agreement with previous¹⁹ work. The band structure of the porous BN, as seen in Figure 1(e), shows a wide band gap of 4.57eV which is also in very good accordance with previous work¹⁹. A high density of states was found below the Fermi energy, but for energies slightly above this value no accessible states are found, as shown in (e), corroborating the insulating character of the material.



Figure 1. Structural models considered in the present work, correspondent band structure and Density of States (DOS) for pure BN case. (a) hBN, with two atoms in the unit cell, (b) porous BN with 18 atoms in the unit cell, and (c) Inorganic Graphenylene (IGP) with 12 atoms in the unit cell. Dark (blue online) spheres represent nitrogen atoms while boron is indicated by the light (pink online) ones. Unit cell is highlighted by dashed lines in each case.

If we remove the hydrogen atoms from the optimized porous BN structure and let it freely evolve in time, the nanosheet undergoes a structural change (see Supplementary Information), forming alternating hexagonal and rhombus-like rings with large pores, as seen in Figure 1(c). This structure is extremely similar in shape to the previously studied¹⁹, but in this case the four-member rings are not squares, we call it the inorganic graphenylene (IGP). The optimized structure has three different B-N bond distances, according to the specific pair location, for instance in a four-member ring, in a six-member ring or both. These values are respectively 1.461 Å, 1.408 Å and 1.503 Å. In rhombus-like rings, the nitrogen centered angles are of 83.7°, while the boron centered are of 96.3°. Lattice constants are calculated to be 6.8 Å for both *a* and

b with hexagonal symmetry. The IGP band structure, shown in Figure 1(f), presents a band gap of 4.14 eV, value similar to that obtained for porous BN. There are also some similarities between their density of states, shown in Figure 1(e) and 1(f), both presenting many accessible states below the Fermi level but no accessible states for values slightly above that energy. Regarding the physical properties determined by electronic band structure, IGP and BPC electronic are quite different, since the former is a large gap insulator while the latter is a semiconductor.

One desirable result would be to achieve the capability to make band gap engineering on this class of materials. Our calculations show that this can effectively be done by selective substitution, on these sheets, of boron and nitrogen with carbon atoms. To explore this possibility, we calculated the band structure of several porous BN-like and IGP-like structures in which up to four BN pairs were substituted by carbon atoms. All substitutions were done combining each B to C substitution with an N to C one. Such procedure is convenient for our purposes since in this way we keep the total number of electrons constant and the same of the original BPC or porous BN. By these substitutions, which represented changes of less than 20% of the supercell atoms, we were able to reduce the band gap value by one order of magnitude, as we show in the following.



Figure 2. B-N by C substitutions considered for Porous BN calculations using 2x2 supercells, with indicated positions for carbon substitutions and the corresponding band structure for each case.

In the case of porous BN we used supercells, as defined in Figure 2 parts (a), (c), (e) and (g), to make the BN to C substitutions and to carry band structure calculations. From one up to four substituted pairs of BN, the band gap value varies from 4.57 eV to 0.49 eV as one can see in Table 1. Comparing Figure 1(e) and Figure 2 one can see that the number of accessible electronic states above the Fermi level increases for the carbon substituted structures, effectively converting the former insulator into a semiconductor.

Table 1. Lattice angles and parameters cohesive energy (E_c) and bandgap (G) values for the considered structures.

Structure	# of carbons per supercell	α	β	γ	a (Á)	b (Á)	E _c (eV/atom)	bandgap (eV)
Porous BN	0	90°	90°	120°	15.30	15.30	5.34	4.57
	2	89.6°	90.9°	119.9°	15.31	15.31	5.31	0.35
	4	89.1°	91.1°	119.7°	15.31	15.23	5.28	0.54
	6	88.2°	87.2°	119.1°	15.33	15.13	5.28	0.84
	8	88.2°	87.2°	119.3°	15.34	15.22	5.26	0.49
IGP	0	90°	90°	120°	13.68	13.68	6.56	4.14
	2	90.6°	90.2°	120.0°	13.68	13.68	6.50	0.87
	4	89.1°	90.2°	119.6	13.66	13.71	6.47	1.12
	6	89.3°	90.2°	120.0°	13.71	13.73	6.43	1.00
	8	90.7°	96.0°	120.1°	13.67	13.78	6.36	0.08



Figure 3. B-N by C substitutions considered for IGP calculations using 2x2 supercells, with indicated positions for carbon substitutions and the corresponding band structure for each case.

In the case of IGP, we also used supercells, as can be seen in Figure 3 parts (a), (c), (e) and (g). The atoms substitutions decreased the band gap from 4.14 eV to as low as 0.08 eV and once more, as shown in Figure 4 parts (b), (d), (f) and (h), we notice the emergence of accessible electronic states above the Fermi level after atom substitutions. A direct comparison between the gap tuning obtained by carbon substitutions in porous BN and IGP can be seen on Figure 4.



Figure 4. The value of the band gap versus the number of carbon substitutions. Each substitution accounts for a BN pair being replaced by two carbons.

To have a measure of the stability of each structure we calculated the cohesive energy, which represents the energy that would be required to decompose the structure into isolated atoms. This quantity is defined as the difference between the sum of the energies of the isolated atoms and the energy of the structure as in $E_c = \sum n_x E_x - E_T$, where n_x stands for the number of atoms of type X in the structure, E_x is the energy of an isolated atom of type X and E_T is total energy of the structure. The results are shown in Table 1 and indicate that the porous BN structures are less stable than their IGP counterparts by an energy of over 1eV/atom and also that by adding carbon atoms a slight decrease on the stability is caused (of no more than 3%) on both types of structures. The higher degree of stability presented by the IGP structures could suggest a possible approach of using an electron beam as a mean of selectively removing hydrogen atoms by knockon effect from a pBN sheet and thus causing the spontaneous conversion to an IGP sheet.

Another interesting effect caused by these substitutions is related to the frontier orbitals configurations, namely the HOCO (Highest Occupied Crystal Orbital) and LUCO (Lowest Unoccupied Crystal Orbital) whose degree of delocalization is related to electronic conduction behavior of the material. These changes in frontier orbitals for all the structures considered in this work can be seen in Supplementary Material.

These are very promising results which suggest these structures could be used in a wide array of electronic devices since their band gap values can be tuned in a very wide range by carbon substitutions. The study of the mechanical properties of these novel structures could also reveal interesting aspects.

Summary and Conclusions

In summary, we investigated distinct aspects of two classes of inorganic two-dimensional nanostructures, the porous BN and the inorganic graphenylene. It was shown that by selective removal of hydrogens of the porous BN, it could be possible to induce a spontaneously structural change, forming the novel and not yet reported structure, which we called the inorganic graphenylene. Both these structures present strong insulating behavior and our simulations indicate they are stable at room temperature. Additionally, we demonstrated that the band gap of these two materials can be tuned via atomic substitution of BN pairs by carbon

atoms, what would turn these in semi conducting materials. Taking into account our results, we believe these structures could be very promising in technological applications, leading to the design of nano electronic devices. Their mechanical and transport properties should be further investigated in order to understand the full technological potential of this class of materials.

During the finishing process of this article a very interesting work studying structures similar to our carbon substituted porous BN, which they called B-C-N hybrid porous sheet, and showing the shift on the light absorption towards visible wavelengths has come to our attention²⁹. This just reinforces the interest in this kind of structure and opens new prospects.

ACKNOWLEDGEMENTS: The authors would like to acknowledge Professor van Duin for helpful discussions and Professor Alexandru T. Balaban for a critical reading of the manuscript. This work was supported in part by the Brazilian Agengies CNPq and FAPESP. The authors thank the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant # 2013/08293-7. RP also acknowledges FAPESP Grant # 2011/17253-3.

Supporting Information Available: Frontier orbitals figures and molecular dynamics videos. This material is available free of charge via the Internet at http://pubs.acs.org.

REFERENCES

(1) Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. C 60: buckminsterfullerene. Nature, **1985**, *318*, 162-163.

(2) Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, **1991**, *354*, 56-58.

(3) Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Firsov, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, **2004**, *306*, 666-669.

(4) Balaban, A. T. Theoretical investigation of carbon nets and molecules. Theoretical and Computational Chemistry, **1998**, *5*, Pages 381-404.

(5) Balaban, A. T. Symmetry in chemical structures and reactions. Computers & Mathematics with Applications, 1986, *12*, 999-1020.

(6) Neto, A. C., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Geim, A. K. The electronic properties of graphene. Reviews of modern physics, **2009**, *81*, 109.

(7) Elias, D. C., Nair, R. R., Mohiuddin, T. M. G., Morozov, S. V., Blake, P., Halsall, M. P., Novoselov, K. S. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. Science, **2009**, *323*, 610-613.

(8) Sofo, J. O., Chaudhari, A. S., Barber, G. D. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. Physical Review B, **2007**, *75*, 153401.

(9) Flores, M. Z., Autreto, P. A., Legoas, S. B., Galvao, D. S. Graphene to graphane: a theoretical study. Nanotechnology, **2009**, *20*, 465704.

(10) Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Ruoff, R. S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon, **2007**, *45*, 1558-1565.

(11) Nair, R. R., Ren, W., Jalil, R., Riaz, I., Kravets, V. G., Britnell, L., Geim, A. K. Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. Small, **2010**, *6*, 2877-2884.

(12) Paupitz, R., Autreto, P. A., Legoas, S. B., Srinivasan, S. G., van Duin, A. C., Galvão, D.
S. Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study. Nanotechnology, 2011, 24, 035706.

(13) Han, M. Y., Özyilmaz, B., Zhang, Y., Kim, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. Physical review letters, **2007**, *98*, 206805.

(14) Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R., Kang, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: a review. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, **2010**, *35*, 52-71.

(15) De Padova, P., Quaresima, C., Ottaviani, C., Sheverdyaeva, P. M., Moras, P., Carbone, C., Le Lay, G. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. Applied Physics Letters, **2010**, *96*, 261905-261905.

(16) Ni, Z., Liu, Q., Tang, K., Zheng, J., Zhou, J., Qin, R., Lu, J. Tunable bandgap in silicene and germanene. Nano letters, **2011**, *12*, 113-118.

(17) Pacile, D., Meyer, J. C., Girit, C. O., & Zettl, A. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. Applied Physics Letters, **2008**, *92*, 133107-133107.

(18) Kuhn, P., Forget, A., Su, D., Thomas, A., & Antonietti, M. From microporous regular frameworks to mesoporous materials with ultrahigh surface area: dynamic reorganization of porous polymer networks. Journal of the American Chemical Society, **2008**, *130*, 13333-13337.

(19) Bruneto G., P. A. S. Autreto, L. D. Machado, B. I. Santos, R. P. B. dos Santos, Galvao D.S. Nonzero Gap Two-Dimensional Carbon Allotrope from Porous Graphene. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, *116*, 12810-12813.

(20) Balaban A. T., Rentia C. C. & Ciupitu E. Chemical Graphs VI Estimation of the Relative Stability of Several Planar and Tridimensional Lattices for Elementary Carbon. Revue Romaine de Chimie, **1968**, *13*, 231-247.

(21) Bieri, M., Treier, M., Cai, J., Aït-Mansour, K., Ruffieux, P., Gröning, O., Fasel, R. Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision. Chemical Communications, **2009**, *45*, 6919-6921.

(22) Golberg, D., Bando, Y., Stephan, O., & Kurashima, K. Octahedral boron nitride fullerenes formed by electron beam irradiation. Applied physics letters, **1998**, *73*, 2441-2443.

(23) Rubio, A., Corkill, J. L., & Cohen, M. L. Theory of graphitic boron nitride nanotubes. Physical Review B, **1994**, *49*, 5081.

(24) Li, X., Hao, X., Zhao, M., Wu, Y., Yang, J., Tian, Y., & Qian, G. Exfoliation of Hexagonal Boron Nitride by Molten Hydroxides. Advanced Materials, **2013**, *25*, 2200-2204.

(25) Perim, E., & Galvao, D. S. The structure and dynamics of boron nitride nanoscrolls. Nanotechnology, **2009**, *20*, 335702.

(26) Ding, Y., Wang, Y., Shi, S., & Tang, W. Electronic Structures of Porous Graphene, BN, and BC2N Sheets with One-and Two-Hydrogen Passivations from First Principles. The Journal of Physical Chemistry C, **2011**, *115*, 5334-5343.

(27) Yap, Y.K. B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures. Springer, 2009.

(28) DMOL3 User Guide, Ver. 4.2. 1 May 8 2001, Density Functional Theory Electronic Structure Program, Accelrys Inc.;(b) B. Delley. *J. Chem. Phys* **1990**, *92*, 508.

16

(29) Lu, R., Li, F. Salafranca, J., Kan, E., Xiao, C. & Deng, K. A B–C–N hybrid porous sheet: an efficient metal-free visible-light absorption material. Physical Chemistry Chemical Physics, **2014**, *16*, 4299-4304.

4.3 Conclusões

Neste capítulo estudamos duas estruturas distintas formadas por nitreto de boro, o BN poroso e o grafenileno inorgânico. Ambas são bidimensionais, planas e apresentam largos poros. Nenhuma delas foi produzida em laboratório até o momento, o BN poroso já tendo sido discuto em um trabalho anterior e o grafenileno inorgânico nunca antes tendo sido apresentado. Como mostramos a possível conversão do BN poroso para o grafenileno inorgânico através da remoção seletiva dos átomos de hidrogênio, acreditamos que esse processo possa ser efetuados *in situ*, utilizando um feixe eletrônico de energia suficientemente baixa para remover apenas átomos de hidrogênio. O maior desafio seria, no entanto, a produção do BN poroso. Um método que talvez possa ser buscado é algo análogo ao utilizado para produzir-se grafeno poroso [79]. Uma reação entre anéis de borazina poderia ser estimulada através de algum catalizador, levando-as a se auto-organizar em uma superfície da qual possam ser removidas posteriormente.

Da mesma forma que o hBN se mostra mais adequado que o grafeno para algumas aplicações específicas, como as que exigem um material isolante ou um material quimicamente mais resistente, acreditamos que o BN poroso e o grafenileno inorgânico possam desempenhar papel semelhante. Em seu estado puro, estas estruturas poderiam ser substitutos de mais baixa densidade para o hBN. O fato de serem mais resistentes à oxidação também permite que sejam utilizados de forma eficiente como filtros seletivos em ambientes quimicamente agressivos demais para a utilização do grafeno poroso. Quando há substituições de pares B-N por átomos de carbono, estes materiais se tornam semicondutores de baixa densidade, sendo adequados para a produção de dispositivos leves.

Capítulo 5

Novos Tubos de Sílicio e de Germânio

5.1 Resumo

Conforme previamente dito, a importante semelhança apresentada entre as características químicas do carbono, do silício e do germânio faz com que a maior parte dos estudos sobre nanoestruturas de silício e de germânio se concentre em encontrar análogos às estruturas já conhecidas de carbono. Esta abordagem tem sido bem sucedida e levado a resultados interessantes e promissores, entretanto, não podemos negligenciar as características únicas de cada elemento. Com o foco nestas diferenças, buscamos estruturas únicas de silício e de germânio, sem análogos de carbono.

No trabalho apresentado a seguir, mostramos estruturas unidimensionais que, devido à hibridização mista de suas ligações, são estáveis quando formadas por silício ou por germânio, mas instáveis quando formadas por carbono, quebrando a usual analogia entre nanoestruturas de carbono e de silício ou germânio. Nós explicamos a origem deste comportamento distinto através do efeito pseudo-Jahn Teller e investigamos as estabilidade térmica destas estruturas, além de suas propriedades mecânicas e eletrônicas. É mostrado que o gap eletrônico pode ser facilmente controlado através de tensão e compressão.

Nestes estudos adotamos, novamente, cálculos de DFT efetuados através do pacote Dmol3 [128] conforme implementado no software Accelrys Materials Studio. A fim de evitar influência de pseudo-potenciais, tratamos explicitamente todos elétrons de caroço. O termo de troca e correlação utilizados respeitam o método de Perdew, Burke e Ernzerhof [124] para a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Testes utilizando funcionais segundo a aproximação de densidade local (LDA) e com o método DFTB+ [179] apresentaram resultados semelhantes. Foram utilizadas bases numéricas de precisão dupla com polarização de spin. Para os cálculos de dinâmica molecular foi adotado um ensemble NVT, com um termostato de momentos gaussianos generalizados (GGM).

As estruturas que apresentamos podem ter seus átomos diretamente mapeados sobre um na-

noribbon zigzag com dois anéis de largura. Um fato importante é que os índices quirais usuais, utilizados para descrever nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafeno. Este pode ser o motivo de, apesar de inúmeros estudos terem sido realizados acerca de nanotubos de carbono, de silício e de germânio, tais estruturas nunca foram analisadas. As células unitárias contém 6 átomos.

Nossos cálculos apontam para a estabilidade dos tubos de germânio e de silício, mas para a instabilidade dos tubos de carbono. O processo de otimização de geometria dos tubos de carbono mostra a estrutura colapsando no nanoribbon equivalente, enquanto que a dinâmica mostra o tubo se destruindo e os átomos se afastando devido à alta energia da configuração. Os tubos de silício e de germânio, no entanto, se mostram estáveis até altas temperaturas, 500K e 1000K respectivamente. Esse resultado é de grande importância por quebrar a analogia usual entre nanoestruturas de silício/germânio e de carbono, sinalizando a possível existência de toda uma gama de nanoestruturas únicas e ainda não exploradas.

A explicação para o comportamento distinto das estruturas de silício/germânio e de carbono está no efeito pseud-Jahn Teller, já discutido. Ele faz com que silício e germânio privilegiem ligações de caráter sp^3 enquanto que carbono privilegia hibridizações do tipo sp^2 . Este é o motivo de grafite ser abundante na natureza enquanto que silício e germânio não são encontrados em estruturas análogas, mas sim em estrutura de diamante. Observando as estruturas propostas, vemos que, apesar de cada átomo ter apenas três vizinhos, o que seria um indicativo de ligações sp^2 , o caráter acentuadamente fora do plano das ligações lhes confere um caráter sp^3 apreciável. Dessa forma, é energeticamente mais favorável à estrutura de carbono colapsar em um nanoribbon perfeitamente plano e puramente sp^2 , eliminando o caráter sp^3 presente nos tubos. Já para silício e germânio, é justamente este caráter sp^3 das ligações que torna o tubo mais estável que o nanoribbon.

Essas estruturas são extremamente finas, as dimensões tranversais dos tubos em duas direções perpendiculares são 6.36Å e 4.69Å para o tubo de silício e 6.98Å e 5.15Å para o tubo de germânio. A fim de auxiliar na localização e identificação delas, simulamos imagens de TEM, que podem ser vistas no artigo anexo.

Ambas estruturas apresentam um pequeno gap indireto, 0.22eV no caso do silício e 0.44eV no caso do germânio. Naturalmente, estes valores estão sujeitos aos erros usuais apresentados por cálculos de DFT, assim devemos esperar que ambas sejam semicondutores de gap estreito e indireto, mas sem que os valores sejam, necessariamente, estes.

Ao analisarmos o comportamento das estruturas sob tensão e compressão mecânicas, obtemos valores de módulo de Young de 0.25TPa para o silício e de 0.15TPa para o germânio, que são valores consideravelmente altos e comparáveis aos apresentados por ligas metálicas fortes. Mais interessante, no entanto, é a possibilidade de se alterar sensivelmente o valor do gap eletrônico através de tensão e compressão mecânicas. Notamos uma tendência clara de fechamento do gap quando as estruturas são sujeitas a estresse tênsil e de abertura do gap quando o estresse é compres-

sivo. As varições chegam próximas a 50% para deformações de 3%, o que pode ser explorado em aplicações tecnológicas.

Assim, apresentamos novas estruturas unidimensionais de silício e de germânio que não possuem análogo de carbono. Explicamos esta quebra de analogia através do efeito pseudo-Jahn Teller e apresentamos imagens simuladas de TEM para auxiliar na localização e identificação dessas estruturas. Mostramos que ambas são estáveis a altas temperaturas, possuem altos valores de módulo de Young e pequenos gaps indiretos que podem ser controlados através de tensão e compressão mecânicas.

5.2 Artigo Relacionado

Novel Semiconducting Silicon and Germanium Nanotubes

E. Perim¹, R. Paupitz², T. Botari¹, and D. S. Galvao¹

¹Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas,

C. P. 6165, 13083-859 Campinas SP, Brazil and

²Dep de Física, IGCE, Univ Estadual Paulista, 13506-900 Rio Claro, SP, Brazil

(Dated: today)

In this work we report new silicon and germanium nanotube structures, with no corresponding stable carbon analogues and which cannot be described by integer chiral indices. The electronic and mechanical properties of these new tubes were investigated through *ab initio* methods. Our results show that the structures have lower energy than the corresponding nanoribbon and are stable up to high temperatures (500 and 1000 K, for silicon and germanium tubes, respectively). Both tubes are semiconducting with small indirect band gaps, which can be significantly altered by both compressive and tensile strains. They also present high Young modulus values (0.25 and 0.15 TPa, respectively). TEM images were simulated to help the identification of these structures.

PACS numbers: 31.15.A-, 61.46.Np, 81.07.Nb, 81.05.Zx

Carbon nanostructures present very interesting electronic and mechanical properties. The discovery of fullerenes [1], carbon nanotubes [2], and more recently graphene [3], has created a new era in materials science. In particular, the discovery of new and very unusual graphene properties has led to a renewed interest in the search for other similar structures.

A natural question is whether other atoms in the same column of the periodic table as carbon (such as, silicon and germanium) could produce similar structures. This has motivated many studies [4–7], which produced many interesting results. It has been demonstrated that silicon and germanium are able to produce many analogues of the carbon nanostructures, such as: closed cage structures [4], nanotubes [7–14], and even two-dimensional honeycomb graphene-like sheets, the so-called silicene and germanene, the former which has been already experimentally realized [15–17].

However, despite all these similarities, there are important and significant differences among carbon and silicon and/or germanium structures. Due to the pseudo Jan-Teller effect (PJTE) [18–20], silicon and germanium nanostructures tend to form buckled geometries, as a consequence of a stronger sp^3 character, in comparison to carbon ones. The PJTE is responsible for the instability of multi-layered silicon nanostructures [12]. In principle, due to these differences, it is possible that unique silicon and germanium structures can exist, with no corresponding carbon counterpart. In this work we present one example of theses cases. We present new silicon and germanium nanotube structures, with no corresponding stable carbon analogues and which cannot be described by any integer chiral indices.

The electronic and mechanical properties of these new structures were investigated through *ab initio* density functional theory (DFT) methods using the DMol3 [21] package, as implemented in the Accelrys Materials Studio Suite. The DFT calculations were carried out in



FIG. 1: (color online) (a) Top view of the parent nanoribbon. The circled atoms will be connected to form the tube. In this inset we can see that there are no chiral indices which describe this tube. (b), (c), (d) and (e) Side view of intermediate steps of the conversion from the ribbon to the tube. (f) Resulting tube.

the generalized gradient approximation (GGA), with the Perdew-Burke-Ernzerhof (BPE) [22] functional for exchange-correlation terms. We have carried out tests using DFT-LDA and DFTB+ [23] methods and the results are fully consistent. All calculations we carried with double-numeric quality basis set with polarization function and all-electron core treatment. Geometric optimizations were carried out with a tolerance of 10^{-5} Ha in energy, 0.002 Ha/Å in force and 0.005Å in spatial displacement with full cell parameter optimizations. The molecular dynamics (MD) simulations were performed in a NVT ensemble, with time steps of 1.0fs and massive generalized gaussian moments (GGM) thermostat with Nosé chain length of 2 and a Yoshida parameter of 3 [21] for a simulation time of 5ps.

In Figure 1 we present the new proposed silicon and germanium nanotubes. These are the smallest possible nanotubes which can be formed from a two-ring wide zigzag nanoribbon parent. One unique aspect of the tubes is that they cannot be described by any integer chiral indices (see Figure 1 (a)). These structures can be generated moving the three atomic chains that compose the nanoribbon into a tubular configuration (see Figure 1). The tube unit cell contains six atoms. The transverse dimensions on the directions y and z specified in Figure 1 are, respectively, 6.36Å and 4.69Å for the Si tube and 6.98Å and 5.15Å for the Ge tube.

No stable corresponding carbon structures could be obtained, with the structures collapsing and returning to its planar nanoribbon conformation. This can be explained by the PJTE, since silicon and germanium p orbitals are much closer in energy than the corresponding carbon ones [19]. This is reflected into a stronger sp^3 hybridization character, which favors and stabilizes the sp^3 -like tubular structures. In the carbon case, since the sp^2 hybridization is favored (and more stable), this makes the small-diameter tubular structures unstable. The silicon and germanium tubes are thermally stable up to temperatures of 500 and 1000 K, respectively. See Supplemental Material at [URL will be inserted by publisher] for videos showing Si and Ge tube dynamics at high temperatures and for a video showing successive geometry optimization cycles of the C tube, depicting the transition from the tubular morphology to the nanoribbon. The manifestation of the PJTE in these aspects is very interesting, as it breaks the usual structural analogy between carbon and/or silicon and germanium, leading to the existence of stable nanostructures with no carbon analogues.

In order to facilitate the identification of these structures we simulated transmission electron microscopy (TEM) images of the structure and compared it with an image of a very thin silicon nanowire grown along the (1 0 0) direction. This comparison is shown in Figure 2. The TEM images were generated using the QSTEM software [24] with a voltage of 200kV, Scherzer defocus and two different values for the spherical aberration, 0.5mm and 0.005mm, trying to emulate a more conventional microscope and a higher end one, respectively. We speculate such structures could be observed as a result of exper-



FIG. 2: (color online) Simulated TEM images. (a), (b) and (c) show three different angles of a silicon nanotube. Measured values for the depicted angles are (a) 37° ; (b) 38° ; (c) 119° ; (d) and (c) show a silicon nanowire grown along the (1 0 0) direction and imaged from the (d) (0 1 0); (e) (1 1 0) directions. The left side of the figures show images simulated with spherical aberration of 0.5mm, while the right side images were simulated with spherical aberration of 0.005mm. Scale bars correspond to 6\AA .

iments similar to those performed by Takayanagi *et al.* [25], Lou *et al.* [26], Yacaman *et al.* [27] or Ajayan and IIjima [28], where strain is used to induce the formation of one-dimensional structures. Considering the recent efforts on the production of silicene and germanene [15–17], the successful production of free-standing silicene and germanene layers will greatly increase the chance of the observation of such structures.

In Figure 3 we present the band structures and the density of states (DOS) for both silicon and germanium tubes. All structures present bands with significant dispersion and small and indirect band gaps of 0.44 and 0.22 eV, respectively. In Figure 4 we present the corresponding frontier orbitals. Both structures show well delocalised frontier orbitals, suggestive of good conductors.
	Bandgap (eV)	a (A)	Young Modulus (TPa)	Poisson Ratio	E_f (eV)
Si Tube	0.22	3.777	0.25	0.12 - 0.12	-4.02
Si Bulk	-	-	0.08	-	-4.93
SiNR	-	-	-	-	-3.84
Ge Tube	0.44	4.026	0.15	0.07 - 0.06	-3.52
Ge Bulk	-	-	0.06	-	-4.14
GeNR	-	-	-	-	-3.29

TABLE I: Silicon and germanium structures properties. SiNR and GeNR stand for a two-ring wide zigzag silicene and germanium nanoribbons, respectively. a is the lattice parameter and E_f is the formation energy per atom. Poisson ratios are measured along the directions y/z as specified in Fig. 1. Young modulus for bulk crystals calculated along the (1 0 0) direction.



FIG. 3: Band structures for (a) silicon and (b) germanium nanotubes. The Fermi level value is indicated by the dashed line.



FIG. 4: Frontier orbitals for the silicon tube (a) Highest Occupied Crystal Orbital (HOCO); (b) Lowest Unoccupied Crystal Orbital (LUCO); and for the germanium tube (c) HOCO; (d) LUCO.

In order to investigate the mechanical properties of these tubes we studied their response to both tensile and compressive strains along their main axis direction. The energy versus strain curves are presented in Figure 5. We restrict ourselves to small strain values in order to maintain the system in the elastic region. In this regime, from the curves in Figure 5 we can estimate the Young modulus values for both structures by using

$$Y = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^2},\tag{1}$$

where Y is the Young's modulus, V_0 is the equilibrium volume, U is the total strain energy and ε is the strain. Using this equation we obtain values of 0.25TPa and 0.15TPa for the silicon and germanium tubes respectively. These values are quite high and comparable to the values found in strong metals, although not as high as that of graphene, indicating these novel structures present promising mechanical properties. We have also calculated the Poisson's ratios along the directions shown in Figure 1. The electronic and mechanical properties are summarized in Table I along with the formation energy, which is defined as the energy per atom necessary for assembling the structure from isolate atoms. The formation energy values shown in Table I indicate that the tubular structures are more stable than their corresponding nanoribbons, which is in good accordance with the fact that silicon and germanium nanostructures favor sp^3 hybridizations over sp^2 ones.

Concomitantly with the total energy analysis as a function of strain, we have also analysed the gap variation. The results are presented in Figure 5. As we can see from this figure, there are significant changes on the gap values for both structures as axial strain is applied. Both tubes undergo significant gap opening under compressive strain (negative values of horizontal axis) and gap closing under tensile strain (positive values of horizontal axis). Large gap changes of almost 50% occur under strain rates as small as 3%. These changes at the gap values suggest possible applications of these novel structures as strain sensors and/or other applications where easy tuning of the gap is required.



FIG. 5: Total energy and bandgap value as a function of axial strain for (a) silicon and; (b) germanium nanotubes. The error in each gap value measurement is of 0.027 eV (approximately the thermal energy at room temperature), resulting in the shown plateaus.

In summary, we report the theoretical discovery of new silicon and germanium nanotubes and which do not have carbon analogues. These are the smallest tubes possible (from a honeycomb two-ring wide sheet). These new structures cannot be described by any pair of integer chiral indices. The tubes exhibit remarkable thermal and electronic properties. Silicon tubes are stable at temperatures as high as 500 K, while germanium ones can reach temperatures as high as 1000 K. Young's modulus values are considerably high at 0.25TPa and 0.15TPa and they have small band gap values of 0.22eV and 0.44eV, respectively. These band gap values can be significantly altered, for both structures, by compressive and tensile axial strains. Variations almost as large as 50% for strain rates as small as 3% were observed.

The authors thank Dr. Felix Hanke and Prof. J. A. Brum for helpful discussions. We would especially like to thank Prof. D. M. Ugarte for his assistance with the TEM image calculations and very helpful discussions. Work supported in part the the Brazilian Agencies CAPES, CNPq and FAPESP. The authors acknowledge the Center for Computational Engineering and Sciences at Unicamp for financial support through the FAPESP/CEPID Grant #2013/08293-7

 H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature **318**, 162 (1985).

- [2] S. Iijima et al., nature **354**, 56 (1991).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
- [4] U. Röthlisberger, W. Andreoni, and M. Parrinello, Physical review letters 72, 665 (1994).
- [5] K. Takeda and K. Shiraishi, Physical Review B 50, 84246 (1994).
- [6] A. Zunger and L.-W. Wang, Applied surface science 102, 350 (1996).
- [7] A. K. Singh, V. Kumar, and Y. Kawazoe, Journal of Materials Chemistry 14, 555 (2004).
- [8] S. B. Fagan, R. Baierle, R. Mota, A. J. da Silva, and A. Fazzio, Physical Review B 61, 9994 (2000).
- [9] L. Guo, X. Zheng, C. Liu, W. Zhou, and Z. Zeng, Computational and Theoretical Chemistry 982, 17 (2012).
- [10] J. Bai, X. Zeng, H. Tanaka, and J. Zeng, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 101, 2664 (2004).
- [11] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang, and D. Yang, Advanced Materials 14, 1219 (2002).
- [12] R. Zhang, S. Lee, C.-K. Law, W.-K. Li, and B. K. Teo, Chemical physics letters **364**, 251 (2002).
- [13] E. Durgun, S. Tongay, and S. Ciraci, Physical Review B 72, 075420 (2005).
- [14] P. Pradhan and A. Ray, arXiv preprint physics/0507205 (2005).
- [15] Z. Ni, Q. Liu, K. Tang, J. Zheng, J. Zhou, R. Qin, Z. Gao, D. Yu, and J. Lu, Nano letters **12**, 113 (2011).
- [16] A. Ohare, F. Kusmartsev, and K. Kugel, Nano letters 12, 1045 (2012).
- [17] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, Physical Review Letters **108**, 155501 (2012).

- [18] W. D. Hobey, The Journal of Chemical Physics 43, 2187 (1965).
- [19] D. Jose and A. Datta, The Journal of Physical Chemistry C 116, 24639 (2012).
- [20] I. B. Bersuker, Chemical Reviews 113, 1351 (2013).
- [21] B. Delley, Computational materials science 17, 122 (2000).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Physical review letters 77, 3865 (1996).
- [23] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, and R. Kaschner, Physical Review B 51, 12947 (1995).
- $\left[24\right]$ C. Koch, Qstem (2010).
- [25] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [26] Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, and J. Lou, Nature nanotechnology 5, 218 (2010).
- [27] H. Troiani, M. Miki-Yoshida, G. Camacho-Bragado, M. Marques, A. Rubio, J. Ascencio, and M. Jose-Yacaman, Nano letters 3, 751 (2003).
- [28] P. Ajayan and S. Iijima, Philosophical magazine letters 65, 43 (1992).

5.3 Conclusões

Neste capítulo apresentamos estruturas unidimensionais semicondutoras de silício e de germânio estáveis a altas temperaturas e que podem ter seu gap controlado através de tensão e compressão mecânicas. Estas estruturas são interessantes tanto do ponto de vista de física mais fundamental quanto do ponto de vista tecnológico. Do ponto de vista fundamental a importância reside na manifestação do efeito pseudo-Jahn Teller que, efetivamente, leva à estabilização de estruturas de silício e de germânio que são instáveis se constituídas por carbono. Isso nos leva à quebra de uma analogia há muito explorada e que costuma nortear os estudos de nanoestruturas de silício e de germânio. Acreditamos que a comunicação dessas novas estruturas possam motivar uma pequena quebra de paradigma e estimular a busca de novas estruturas de silício e de germânio fora das morfologias já conhecidas para carbono.

Do ponto de vista tecnológico, estas estruturas apresentam um alto valor de módulo de Young e, mais importantemente, valores de gap eletrônico que podem ser controlados. Isso abre várias possibilidades de aplicações, como, por exemplo, em sensores de tensão/compressão mecânica. O maior obstáculo para sua utilização, no entanto, é a sua síntese. O crescimento dessas estruturas promete ser desafiador, uma vez que é necessário evitar que haja nucleação em três dimensões e que haja colapso e formação de nanofios. Uma forma de estimular o crescimento unidimensional é a utilização de experimentos semelhantes aos realizados por Takayanagi *et al.* [180], Lou *et al.* [181], Yacaman *et al.* [182] ou Ajayan e IIjima [183]. No entanto, estes seriam métodos de baixa eficiência, adequados apenas para estudos em laboratório. A fim de considerarmos possiveis aplicações tecnológicas é essencial que surjam métodos eficientes de produção em larga escala.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Os estudos sobre nanoscrolls desenvolvidos nesta tese buscaram abordar diversos tópicos relacionados a estas estruturas, incluindo sua síntese, a viabilidade de sua produção a partir de novos materiais e sua modelagem através de teorias elásticas.

Com métodos de síntese de nanoscrolls como o desenvolvido por Xie et al. [6], sendo cada vez mais disseminados, torna-se necessário ter acesso a nanoribbons de alta qualidade, criando um novo desafio. Nós analisamos um processo bastante promissor de produção de nanoribbons a partir do unzipping de nanotubos de carbono [161] e de nitreto de boro [162]. Mostramos que, em ambos os casos, a quiralidade do tubo utilizado é determinante no processo e na qualidade do nanoribbon resultante, uma vez que a direção e a suavidade da fratura são bastante distintas em cada caso. Nanoribbons de borda zigzag com alta qualidade podem ser obtidos com o unzipping tanto de nanotubos de carbono quanto nanotubos de nitreto de boro, no entanto, nanoribbons armchair obtidos através deste processo se mostraram com bordas de baixa qualidade, o que prejudicaria sua utilização em aplicações que façam uso de suas propriedades eletrônicas ou magnéticas. Outro resultado importante é o de que defeitos extensos causam espontaneamente grande deformação local, gerando estruturas semelhantes a cristas ao longo da direção longitudinal do tubo. Em caso de múltiplos defeitos extensos em posições distintas do tubo a região mais defeituosa origina uma crista que então suprime a formação de cristas e outras posições. Como é sabido, alta curvatura causa aumento local de reatividade, assim, a crista cria um caminho de reação bem definido, favorecendo a oxidação em uma única direção longitudinal do tubo, o que explica a observação experimental de tubos cortados em apenas um local, e não múltiplos cortes, como seria de se esperar se não houvesse região privilegiada.

Havendo acesso a nanoribbons de alta qualidade, uma outra possível rota para a obtenção de nanoscrolls, alternativa à desenvolvida por Xie *et al.* [6], seria a proposta por Zhang *et al.* [7]. Analisando as limitações deste método, no qual a posição inicial e o diâmetro do tubo utilizado para dar início ao enrolamento do nanoscroll são extremamente críticos para a eficiência do processo,

exigindo precisão experimental além da atingível atualmente, propusemos uma simples alteração no substrato, criando um buraco sob a região aonde se deposita o nanoribbon, a fim de diminuir a interação de van der Waals com o substrato e facilitar o início do processo. Nossos resultados demonstram que esta alteração basta para tornar o processo sensivelmente mais eficiente, eliminando a seletividade com relação à posição inicial e ao diâmetro do tubo utilizado. Foi mostrado, também, que este pode ser um método eficiente de produção de nanoscrolls de nitreto de boro, caracterizando o primeiro método proposto para a produção de tais estruturas. Apesar deste processo ainda não ser realizado em laboratório, acreditamos em sua factibilidade, uma vez que os cálculos apontam sua eficiência e que montagens experimentais semelhantes já foram realizadas [165].

Uma vez que um dos grandes obstáculos ao estudo mais aprofundado de nanoscrolls é a dificuldade em sua síntese, esperamos que ao investigar questões relacionadas estejamos contribuindo para sua maior popularização, gerando um maior número de estudos acerca destas estruturas e, consequentemente, um maior número de aplicações tecnológicas relacionadas.

Motivados pelo fato de terem sido encontrados nanoscrolls de diversos materiais distintos [6, 47–50,58] e pela recente síntese de monocamadas e nanotubos de nitreto de carbono com diferentes estequiometrias, investigamos a estabilidade e a dinâmica de nanoscrolls de nitreto de carbono, mostrando que podem ser formados a partir de monocamadas e atingir a estabilidade através do balanço entre as forças elásticas e a atração de van der Waals entre camadas superpostas, de forma semelhante aos nanoscrolls de carbono e de nitreto de boro [38, 57], caracterizando um vale de estabilidade centrado em um valor próximo a 20Å de diâmetro interno. A estabilidade destes nanoscrolls é mais baixa do que a dos nanoscrolls de carbono e de nitreto de boro, o que se deve ao fato de as monocamadas de nitreto de carbono serem altamente porosas, diminuindo a área de contato das camadas e, portanto, as interações atrativas de van der Waals.

Apesar de o comprimento do nanoscroll não ser importante para sua estabilidade (exceto para comprimentos extremamente baixos), o número de camadas (que depende diretamente da largura da monocamada utilizada) é crucial na estabilidade. Isto é facilmente compreendido ao levarmos em conta que as interações de van der Waals intercamadas são a origem da estabilidade destas estruturas, o que é, portanto, favorecido com um maior número de camadas interagentes. Já o ângulo de enrolamento do nanoscroll, ao contrário do observado em nanoscrolls de carbono e de nitreto de boro [38, 57], não se mostrou importante na estabilidade do sistema, possivelmente pelo fato de o empilhamento ser menos importante para monocamadas de nitreto de carbono do que para monocamadas de grafeno ou de nitreto de boro hexagonal.

O método estudado de iniciar o enrolamento de nanoscrolls utilizando nanotubos de carbono também se mostra promissor no caso dos nanoscrolls de nitreto de carbono. Assim, prevemos a possibilidade de formação de uma nova família de nanoscrolls a partir de estruturas de baixa densidade e biocompatíveis que podem ser utilizados em novas aplicações. Considerando nossa previsão feita em 2009 acerca dos nanoscrolls de nitreto de boro [57] que foi confirmada quatro anos mais tarde [58,59], esperamos estimular as tentativas de produção destas estruturas e de outras semelhantes.

Focando-nos nas questões relativas à escalabilidade do sistema, mostramos a quebra de universalidade no comportamento de folhas confinadas em tubos quando atingimos nano escala. Para tal, confrontamos o comportamento de monocamadas de grafeno e de nitreto de boro hexagonal confinadas em nanotubos de carbono com o previsto por Romero *et al.* [173] e mostramos que a transição de escala insere efeitos importantes que sensivelmente alteram o sistema. Além da grande influência das forças atrativas de van der Waals que agem como mecanismo de estabilização das folhas em nano escala, há os efeitos de discreteza e eletrônicos que também não podem ser negligenciados.

Escalanmos as interações de van der Waals de forma a simularmos a transição do comportamento em nano escala, aonde são dominantes, para o comportamento em macro escala, aonde são negligenciáveis.Com isso, mostramos que, apesar de nos aproximarmos, não recuperamos o comportamento esperado para macrossistemas mesmo quando eliminamos o efeito atrativo das forças de van der Waals, o que atribuímos à presença de efeitos de discreteza e eletrônicos. Através de um modelo analítico inserimos correções à solução clássica para incluir os efeitos da força de adesão à superfície e da variação da rigidez a flexão originada pelos efeitos eletrônicos e de discreteza. Utilizando-o para descrever a transição entre os comportamentos macro e nano, obtemos uma variação de 15% para o valor da rigidez a flexão devido a esses efeitos, em perfeito acordo com o previsto por [174]. Com estes resultados mostramos a quebra de universalidade e escalabilidade das leis propostas por Romero *et al.* [173] e explicamos a origem das discrepâncias elaborando um modelo analítico.

Os resultados apresentados acerca do nitreto de boro poroso e do grafenileno inorgânico mostram que estas estruturas são estáveis, possuem largo gap eletrônico e que é posível, através da remoção seletiva dos átomos de hidrogênio, causar a interconversão espontânea do nitreto de boro poroso para o grafenileno inorgânico. Além disso, mostramos que a substituição de pares de átomos de boro e nitrogênio por átomos de carbono é um meio eficiente de alterar o gap eletrônico das estruturas, causando uma queda de até 93% já na primeira substituição e as transformando de isolantes de gap largo em semicondutores de gap estreito. Essas estruturas, portanto, se apresentam com baixa densidade, alta estabilidade térmica e química e valores controláveis de gap eletrônico. Além disso apresentarem largos poros que podem ser utilizados em aplicações como de filtros seletivos, o que acreditamos ser de grande interesse para o desenvolvimento de dispositivos. Assim, esperamos que estes resultados ajudem a despertar interesse para a síntese destas estruturas, assim como tem ocorrido com o grafeno poroso.

Nossos cálculos acerca dos novos tubos de sílicio e de germânio apontam para uma notável

quebra de analogia com as nanoestruturas de carbono, umas vez que os tubos são estáveis apenas para os dois primeiros elementos. Este comportamento pouco usual é explicado pela manifestação do efeito pseudo-Jahn Teller nas nanoestruturas de silício e de germânio. Estes, apesar de apresentarem a mesma configuração eletrônica da camada de valência que o carbono, têm orbitais p com menor separação energética, fazendo com que haja favorecimento de hibridização sp^3 em detrimento da hibridização sp^2 mais estável no carbono. Os tubos estudados apresentam alta estabilidade térmica, sendo estáveis até temperaturas de 500K e 1000K para o silício e para o germânio respectivamente. Ambos possuem valores altos de módulo de Young e são semicondutores com gaps eletrônicos consideravelmente estreitos e que podem ser sensivelmente alterados através de compressão e tensão.

A quebra de analogia entre nanoestruturas de carbono e de sílicio ou de germânio não só é um resultado importante do ponto de vista formal mas, também, serve para destacar caminhos pouco explorados no estudo de nanoestruturas destes materiais, uma vez que é usual nos prendermos às já conhecidas estruturas formadas pelo carbono. Outro ponto de interesse é que, ao aliarmos altos valores de módulo de Young e de estabilidade térmica com a possibilidade de se controlar o gap eletrônico através de tensão e de compressão, estes tubos se tornam muito interessantes para aplicações em dispositivos, por exemplo como sensores de tensão mecânica.

Lista de Publicações

As seguintes publicações foram utilizadas na confecção desta tese:

- <u>Perim, E.</u>, P. A. S. Autreto, R. Paupitz, and D. S. Galvao. "Dynamical aspects of the unzipping of multiwalled boron nitride nanotubes." *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, no. 44 (2013): 19147-19150.
- dos Santos, R. P. B., *E. Perim*, P. A. S. Autreto, Gustavo Brunetto, and D. S. Galvão. "On the unzipping of multiwalled carbon nanotubes."*Nanotechnology* 23, no. 46 (2012): 465702.
- <u>*Perim, Eric,*</u> Ricardo Paupitz, and Douglas S. Galvao. "Controlled route to the fabrication of carbon and boron nitride nanoscrolls: A molecular dynamics investigation."*Journal of Applied Physics* 113, no. 5 (2013): 054306-054306.
- <u>Perim, Eric</u> and Douglas S. Galvao. "Novel Nanoscroll Structures from Carbon Nitride Layers" *ChemPhysChem, Artigo Aceito*.
- <u>Perim, Eric</u>, Alexandre F. Fonseca, Nicola M. Pugno and Douglas S. Galvao. "Violation of the Universal Behavior of Membranes Inside Cylindrical Tubes at Nanoscale"*Europhysics Letters* 105, no. 5 (2014): 56002.
- <u>Perim, Eric</u>, Ricardo Paupitz, Pedro A. S. Autreto and Douglas S. Galvao. "Inorganic Graphenylene: A Porous Two-dimensional Material with Tunable Band Gaps"*Artigo Submetido*.
- <u>*Perim, Eric,*</u> Ricardo Paupitz, Tiago Botari and Douglas S. Galvao. "Novel Semiconducting Silicon and Germanium Nanotubes"*Artigo Submetido*.

As seguintes publicações foram feitas durante o período da tese mas não utilizadas na confecção desta:

• Gao, Guanhui, Akshay Mathkar, *Eric Perim*, D. S. Galvao, Duyang Gao, Pedro Alves da Silva Autreto, Chengjun Sun, Lintao Cai, and Pulickel M. Ajayan. "Designing nanoscaled hybrids from atomic layered boron nitride with silver nanoparticles deposition." *Journal of Materials Chemistry A* (2013).

- Botari, Tiago, <u>Eric Perim</u>, P. A. S. Autreto, Ricardo Paupitz, and Douglas S. Galvao.
 "Mechanical Properties and Fracture Dynamics of Silicene Membranes."*MRS Online* Proceedings Library 1549 (2013): mrss13-1549.
- <u>Perim, Eric</u>, Ricardo Paupitz, P. A. S. Autreto, and D. S. Galvao. "The Hydrogenation Dynamics of h-BN Sheets."*MRS Online Proceedings Library* 1549 (2013): mrss13-1549.
- <u>Perim, Eric</u>, Ricardo Paupitz Santos, Pedro Alves da Silva Autreto, and Douglas S. Galvao.
 "Fracture Patterns of Boron Nitride Nanotubes."In *MRS Proceedings*, vol. 1526, pp. mrsf12-1526. Cambridge University Press, 2013.
- <u>Perim, Eric</u>, and D. S. Galvao. "Boron Nitride Nanoscrolls." *Physicæ Proceedings* 1, no. 1 (2012): 2.
- dos Santos, Ricardo P., Pedro A. Autreto, *Eric Perim*, Gustavo Brunetto, and Douglas S. Galvao. "On the Unzipping Mechanisms of Carbon Nanotubes: Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations."In *MRS Proceedings*, vol. 1451, no. 1. Cambridge University Press, 2012.
- <u>Perim, Eric</u>, Alexandre F. Fonseca, and Douglas S. Galvão. "When Small is Different: The Case of Membranes Inside Tubes."In *MRS Proceedings*, vol. 1451, no. 1. Cambridge University Press, 2012.
- <u>*Perim, Eric,*</u> and Douglas S. Galvao. "Stability and Dynamics of Boron Nitride Nanoscrolls."In *MRS Proceedings*, vol. 1307, pp. mrsf10-1307. Cambridge University Press, 2011.

Lista de Trabalhos Apresentados em Congressos

Os seguintes trabalhos foram apresentados em congressos durante o desenvolvimento da tese:

- Materials Research Society 2010 Fall Meeting Boston/EUA 2010
 - "Stability and Dynamics of Boron Nitride Nanoscrolls"
- XI Young Researchers Meeting Campinas/Brasil 2011
 - "Stability and Dynamics of Boron Nitride Nanoscrolls"
- Materials Research Society 2012 Spring Meeting San Francisco/EUA 2012
 - "On the Unzipping Mechanisms of Carbon Nanotubes: Insights from Reactive Molecular Dynamics Simulations"
 - "Inorganic Biphenylene Analogous: A New Two-Dmensional Boron Nitride Planar Structure"
- Materials Research Society 2012 Fall Meeting Boston/EUA 2012
 - "Substrate Effects on the Fabrication of Nanoscrolls of Different Materials"
 - "Fracture Patterns of Boron Nitride Nanotubes"
 - "On the Dynamics of Scrolling Carbon Nanotube Sheets"
- International Conference on Diamond and Carbon Materials Granada/Espanha 2012
 - "Dynamical aspects of the unzipping process of carbon nanotubes"
- II USP Nanotechlogy Conference Itirapina/Brasil 2012
 - "When Small is Different: The Case of Membranes Inside Tubes"
 - "On the Formation of Graphane and Fluorographane from Graphene: A Theoretical Investigation"
- Materials Research Society 2013 Spring Meeting San Francisco/EUA 2013
 - "The hydrogenation dynamics of hBN sheets"

- "Inorganic Biphenylene Analogous: A New Two-Dmensional Boron Nitride Planar Structure"
- "Mechanical Properties and Fracture Dynamics of Silicene Membranes"
- Materials Research Society 2013 Fall Meeting Boston/EUA 2013
 - "Novel Semiconducting Silicon Nanotubes"
 - "On the Torsional Mechanics of Multiwalled Carbon and Boron Nitride Nanotubes"
 - "Burning Avalanches on Multilayer Graphene"

Referências Bibliográficas

- [1] R. Bacon, "Growth, structure, and properties of graphite whiskers," *Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 2, pp. 283–290, 1960.
- [2] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X. Zhang, G. Van Tendeloo, and J. Van Landuyt, "A structure model and growth mechanism for multishell carbon nanotubes," *Science*, vol. 267, no. 5202, pp. 1334–1338, 1995.
- [3] D. Tománek, "Mesoscopic origami with graphite: scrolls, nanotubes, peapods," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 323, no. 1, pp. 86–89, 2002.
- [4] L. M. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Kaner, "A chemical route to carbon nanoscrolls," *Science*, vol. 299, no. 5611, pp. 1361–1361, 2003.
- [5] M. V. Savoskin, V. N. Mochalin, A. P. Yaroshenko, N. I. Lazareva, T. E. Konstantinova, I. V. Barsukov, and I. G. Prokofiev, "Carbon nanoscrolls produced from acceptor-type graphite intercalation compounds," *Carbon*, vol. 45, no. 14, pp. 2797–2800, 2007.
- [6] X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, and K. Jiang, "Controlled fabrication of high-quality carbon nanoscrolls from monolayer graphene," *Nano letters*, vol. 9, no. 7, pp. 2565–2570, 2009.
- [7] Z. Zhang and T. Li, "Carbon nanotube initiated formation of carbon nanoscrolls," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 8, pp. 081909–081909, 2010.
- [8] V. Y. Prinz, V. Seleznev, A. Gutakovsky, A. Chehovskiy, V. Preobrazhenskii, M. Putyato, and T. Gavrilova, "Free-standing and overgrown ingaas/gaas nanotubes, nanohelices and their arrays," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 6, no. 1, pp. 828– 831, 2000.
- [9] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, and A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.

- [10] K. K. Gomes, W. Mar, W. Ko, F. Guinea, and H. C. Manoharan, "Designer dirac fermions and topological phases in molecular graphene," *Nature*, vol. 483, no. 7389, pp. 306–310, 2012.
- [11] J. C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek, and U. Kaiser, "Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes," *Nano letters*, vol. 9, no. 7, pp. 2683–2689, 2009.
- [12] L. Song, L. Ci, H. Lu, P. B. Sorokin, C. Jin, J. Ni, A. G. Kvashnin, D. G. Kvashnin, J. Lou, B. I. Yakobson, *et al.*, "Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers," *Nano letters*, vol. 10, no. 8, pp. 3209–3215, 2010.
- [13] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, "Two-and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium," *Physical review letters*, vol. 102, no. 23, p. 236804, 2009.
- [14] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, "Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 15, p. 155501, 2012.
- [15] U. Röthlisberger, W. Andreoni, and M. Parrinello, "Structure of nanoscale silicon clusters," *Physical review letters*, vol. 72, no. 5, p. 665, 1994.
- [16] M. De Crescenzi, P. Castrucci, M. Scarselli, M. Diociaiuti, P. S. Chaudhari, C. Balasubramanian, T. M. Bhave, and S. Bhoraskar, "Experimental imaging of silicon nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 23, pp. 231901–231901, 2005.
- [17] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kale, and K. Schulten, "Scalable molecular dynamics with namd," *Journal of computational chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1781–1802, 2005.
- [18] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, "Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.
- [19] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C 60: buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985.
- [20] T. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein, and G. E. Hite, "C< sub> 60</sub> carbon cages," *Chemical physics letters*, vol. 130, no. 3, pp. 203–207, 1986.

- [21] R. L. Disch and J. M. Schulman, "On symmetrical clusters of carbon atoms: C< sub> 60</sub>," Chemical physics letters, vol. 125, no. 5, pp. 465–466, 1986.
- [22] R. Haddon, L. E. Brus, and K. Raghavachari, "Electronic structure and bonding in icosahedral c< sub> 60</sub>," *Chemical physics letters*, vol. 125, no. 5, pp. 459–464, 1986.
- [23] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, "C60: a new form of carbon," *Nature*, vol. 347, no. 6291, pp. 354–358, 1990.
- [24] A. Hebard, M. Rosseinky, R. Haddon, D. Murphy, S. Glarum, T. Palstra, A. Ramirez, and A. Karton, "Potassium-doped c60," *Nature*, vol. 350, pp. 600–601, 1991.
- [25] S. Iijima *et al.*, "Helical microtubules of graphitic carbon," *nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [26] D. Bethune, C. Klang, M. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," 1993.
- [27] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," 1993.
- [28] N. Hamada, S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, "New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules," *Physical Review Letters*, vol. 68, no. 10, p. 1579, 1992.
- [29] R. Saito, "Physical properties of carbon nanotubes (paperback)," 1998.
- [30] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, "Carbon nanotubes-the route toward applications," *Science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002.
- [31] W. A. De Heer, "Nanotubes and the pursuit of applications," *MRS bulletin*, vol. 29, no. 04, pp. 281–285, 2004.
- [32] A. C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of modern physics*, vol. 81, no. 1, p. 109, 2009.
- [33] A. K. Geim, "Graphene: status and prospects," *science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009.
- [34] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications," *Advanced materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010.
- [35] X. Wang, X. Lin, V. Dravid, J. Ketterson, and R. Chang, "Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge," *Applied Physics Letters*, vol. 66, no. 18, pp. 2430–2432, 1995.

- [36] X. Zhang, X. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, and J. Van Landuyt, "Carbon nano-tubes; their formation process and observation by electron microscopy," *Journal of crystal growth*, vol. 130, no. 3, pp. 368–382, 1993.
- [37] H. Shioyama and T. Akita, "A new route to carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 41, no. 1, pp. 179–181, 2003.
- [38] S. F. Braga, V. R. Coluci, S. B. Legoas, R. Giro, D. S. Galvão, and R. H. Baughman, "Structure and dynamics of carbon nanoscrolls," *Nano letters*, vol. 4, no. 5, pp. 881–884, 2004.
- [39] X. Shi, N. M. Pugno, Y. Cheng, and H. Gao, "Gigahertz breathing oscillators based on carbon nanoscrolls," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 16, pp. 163113–163113, 2009.
- [40] X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao, "A translational nanoactuator based on carbon nanoscrolls on substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 5, pp. 053115–053115, 2010.
- [41] G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, and G. E. Froudakis, "Carbon nanoscrolls: a promising material for hydrogen storage," *Nano letters*, vol. 7, no. 7, pp. 1893–1897, 2007.
- [42] V. Coluci, S. Braga, R. Baughman, and D. Galvao, "Prediction of the hydrogen storage capacity of carbon nanoscrolls," *Physical Review B*, vol. 75, no. 12, p. 125404, 2007.
- [43] S. Braga, V. Coluci, R. Baughman, and D. Galvao, "Hydrogen storage in carbon nanoscrolls: An atomistic molecular dynamics study," *Chemical physics letters*, vol. 441, no. 1, pp. 78–82, 2007.
- [44] X. Shi, Y. Cheng, N. M. Pugno, and H. Gao, "Tunable water channels with carbon nanoscrolls," *Small*, vol. 6, no. 6, pp. 739–744, 2010.
- [45] H. Pan, Y. Feng, and J. Lin, "Ab initio study of electronic and optical properties of multiwall carbon nanotube structures made up of a single rolled-up graphite sheet," *Physical Review B*, vol. 72, no. 8, p. 085415, 2005.
- [46] R. Rurali, V. Coluci, and D. Galvão, "Prediction of giant electroactuation for papyruslike carbon nanoscroll structures: First-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 74, no. 8, p. 85414, 2006.
- [47] K. Maeda, M. Eguchi, W. J. Youngblood, and T. E. Mallouk, "Niobium oxide nanoscrolls as building blocks for dye-sensitized hydrogen production from water under visible light irradiation," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 21, pp. 6770–6778, 2008.

- [48] W. JustináYoungblood *et al.*, "Potassium niobate nanoscrolls incorporating rhodium hydroxide nanoparticles for photocatalytic hydrogen evolution," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 48, pp. 5982–5985, 2008.
- [49] S. A. Corr, M. Grossman, J. D. Furman, B. C. Melot, A. K. Cheetham, K. R. Heier, and R. Seshadri, "Controlled reduction of vanadium oxide nanoscrolls: crystal structure, morphology, and electrical properties," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 20, pp. 6396– 6404, 2008.
- [50] M. A. Bizeto, W. A. Alves, C. A. Barbosa, A. M. Ferreira, and V. R. Constantino, "Evaluation of hexaniobate nanoscrolls as support for immobilization of a copper complex catalyst," *Inorganic chemistry*, vol. 45, no. 16, pp. 6214–6221, 2006.
- [51] C. Jin, F. Lin, K. Suenaga, and S. Iijima, "Fabrication of a freestanding boron nitride single layer and its defect assignments," *Physical review letters*, vol. 102, no. 19, p. 195505, 2009.
- [52] A. Zunger, A. Katzir, and A. Halperin, "Optical properties of hexagonal boron nitride," *Physical Review B*, vol. 13, no. 12, p. 5560, 1976.
- [53] S. Arya and A. D'amico, "Preparation, properties and applications of boron nitride thin films," *Thin Solid Films*, vol. 157, no. 2, pp. 267–282, 1988.
- [54] N. G. Chopra, R. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, "Boron nitride nanotubes," *Science*, vol. 269, no. 5226, pp. 966–967, 1995.
- [55] A. Rubio, J. L. Corkill, and M. L. Cohen, "Theory of graphitic boron nitride nanotubes," *Physical Review B*, vol. 49, no. 7, p. 5081, 1994.
- [56] L. Boulanger, B. Andriot, M. Cauchetier, and F. Willaime, "Concentric shelled and platelike graphitic boron nitride nanoparticles produced by co< sub> 2</sub> laser pyrolysis," *Chemical physics letters*, vol. 234, no. 1, pp. 227–232, 1995.
- [57] E. Perim and D. S. Galvao, "The structure and dynamics of boron nitride nanoscrolls," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 33, p. 335702, 2009.
- [58] X. Li, X. Hao, M. Zhao, Y. Wu, J. Yang, Y. Tian, and G. Qian, "Exfoliation of hexagonal boron nitride by molten hydroxides," *Advanced Materials*, 2013.
- [59] X. Chen, R. A. Boulos, J. F. Dobson, and C. L. Raston, "Shear induced formation of carbon and boron nitride nano-scrolls," *Nanoscale*, vol. 5, no. 2, pp. 498–502, 2013.

- [60] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature materials*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [61] K. Novoselov, A. K. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. K. I. Grigorieva, S. Dubonos, and A. Firsov, "Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene," *nature*, vol. 438, no. 7065, pp. 197–200, 2005.
- [62] 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*, vol. 438, no. 7065, pp. 201–204, 2005.
- [63] R. E. Peierls, "Quelques proprietes typiques des corpses solides," Ann. I. H. Poincare, vol. 5, pp. 177–222, 1935.
- [64] L. Landau, "Zur theorie der phasenumwandlungen ii," *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 11, pp. 26–35, 1937.
- [65] N. D. Mermin, "Crystalline order in two dimensions," *Physical Review*, vol. 176, no. 1, p. 250, 1968.
- [66] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, "Approaching ballistic transport in suspended graphene," *Nature Nanotechnology*, vol. 3, no. 8, pp. 491–495, 2008.
- [67] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *science*, vol. 321, no. 5887, pp. 385–388, 2008.
- [68] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, and G. D. Barber, "Graphane: A two-dimensional hydrocarbon," *Physical Review B*, vol. 75, no. 15, p. 153401, 2007.
- [69] M. Z. Flores, P. A. Autreto, S. B. Legoas, and D. S. Galvao, "Graphene to graphane: a theoretical study," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 46, p. 465704, 2009.
- [70] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Preparation and characterization of graphene oxide paper," *Nature*, vol. 448, no. 7152, pp. 457–460, 2007.
- [71] G. Eda, G. Fanchini, and M. Chhowalla, "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 5, pp. 270–274, 2008.
- [72] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.

- [73] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, *et al.*, "Fluorographene: A two-dimensional counterpart of teflon," *Small*, vol. 6, no. 24, pp. 2877–2884, 2010.
- [74] K.-J. Jeon, Z. Lee, E. Pollak, L. Moreschini, A. Bostwick, C.-M. Park, R. Mendelsberg,
 V. Radmilovic, R. Kostecki, T. J. Richardson, *et al.*, "Fluorographene: a wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence," *ACS nano*, vol. 5, no. 2, pp. 1042–1046, 2011.
- [75] R. Paupitz, P. A. Autreto, S. Legoas, S. G. Srinivasan, A. C. van Duin, and D. Galvão, "Graphene to fluorographene and fluorographane: a theoretical study," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 3, p. 035706, 2013.
- [76] N. Narita, S. Nagai, S. Suzuki, and K. Nakao, "Optimized geometries and electronic structures of graphyne and its family," *Physical Review B*, vol. 58, no. 16, p. 11009, 1998.
- [77] J. Kang, J. Li, F. Wu, S.-S. Li, and J.-B. Xia, "Elastic, electronic, and optical properties of two-dimensional graphyne sheet," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 42, pp. 20466–20470, 2011.
- [78] D. Malko, C. Neiss, F. Viñes, and A. Görling, "Competition for graphene: Graphynes with direction-dependent dirac cones," *Physical Review Letters*, vol. 108, no. 8, p. 086804, 2012.
- [79] M. Bieri, M. Treier, J. Cai, K. Aït-Mansour, P. Ruffieux, O. Gröning, P. Gröning, M. Kastler,
 R. Rieger, X. Feng, *et al.*, "Porous graphenes: two-dimensional polymer synthesis with atomic precision," *Chemical Communications*, no. 45, pp. 6919–6921, 2009.
- [80] D.-e. Jiang, V. R. Cooper, and S. Dai, "Porous graphene as the ultimate membrane for gas separation," *Nano letters*, vol. 9, no. 12, pp. 4019–4024, 2009.
- [81] G. Gao, A. Mathkar, E. Perim, D. Galvao, D. Gao, P. A. da Silva Autreto, C. Sun, L. Cai, and P. M. Ajayan, "Designing nanoscaled hybrids from atomic layered boron nitride with silver nanoparticles deposition," *Journal of Materials Chemistry A*, 2013.
- [82] G. Gao, W. Gao, E. Cannuccia, J. Taha-Tijerina, L. Balicas, A. Mathkar, T. Narayanan, Z. Liu, B. K. Gupta, J. Peng, *et al.*, "Artificially stacked atomic layers: toward new van der waals solids," *Nano letters*, vol. 12, no. 7, pp. 3518–3525, 2012.
- [83] Z. Liu, L. Song, S. Zhao, J. Huang, L. Ma, J. Zhang, J. Lou, and P. M. Ajayan, "Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers," *Nano letters*, vol. 11, no. 5, pp. 2032–2037, 2011.

- [84] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. Wang, K. Storr, L. Balicas, *et al.*, "Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains," *Nature materials*, vol. 9, no. 5, pp. 430–435, 2010.
- [85] K. Takeda and K. Shiraishi, "Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite," *Physical Review B*, vol. 50, pp. 84246–14922, 1994.
- [86] G. G. Guzmán-Verri and L. L. Y. Voon, "Electronic structure of silicon-based nanostructures," *Physical Review B*, vol. 76, no. 7, p. 075131, 2007.
- [87] S. Lebegue and O. Eriksson, "Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory," *Physical Review B*, vol. 79, no. 11, p. 115409, 2009.
- [88] M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanasev, and A. Stesmans, "Electronic properties of twodimensional hexagonal germanium," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 8, pp. 082111– 082111, 2010.
- [89] C. Léandri, H. Oughaddou, B. Aufray, J. Gay, G. Le Lay, A. Ranguis, and Y. Garreau, "Growth of si nanostructures on ag (001)," *Surface science*, vol. 601, no. 1, pp. 262–267, 2007.
- [90] G. Le Lay, B. Aufray, C. Léandri, H. Oughaddou, J.-P. Biberian, P. De Padova, M. Dávila, B. Ealet, and A. Kara, "Physics and chemistry of silicene nano-ribbons," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 2, pp. 524–529, 2009.
- [91] A. Kara, C. Léandri, M. Davila, P. De Padova, B. Ealet, H. Oughaddou, B. Aufray, and G. Le Lay, "Physics of silicene stripes," *Journal of superconductivity and novel magnetism*, vol. 22, no. 3, pp. 259–263, 2009.
- [92] B. Aufray, A. Kara, S. Vizzini, H. Oughaddou, C. Léandri, B. Ealet, and G. Le Lay, "Graphene-like silicon nanoribbons on ag (110): A possible formation of silicene," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 18, pp. 183102–183102, 2010.
- [93] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, "Epitaxial growth of a silicene sheet," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 22, pp. 223109–223109, 2010.
- [94] P. De Padova, C. Quaresima, C. Ottaviani, P. M. Sheverdyaeva, P. Moras, C. Carbone, D. Topwal, B. Olivieri, A. Kara, H. Oughaddou, *et al.*, "Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 26, pp. 261905– 261905, 2010.

- [95] S. B. Fagan, R. Baierle, R. Mota, A. J. da Silva, and A. Fazzio, "Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 61, no. 15, p. 9994, 2000.
- [96] J. Bai, X. Zeng, H. Tanaka, and J. Zeng, "Metallic single-walled silicon nanotubes," *Proce-edings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 101, no. 9, pp. 2664–2668, 2004.
- [97] P. Pradhan and A. Ray, "A hybrid density functional study of armchair si and ge nanotubes," *arXiv preprint physics/0507205*, 2005.
- [98] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang, and D. Yang, "Silicon nanotubes," Advanced Materials, vol. 14, no. 17, pp. 1219–1221, 2002.
- [99] S. Y. Jeong, J. Y. Kim, H. D. Yang, B. N. Yoon, S.-H. Choi, H. K. Kang, C. W. Yang, and Y. H. Lee, "Synthesis of silicon nanotubes on porous alumina using molecular beam epitaxy," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 14, pp. 1172–1176, 2003.
- [100] O. G. Schmidt and K. Eberl, "Nanotechnology: Thin solid films roll up into nanotubes," *Nature*, vol. 410, no. 6825, pp. 168–168, 2001.
- [101] D. Jose and A. Datta, "Understanding of the buckling distortions in silicene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 46, pp. 24639–24648, 2012.
- [102] H. A. Jahn and E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states.
 i. orbital degeneracy," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 161, no. 905, pp. 220–235, 1937.
- [103] I. B. Bersuker, "Modern aspects of the jahn-teller effect theory and applications to molecular problems," *Chemical reviews*, vol. 101, no. 4, pp. 1067–1114, 2001.
- [104] U. Opik and M. Pryce, "Studies of the jahn-teller effect. i. a survey of the static problem," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 238, no. 1215, pp. 425–447, 1957.
- [105] I. B. Bersuker, N. N. Gorinchoi, and V. Z. Polinger, "On the origin of dynamic instability of molecular systems," *Theoretica chimica acta*, vol. 66, no. 3-4, pp. 161–172, 1984.
- [106] I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*. Cambridge University Press, 2006.
- [107] I. B. Bersuker, "Pseudo-jahn-teller effect a two-state paradigm in formation, deformation, and transformation of molecular systems and solids," *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 3, pp. 1351–1390, 2013.

- [108] K. Tamao, M. Kobayashi, T. Matsuo, S. Furukawa, and H. Tsuji, "The first observation of electroluminescence from di (2-naphthyl) disilene, an sisi double bond-containing π -conjugated compound," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 7, pp. 1030–1032, 2012.
- [109] L. Blancafort, M. J. Bearpark, and M. A. Robb, "Ring puckering of cyclooctatetraene and cyclohexane is induced by pseudo-jahn-teller coupling," *Molecular Physics*, vol. 104, no. 13-14, pp. 2007–2010, 2006.
- [110] L. Verlet, "Computer"experiments"on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules," *Physical review*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.
- [111] P. H. Hünenberger, "Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations," in *Advanced Computer Simulation*, pp. 105–149, Springer, 2005.
- [112] W. G. Hoover, Molecular Dynamics (Lecture Notes in Physics, 258). Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [113] D. J. Evans and B. L. Holian, "The nose–hoover thermostat," *The Journal of chemical physics*, vol. 83, no. 8, pp. 4069–4074, 1985.
- [114] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. Colwell, W. Goddard Iii, and W. Skiff, "Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 25, pp. 10024–10035, 1992.
- [115] D. W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films," *Physical Review B*, vol. 42, no. 15, p. 9458, 1990.
- [116] J. Che, T. Çagin, and W. A. Goddard III, "Studies of fullerenes and carbon nanotubes by an extended bond order potential," *Nanotechnology*, vol. 10, no. 3, p. 263, 1999.
- [117] S. J. Stuart, A. B. Tutein, and J. A. Harrison, "A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 14, pp. 6472– 6486, 2000.
- [118] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, and S. B. Sinnott, "A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, no. 4, p. 783, 2002.
- [119] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.

- [120] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [121] W. Kohn, "Nobel lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5, pp. 1253–1266, 1999.
- [122] K. Capelle, "A bird's-eye view of density-functional theory," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, no. 4A, pp. 1318–1343, 2006.
- [123] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.
- [124] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [125] Q. Wu and W. Yang, "Empirical correction to density functional theory for van der waals interactions," *The Journal of chemical physics*, vol. 116, no. 2, pp. 515–524, 2002.
- [126] J. P. Perdew and M. Levy, "Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities," *Physical Review Letters*, vol. 51, no. 20, p. 1884, 1983.
- [127] B. Delley, "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules," *The Journal of chemical physics*, vol. 92, no. 1, pp. 508–517, 1990.
- [128] B. Delley, "From molecules to solids with the dmol3 approach," *The Journal of chemical physics*, vol. 113, no. 18, pp. 7756–7764, 2000.
- [129] J. P. Perdew, "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas," *Physical Review B*, vol. 33, no. 12, p. 8822, 1986.
- [130] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [131] J. P. Perdew and Y. Wang, "Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas," *Physical Review B*, vol. 46, no. 20, p. 12947, 1992.
- [132] a. A. Becke, "A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 4, pp. 2547–2553, 1988.
- [133] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals," *Physical Review B*, vol. 59, no. 11, p. 7413, 1999.

- [134] A. D. Boese and N. C. Handy, "A new parametrization of exchange–correlation generalized gradient approximation functionals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 13, pp. 5497–5503, 2001.
- [135] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density," *Physical Review B*, vol. 37, no. 2, p. 785, 1988.
- [136] T. Tsuneda, T. Suzumura, and K. Hirao, "A new one-parameter progressive colle–salvettitype correlation functional," *The Journal of chemical physics*, vol. 110, no. 22, pp. 10664– 10678, 1999.
- [137] E. Perim, R. Paupitz, and D. S. Galvao, "Controlled route to the fabrication of carbon and boron nitride nanoscrolls: A molecular dynamics investigation," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 5, pp. 054306–054306, 2013.
- [138] T. T. Xu, J.-G. Zheng, N. Wu, A. W. Nicholls, J. R. Roth, D. A. Dikin, and R. S. Ruoff, "Crystalline boron nanoribbons: synthesis and characterization," *Nano Letters*, vol. 4, no. 5, pp. 963–968, 2004.
- [139] Y. Xiong, Y. Xie, X. Li, and Z. Li, "Production of novel amorphous carbon nanostructures from ferrocene in low-temperature solution," *Carbon*, vol. 42, no. 8, pp. 1447–1453, 2004.
- [140] V. H. Crespi, N. G. Chopra, M. L. Cohen, A. Zettl, and S. G. Louie, "Anisotropic electronbeam damage and the collapse of carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 54, no. 8, p. 5927, 1996.
- [141] P. Mahanandia, K. Nanda, V. Prasad, and S. Subramanyam, "Synthesis and characterization of carbon nanoribbons and single crystal iron filled carbon nanotubes," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 12, pp. 3252–3262, 2008.
- [142] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. R\u00e4der, and K. M\u00fcllen, "Two-dimensional graphene nanoribbons," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 13, pp. 4216–4217, 2008.
- [143] X. Wen, W. Zhang, and S. Yang, "Synthesis of cu (oh) 2 and cuo nanoribbon arrays on a copper surface," *Langmuir*, vol. 19, no. 14, pp. 5898–5903, 2003.
- [144] M. Terrones, A. R. Botello-Méndez, J. Campos-Delgado, F. López-Urías, Y. I. Vega-Cantú, F. J. Rodríguez-Macías, A. L. Elías, E. Muñoz-Sandoval, A. G. Cano-Márquez, J.-C. Charlier, *et al.*, "Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications," *Nano Today*, vol. 5, no. 4, pp. 351–372, 2010.

- [145] H. Murayama and T. Maeda, "A novel form of filamentous graphite," 1990.
- [146] J. Campos-Delgado, Y. Kim, T. Hayashi, A. Morelos-Gómez, M. Hofmann, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, R. Shull, M. Dresselhaus, *et al.*, "Thermal stability studies of cvdgrown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation," *Chemical Physics Letters*, vol. 469, no. 1, pp. 177–182, 2009.
- [147] J. Campos-Delgado, J. M. Romo-Herrera, X. Jia, D. A. Cullen, H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, Z. Ren, D. J. Smith, Y. Okuno, *et al.*, "Bulk production of a new form of sp2 carbon: Crystalline graphene nanoribbons," *Nano letters*, vol. 8, no. 9, pp. 2773–2778, 2008.
- [148] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors," *Science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232, 2008.
- [149] M. Terrones, "Materials science: nanotubes unzipped," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 845– 846, 2009.
- [150] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, "Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 877–880, 2009.
- [151] H. Zeng, C. Zhi, Z. Zhang, X. Wei, X. Wang, W. Guo, Y. Bando, and D. Golberg, ""white graphenes": boron nitride nanoribbons via boron nitride nanotube unwrapping," *Nano letters*, vol. 10, no. 12, pp. 5049–5055, 2010.
- [152] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour, "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 458, no. 7240, pp. 872–876, 2009.
- [153] A. G. Cano-Márquez, F. J. Rodríguez-Macias, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramírez-González, D. A. Cullen, D. J. Smith, M. Terrones, and Y. I. Vega-Cantú, "Ex-mwnts: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes," *Nano letters*, vol. 9, no. 4, pp. 1527–1533, 2009.
- [154] K. J. Erickson, A. L. Gibb, A. Sinitskii, M. Rousseas, N. Alem, J. M. Tour, and A. K. Zettl, "Longitudinal splitting of boron nitride nanotubes for the facile synthesis of high quality boron nitride nanoribbons," *Nano letters*, vol. 11, no. 8, pp. 3221–3226, 2011.
- [155] Ç. Öncel and Y. Yürüm, "Carbon nanotube synthesis via the catalytic cvd method: a review on the effect of reaction parameters," *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nonstructures*, vol. 14, no. 1, pp. 17–37, 2006.

- [156] C. E. Baddour and C. Briens, "Carbon nanotube synthesis: a review," *International journal of chemical reactor engineering*, vol. 3, no. 1, 2005.
- [157] C. H. See and A. T. Harris, "A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 46, no. 4, pp. 997– 1012, 2007.
- [158] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites science and technology*, vol. 61, no. 13, pp. 1899–1912, 2001.
- [159] A. Morelos-Gomez, S. M. Vega-Diaz, V. J. Gonzalez, F. Tristan-Lopez, R. Cruz-Silva, K. Fujisawa, H. Muramatsu, T. Hayashi, X. Mi, Y. Shi, *et al.*, "Clean nanotube unzipping by abrupt thermal expansion of molecular nitrogen: graphene nanoribbons with atomically smooth edges," *ACS nano*, vol. 6, no. 3, pp. 2261–2272, 2012.
- [160] C. Tang, W. Guo, and C. Chen, "Structural and mechanical properties of partially unzipped carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 83, no. 7, p. 075410, 2011.
- [161] R. dos Santos, E. Perim, P. Autreto, G. Brunetto, and D. Galvao, "On the unzipping of multiwalled carbon nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 23, no. 46, p. 465702, 2012.
- [162] E. Perim, P. Autreto, R. Paupitz, and D. Galvao, "Dynamical aspects of the unzipping of multiwalled boron nitride nanotubes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 44, pp. 19147–19150, 2013.
- [163] S. Plimpton, P. Crozier, and A. Thompson, "Lammps-large-scale atomic/molecular massively parallel simulator," *Sandia National Laboratories*, 2007.
- [164] X. Wang, "Deformation guided unzipping of nanotubes: a first-principles study," *Physics Letters A*, vol. 374, no. 48, pp. 4894–4898, 2010.
- [165] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, "Impermeable atomic membranes from graphene sheets," *Nano letters*, vol. 8, no. 8, pp. 2458–2462, 2008.
- [166] T. Sharifi, E. Gracia-Espino, H. R. Barzegar, X. Jia, F. Nitze, G. Hu, P. Nordblad, C.-W. Tai, and T. Wågberg, "Formation of nitrogen-doped graphene nanoscrolls by adsorption of magnetic γ-fe2o3 nanoparticles," *Nature communications*, vol. 4, 2013.
- [167] A. Y. Liu and M. L. Cohen, "Prediction of new low compressibility solids," *Science*, vol. 245, no. 4920, pp. 841–842, 1989.

- [168] M. H. V. Huynh, M. A. Hiskey, J. G. Archuleta, and E. L. Roemer, "Preparation of nitrogenrich nanolayered, nanoclustered, and nanodendritic carbon nitrides," *Angewandte Chemie*, vol. 117, no. 5, pp. 747–749, 2005.
- [169] J. Li, C. Cao, and H. Zhu, "Synthesis and characterization of graphite-like carbon nitride nanobelts and nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 11, p. 115605, 2007.
- [170] L. J. Hall, V. R. Coluci, D. S. Galvão, M. E. Kozlov, M. Zhang, S. O. Dantas, and R. H. Baughman, "Sign change of poisson's ratio for carbon nanotube sheets," *Science*, vol. 320, no. 5875, pp. 504–507, 2008.
- [171] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. Kim, M. Terrones, and M. Dresselhaus, "Nanotechnology: 'buckypaper' from coaxial nanotubes," *Nature*, vol. 433, no. 7025, pp. 476–476, 2005.
- [172] V. Rodrigues, F. Sato, D. Galvao, and D. Ugarte, "Size limit of defect formation in pyramidal pt nanocontacts," *Physical review letters*, vol. 99, no. 25, p. 255501, 2007.
- [173] V. Romero, T. Witten, and E. Cerda, "Multiple coiling of an elastic sheet in a tube," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, vol. 464, no. 2099, pp. 2847–2866, 2008.
- [174] D.-B. Zhang, E. Akatyeva, and T. Dumitrică, "Bending ultrathin graphene at the margins of continuum mechanics," *Physical review letters*, vol. 106, no. 25, p. 255503, 2011.
- [175] E. Perim, A. Fonseca, N. Pugno, and D. Galvao, "Violation of the universal behavior of membranes inside cylindrical tubes at nanoscale," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 105, no. 5, p. 56002, 2014.
- [176] Y. Ding, Y. Wang, S. Shi, and W. Tang, "Electronic structures of porous graphene, bn, and bc2n sheets with one-and two-hydrogen passivations from first principles," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 13, pp. 5334–5343, 2011.
- [177] A. Balaban, C. Rentia, and E. Ciupitu, "Chemical graphs. 6. estimation of relative stability of several planar and tridimensional lattices for elementary carbon," *Revue Roumaine De Chimie*, vol. 13, no. 2, pp. 231–+, 1968.
- [178] G. Brunetto, P. Autreto, L. Machado, B. Santos, R. P. dos Santos, and D. S. Galvao, "Nonzero gap two-dimensional carbon allotrope from porous graphene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 23, pp. 12810–12813, 2012.

- [179] B. Aradi, B. Hourahine, and T. Frauenheim, "Dftb+, a sparse matrix-based implementation of the dftb method," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 26, pp. 5678–5684, 2007.
- [180] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, "Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms," *Nature*, vol. 395, no. 6704, pp. 780–783, 1998.
- [181] Y. Lu, J. Y. Huang, C. Wang, S. Sun, and J. Lou, "Cold welding of ultrathin gold nanowires," *Nature nanotechnology*, vol. 5, no. 3, pp. 218–224, 2010.
- [182] H. Troiani, M. Miki-Yoshida, G. Camacho-Bragado, M. Marques, A. Rubio, J. Ascencio, and M. Jose-Yacaman, "Direct observation of the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes and their junctions at the atomic level," *Nano letters*, vol. 3, no. 6, pp. 751– 755, 2003.
- [183] P. Ajayan and S. Iijima, "Electron-beam-enhanced flow and instability in amorphous silica fibres and tips," *Philosophical magazine letters*, vol. 65, no. 1, pp. 43–48, 1992.