



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

JOHNATHAN MENDES SODRÉ

MODELAGEM DE NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO

ANÁPOLIS - GO
2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CAMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLÓGICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS MOLECULARES

**MODELAGEM DE NANOTUBOS DE NITRETO
DE GÁLIO**

JOHNATHAN MENDES SODRÉ

ANÁPOLIS – GO
2016

JOHNATHAN MENDES SODRÉ

MODELAGEM DE NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Área de concentração: Físico-química

Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Anápolis – GO
2016

MODELAGEM DE NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO

JOHNATHAN MENDES SODRÉ

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

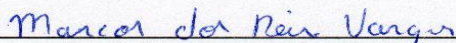
Aprovada em 26/02/2016 por:



Prof. Dr. José Divino dos Santos (UEG)



Prof. Dr. Renato Rosseto (UEG)



Prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas (IFG)

ANÁPOLIS – GO
FEVEREIRO 2016

DEDICATÓRIA

Dedico este para a minha família, que é tudo para mim.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, pelo apoio financeiro (bolsa), o qual permitiu que eu tivesse dedicação exclusiva para o mestrado.

A minha família, pelo apoio e incentivo dado nos momentos de adversidade.

Ao prof. Dr. José Divino dos Santos, por aceitar me orientar e por ser sempre solícito durante os dois anos que trabalhamos juntos. Pelas indagações feitas, ampliando ainda mais o meu senso crítico.

Ao prof. Dr. Hernane de Toledo Barcelos, pela participação e contribuições dadas na banca de qualificação .

Ao prof. Dr. Renato Rosseto, pela participação e contribuições dadas na banca de qualificação e por aceitar participar da banca de defesa da dissertação.

Ao prof. Dr. Marcos dos Reis Vargas, pelas contribuições dadas no início do mestrado e por aceitar participar da banca de defesa da dissertação.

As professoras Maria do Perpétuo Socorro (E. M. Prof. Georgeta Rivalino Duarte) e Cláudia (E. M. Prof. Deushaydes Rodrigues de Oliveira) que forneceram as bases para minha formação matemática. A prof. Dra. Sandra Longhin que mudou minha forma de ver e pensar a Química; aos professores Dr. Sergio Botelho e Dr. Danni Pereira, que foram mais do que simples orientadores; aos professores Dr. Joachim Zang, Warde Zang, Marcos dos Reis, Hernane Barcelos e a todos que sempre acreditaram no meu potencial e que compartilharam seus conhecimentos durante a época da graduação no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. E a todos os demais professores que contribuíram com a minha formação acadêmica.

A todos os meus colegas de graduação e mestrado, pois sem a presença deles os dias seriam mais longos.

“Ordo ab Chao”

RESUMO

Os nanotubos podem ser classificados com relação a sua simetria em quirais e aquirais (*armchair* e *zigzag*). Diversas metodologias vêm sendo utilizadas para a síntese de nanotubos, logo, espera-se que as estruturas obtidas apresentem diferentes características estruturais (diâmetro, comprimento e espessura da parede). Neste trabalho foram estudados os nanotubos de nitreto de gálio de parede simples, os modelos foram obtidos através do enrolamento de um plano de átomos, utilizando algoritmos escritos em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux. Foram utilizadas duas metodologias para gerar os planos de nitreto de gálio. A primeira baseia-se na estrutura do grafeno, onde os átomos de Ga e N substituíram os átomos de C, a segunda baseia-se no plano (0001) do cristal de GaN na fase hexagonal (wurtzita). A partir das coordenadas dos átomos foi feita a otimização dos modelos utilizando o método semi-empírico PM7. Observou-se que após a otimização houve uma pequena distorção nas extremidades dos modelos para compensar os efeitos das valências livres, reduzindo a distância de ligação Ga-N. As coordenadas otimizadas foram coletadas e utilizadas nos cálculos *ab initio*, Hartree-Fock (RHF) e Teoria do Funcional da Densidade (B3LYP) com os conjuntos de base 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p) e 6-311G. A diferença de energia |HOMO-LUMO| foi calculada, sendo possível observar que esta propriedade está fortemente ligada a geometria dos nanotubos insaturados. Analisando a densidade de estados e as contribuições orbitais verificou-se que os modelos aquirais apresentam bandas similares, porém alguns orbitais entre as regiões do HOMO e do LUMO reduz a distância entre as bandas, para os modelos *zigzag*. As distribuições das cargas de Mulliken e os momentos de dipolo demonstraram que as estruturas *armchair* são apolares, enquanto que as estruturas *zigzag* são polares, para os modelos obtidos pelas duas metodologias.

Palavras-Chave: Nitreto de Gálio, Nanotubos, Química Teórica, Propriedades Eletrônicas, Métodos Mecânico-Quânticos

ABSTRACT

Nanotubes can be classified with respect to their symmetry in chiral and achiral (armchair and zigzag). Several methods have been used to nanotubes synthesis, thus it is expected that the structures obtained have different structural characteristics (diameter, length and wall thickness). In this work we studied single wall gallium nitride nanotubes, the models were obtained through winding a plane of atoms, using algorithms written in Shell Bash programming language for Linux. Two methods were used to generate the planes of gallium nitride. The first is based on graphene structure, where Ga and N atoms replaced the carbon atoms. The second is based on the plane (0001) of hexagonal phase from gallium nitride crystal (wurtzite). The optimization of atoms coordinates was made using the PM7 semiempirical method. It was observed that after optimization there was a small distortion at the edges of models to compensate the effects of free valences, reducing the Ga-N bond distance. The optimized coordinates were collected and used in *ab initio* calculations, Hartree-Fock (RHF) and Density Functional Theory (B3LYP) with the basis sets 3-21G, 6-31G, 6-31G(d, p) and 6-311G. The energy difference |HOMO-LUMO| was calculated, revealing that this property is strongly linked to the geometry of the unsaturated nanotubes. Analyzing the density of states and the orbital contributions it was found that the achiral models show similar bands, however some orbitals between HOMO and LUMO decrease the band distance, for zigzag models. The Mulliken charges distribution and dipole moments have shown that the armchair structures are non-polar, while the zigzag structures are polar.

Keywords: Gallium Nitride, Nanotubes, Theoretical Chemistry, Electronic Properties, Quantum Mechanic Methods

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura hexagonal do nitreto de gálio. Os átomos pequenos representam o N e os átomos grandes representam o Ga.....	23
Figura 2.2 - Representação de como pode ser construído os nanotubos de carbono nas conformações quiral, zigzag e armchair (VARGAS, 2009).....	26
Figura 2.3 - Ilustração esquemática do processo de moldagem epitaxial para criação de nanotubos de GaN (Adaptado de GOLDBERGER et al., 2003)	27
Figura 3.1 - Fluxograma detalhando a metodologia utilizada para (1) a geração e (2) o cálculo das propriedades dos modelos	30
Figura 3.2 – (a) plano de grafeno e (b) plano de nitreto de gálio baseado no grafeno.....	31
Figura 3.3 – Unidades de repetição para a geração dos níveis nos nanotubos armchair e zigzag.....	32
Figura 3.4 – Metodologia para a geração das coordenadas do tubo $(4,4)_8$ a partir do plano (grafeno)	33
Figura 3.5 – (a) célula unitária da wurtzita e (b) plano (0001)	34
Figura 3.6 – Plano (0001), vista lateral.....	34
Figura 3.7 – Metodologia para a geração dos modelos a partir da estrutura cristalina	35
Figura 3.8 – Modelo de nanotubo armchair obtido pelo enrolamento do plano (0001)	35
Figura 3.9 – Modelos de nanotubos de GaN quirais. (a) $(5,3)$, (b) $(7,1)$, (c) $(7,5)$ e (d) $(11,1)$	36
Figura 3.10 – Modelo $(8,0)_4$ saturado.....	37
Figura 3.11 – Distâncias de ligação nos modelos (a) armchair $(4,4)_2$ e (b) zigzag $(8,0)_2$	39
Figura 4.1 – Modelos $(5,5)_5$ baseados no (a) plano (0001) e (b) no grafeno.....	42
Figura 4.2 – Modelos $(10,0)_5$ baseados no (a) plano (0001) e (b) no grafeno.....	42
Figura 4.3 – Energia de otimização modelos <i>armchair</i>	43
Figura 4.4 – Energia de otimização modelos <i>zigzag</i>	44
Figura 4.5 - Otimização dos modelos gerados pelo método do (a) grafeno e do (b) plano (0001)	44
Figura 4.6 - Vista superior do modelo $(5,5)_{10}$ otimizado, baseado no (a) grafeno e (b) plano (0001)....	46
Figura 4.7 - Distâncias de ligação nos modelos <i>armchair</i>	51
Figura 4.8 - Distâncias de ligação nos modelos <i>zigzag</i>	52
Figura 4.9 - Variação de energia. (a) <i>armchair</i> (HF/3-21G), (b) <i>zigzag</i> (HF/3-21G), (c) <i>armchair</i> (HF/6-311G) e <i>zigzag</i> (HF/6-311G).....	54

Figura 4.10 - Variação de energia. (a) <i>armchair</i> (B3LYP /3-21G), (b) <i>zigzag</i> (B3LYP /3-21G), (c) <i>armchair</i> (B3LYP /6-311G) e <i>zigzag</i> (B3LYP/6-311G)	55
Figura 4.11 - HOMO-LUMO dos modelos (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> , método HF/6-311G	56
Figura 4.12 - HOMO-LUMO dos modelos (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> , método B3LYP/6-311G	56
Figura 4.13 - Avaliação do HOMO-LUMO em função do diâmetro usando o método PM7	57
Figura 4.14 - Cargas de Mulliken para os modelos (2,2), (3,3), (4,4) e (5,5) com 10 níveis	59
Figura 4.15 - Cargas de Mulliken para os modelos (4,0), (6,0), (8,0) e (10,0) com 10 níveis	59
Figura 4.16 - Cargas totais de Mulliken por nível para os modelos (2,2), (3,3), (4,4) e (5,5) com 10 níveis	60
Figura 4.17 - Cargas totais de Mulliken por nível para os modelos (4,0), (6,0), (8,0) e (10,0) com 10 níveis	61
Figura 4.18 - Momento de dipolo (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> , usando o método HF/6-311G	62
Figura 4.19 - Momento de dipolo (a) <i>armchair</i> e (b) <i>zigzag</i> , usando o método B3LYP/6-311G	62
Figura 4.20 - DOS para os modelos (a) (5,5) ₁₀ e (b) (10,0) ₁₀	63
Figura 4.21 - Contribuição Orbital aplicada a DOS para o modelo <i>armchair</i> (5,5) ₁₀ . Contribuição dos átomos de Ga e N, e dos orbitais S e P	64
Figura 4.22 - Contribuição Orbital (%) por nível para o modelo <i>armchair</i> (5,5) ₁₀	65
Figura 4.23 - Orbitais (a) HOMO e (b) LUMO para o modelo (5,5) ₁₀	66
Figura 4.24 - Contribuição Orbital aplicada a DOS para o modelo <i>zigzag</i> (5,5) ₁₀ . Contribuição dos átomos de Ga e N, e dos orbitais S e P	67
Figura 4.25 - Contribuição Orbital (%) por nível para o modelo <i>zigzag</i> (10,0) ₁₀	68
Figura 4.26 - Orbitais (a) HOMO e (b) LUMO para o modelo (10,0) ₁₀	68
Figura 4.27 – Modelos (a) (4,4), (b) (5,3), (c) (6,2), (d) (7,1) e (e) (8,0)	69
Figura.28 - Variação de energia em função do número de átomos das estruturas com 8 unidades	70
Figura 4.29 - HOMO-LUMO em função quiralidade dos modelos com 8 unidades de GaN por nível	70
Figura 4.30 - Polaridade em função quiralidade dos modelos com 8 unidades de GaN por nível	71
Figura 4.31 - Modelos (a) (6,6), (b) (7,5), (c) (8,4), (d) (9,3), (e) (10,2), (f) (11,1) e (g) (12,0)	71
Figura 4.32 - Variação de energia em função do número de átomos das estruturas com 12 unidades	71
Figura 4.33 - HOMO-LUMO em função quiralidade dos modelos com 12 unidades de GaN por nível	72

Figura 4.34 - Polaridade em função quiralidade dos modelos com 12 unidades de GaN por nível	72
Figura 4.35 – (a) Energia Total e (b) ΔE em função do número de níveis, para os modelos <i>zigzag</i> saturados	73
Figura 4.36 - (a) Polaridade e (b) HOMO-LUMO , para os modelos <i>zigzag</i> saturados	74
Figura 4.37 - Processo de formação de um defeito intrínseco: substituição de um átomo de Ga.....	75
Figura 4.38 - Modelos (5,5) ₇ dopados com (a) N, (b) O, (c) Al, (d) Si e (e) Zn.....	76
Figura 4.39 - (a) HOMO-LUMO e (b) Polaridade do modelo (5,5) ₇ dopado	77

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Tabela 4.1 – Diâmetro médio (Å) dos modelos <i>armchair</i> insaturados baseados no grafeno	45
Tabela 4.2 – Diâmetro médio (Å) dos modelos <i>armchair</i> insaturados baseados no plano (0001)	46
Tabela 4.3 – Diâmetro médio (Å) dos modelos <i>zigzag</i> insaturados baseados no grafeno.....	47
Tabela 4.4 – Diâmetro médio (Å) dos modelos <i>zigzag</i> insaturados baseados no plano (0001)	47
Tabela 4.5 – Desvio padrão (σ) do diâmetro dos modelos <i>armchair</i> insaturados	48
Tabela 4.6 – Desvio padrão (σ) do diâmetro dos modelos <i>zigzag</i> insaturados.....	49
Tabela 4.7 – Comprimento (Å) dos modelos <i>armchair</i> insaturados.....	49
Tabela 4.8 – Comprimento (Å) dos modelos <i>zigzag</i> insaturados	49
Tabela 4.9 – Distâncias médias de ligação dos modelos <i>armchair</i> insaturados obtidos pela metodologia do grafeno.....	52
Tabela 4.10 – Distâncias médias de ligação dos modelos <i>armchair</i> insaturados obtidos pela metodologia do plano (0001).....	52
Tabela 4.11 – Distâncias médias de ligação dos modelos <i>zigzag</i> insaturados obtidos pela metodologia do grafeno	53
Tabela 4.12 – Distâncias médias de ligação dos modelos <i>zigzag</i> insaturados obtidos pela metodologia do plano (0001)	53
Tabela 4.13 – Contribuição Orbital (%) próxima das regiões de valência e de condução, para o modelo (5,5) ₁₀ na conformação <i>armchair</i>	65
Tabela 4.14 – Contribuição Orbital (%) próxima das regiões de valência e de condução, para o modelo (10,0) ₁₀ na conformação <i>zigzag</i>	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(n, 0) – Notação para nanotubos na conformação *zigzag*

(n, m) – Notação para nanotubos quirais

(n, n) – Notação para nanotubos na conformação *armchair*

3-21G – conjunto de base, 3 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 2 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência

6-311G – conjunto de base, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência, 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência e 1 função gaussiana extra para a parte externa da camada de valência

6-31G – conjunto de base, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência

6-31G(d, p) – conjunto de base polarizada, 6 funções gaussianas primitivas para a parte interna, 3 funções gaussianas para a parte interna da camada de valência e 1 função gaussiana para a parte externa da camada de valência

ATK – *Atomistix ToolKit*

B3LYP – *Becke Three Parameter Hybrid Functionals, Lee-Yang-Parr*

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

DFT – *Density Functional Theory*

DOS – *Density of States*

GaN – *nitreto de gálio*

Gaussian – *Gaussian Electronic Structure Program*

GGA – *Generalized Gradient Approximation*

HF – método de Hartree-Fock

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

IFG – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de Goiás

LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

MOPAC – *Molecular Orbital PACkage*

NPM – Nanotubos de paredes múltiplas

NPS – Nanotubos de parede simples

PM7 – *Parametric Method Seven*

RHF – método de Hartree-Fock Restrito

UEG – Universidade Estadual de Goiás

vdW – método de interações de *Van der Waals*

LISTA DE SÍMBOLOS

“~” – aproximadamente

“m” – mili, 10^{-3}

“n” – nano, 10^{-9}

“Å” – angstrom, 10^{-10} m, unidade de comprimento

“ σ ” – desvio padrão

“ Δ ” – Delta, variação

“eV” – elétron-volt, unidade de energia

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA	21
2.1.1	<i>Defeitos e Dopagens</i>	21
2.1.2	<i>Nitreto de Gálio</i>	22
2.2	NANOTUBOS	24
2.2.1	<i>Nanotubos de Carbono</i>	24
2.2.2	<i>Nanotubos de Nitreto de Gálio</i>	26
3	METODOLOGIA	29
3.1	GERAÇÃO DOS MODELOS	30
3.1.1	<i>Estrutura do Grafeno</i>	31
3.1.2	<i>Estrutura Cristalina</i>	33
3.1.3	<i>Modelos Quirais</i>	36
3.1.4	<i>Modelos Saturados</i>	37
3.2	CÁLCULOS TEÓRICOS	37
3.2.1	<i>Otimização das Estruturas</i>	37
3.2.2	<i>Cálculos Ab Initio</i>	38
3.3	COLETA E ANÁLISE DOS DADOS	38
3.3.1	<i>Distância de Ligação, Diâmetro e Comprimento</i>	38
3.3.2	<i>Variação de Energia e Energia de Curvatura</i>	40
3.3.3	<i> HOMO-LUMO </i>	40
3.3.4	<i>Distribuição de Cargas</i>	41
3.3.5	<i>Densidade de Estados e Contribuição Orbital</i>	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1	GERAÇÃO DOS MODELOS	42
4.2	OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS	43

4.3 VARIAÇÃO DE ENERGIA.....	54
4.4 HOMO-LUMO	55
4.5 DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS DE MULLIKEN E DIPOLO.....	58
4.6 DOS E CONTRIBUIÇÃO ORBITAL.....	62
4.7 MODELOS QUIRAIS.....	69
4.8 MODELOS SATURADOS	73
4.9 DEFEITOS E DOPAGENS	74
5 CONCLUSÕES	78
5 REFERÊNCIAS.....	80
ANEXO I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	88
1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER	89
2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK.....	89
3 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)	90
4 O MÉTODO SEMI-EMPÍRICO PM7	91
APÊNDICE A – PRINCIPAIS ALGORITMOS DESENVOLVIDOS.....	93
1 ALGORITMO PARA A GERAÇÃO DOS MODELOS QUIRAIS	93
2 ALGORITMOS PARA A GERAÇÃO DOS MODELOS ARMCHAIR E ZIGZAG BASEADOS NO GRAFENO.....	101
3 ALGORITMO PARA COLETA DA DENSIDADE DE ESTADOS (MOPAC)	105
4 ALGORITMO PARA COLETA DA DENSIDADE DE ESTADOS (GAUSSIAN)	108
5 ALGORITMO PARA CALCULAR A CONTRIBUIÇÃO ORBITAL.....	114
APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	125
APÊNDICE C – ARTIGO PRODUZIDO.....	129
APÊNDICE D – TABELAS COMPLEMENTARES.....	144

1 INTRODUÇÃO

Desde a obtenção dos primeiros fulerenos (KROTO et al., 1985) vêm sendo reportadas pesquisas intensivas sobre nanoestruturas devido as suas propriedades físicas e químicas, apresentando-se como precursores para o desenvolvimento de novos materiais.

Os primeiros nanotubos estudados foram os de carbono (IJIMA, 1991), porém no ano seguinte foi reportada a síntese de nanotubos de WS₂ (TENNE et al., 1992), dando início a uma nova classe de nanotubos, denominados nanotubos inorgânicos (REMSKAR, 2004). Diversos nanotubos inorgânicos vêm sendo reportados desde 1992, tais como os nanotubos de MoS₂ (FELDMAN et al., 1995), BN (CHOPRA et al., 1995), SiO₂ (NAKAMURA; MATSUI, 1995), TiO₂ (KASUGA et al., 1998), CdS (RAO et al., 2001), Ga₂O₃ (CHENG; SAMULSKI, 2001), BaTiO₃ e PbTiO₃ (HERNANDEZ et al., 2002), entre outros (TENNE; SEIFERT, 2009; TENNE, 2013).

Na última década as propriedades de estruturas unidimensionais têm atraído a atenção de grupos de pesquisa ao redor do mundo devido as suas potenciais aplicações, tais como sensores de gases, baterias com maior capacidade de armazenamento de energia, materiais híbridos, entre outros (TERRONES; SOUZA FILHO; RAO, 2008). Porém, o desafio passou a ser a forma de combinar os nanotubos a outras estruturas químicas com a finalidade de obter materiais com funções e aplicações originais (WU et al., 2006; LEE, 2008).

Além dos grupos que pesquisam rotas de síntese economicamente viáveis para produção em larga escala (REMSKAR et al., 2011; GAO; ZHANG, 2014), há também um grande interesse por parte de grupos de química teórica em identificar as propriedades eletrônicas de nanotubos utilizando os princípios da mecânica quântica (JISHI; BRAGIN; LOU, 1999; DAI; ZHANG; ZHAO, 2003; REZOUALI; BELKHIR, 2008; BUCKERIDGE et al., 2015).

Dentre os compostos inorgânicos, o nitreto de gálio (GaN) vem recebendo uma considerável atenção nas últimas décadas devido ao seu potencial para

aplicação nas áreas de iluminação sólida e optoeletrônica (NAKAMURA; MUKAI; SENOH, 1994; XU *et al.*, 1997; NAKAMURA *et al.*, 1998; BRAZIS; RAGUOTIS, 2004; BRAZIS; RAGUOTIS, 2005; BRAZIS; NAUSEWICZ; RAGUOTIS, 2009).

Compreender e relacionar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de nitreto de gálio com sua geometria podem auxiliar no aprimoramento e no desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos com finalidades específicas (HEMMINGSSON *et al.*, 2011; AVARESI; SHOKRI, 2012; KANG *et al.*, 2012; NAKAMURA; KRAMES, 2013). Neste contexto, estudos teóricos podem auxiliar na compreensão e predição das propriedades dos nanotubos de GaN.

O objetivo principal deste trabalho consiste na modelagem de nanotubos de nitreto de gálio para auxiliar na compreensão de suas propriedades, utilizando os princípios da mecânica quântica. Este estudo também visou o desenvolvimento e otimização de algoritmos escritos em linguagem de programação *Shell Bash* do *Linux*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A nanociência e a nanotecnologia incluem três campos: nanomateriais, nanodispositivos e nanocaracterização (ZHAO *et al.*, 2015), sendo que os nanomateriais são considerados os materiais do futuro. Materiais em escala nanométrica podem apresentar defeitos, impurezas e estruturas diferentes, devido ao método utilizado para sua obtenção, logo, se faz necessário avaliar o efeito de tais variáveis nas propriedades dos mesmos.

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

As estruturas cristalinas podem ser divididas em sete sistemas: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal e cúbico. As células unitárias podem ser divididas em primitiva (P), retículos de corpo centrado (I), retículos de face centrada (F) e os retículos de bases centradas (C). Este conjunto é denominado como “14 retículos de Bravais” (GRIMMER, 2015).

2.1.1 Defeitos e Dopagens

Defeitos pontuais e impurezas afetam as propriedades físicas e químicas de materiais. Defeitos pontuais podem ser gerados por equilíbrio termodinâmico (Schottky e Frenkel), substituição química, processos de oxirredução e por radiação. Defeitos intrínsecos são aqueles que sempre estão presentes em sólidos iônicos em temperaturas acima do zero absoluto. Os defeitos intrínsecos pontuais aumentam a entropia configuracional do sólido (aleatoriedade), reduzindo assim a energia livre do sistema (LQES; FREYSOLDT *et al.*, 2014).

Os defeitos pontuais podem ser classificados em dois tipos: vacâncias e interstícios. Sendo que podem ocorrer vacâncias de cátions, de ânions ou de ambos, e os átomos intersticiais podem ser tanto cátions como ânions. Defeitos do tipo Schottky são aqueles formados por uma vacância de cátion e uma vacância de ânion. O número de vacâncias de cátions e ânions dependem da estequiometria do composto, de modo que não seja alterada a carga do sólido (TUMELERO, 2014).

Além dos defeitos intrínsecos, há também os defeitos extrínsecos. A substituição química, quando átomos estranhos são adicionados à estrutura cristalina, é um tipo de defeito extrínseco. A presença de impurezas pode influenciar nas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas de nanoestruturas, possibilitando a geração de dispositivos com propriedades distintas. Segundo Pearton e colaboradores, 1999, as propriedades dos *bulks* de nitreto de gálio são fortemente influenciados por impurezas residuais, tais como O, Si, C, H e pelos defeitos pontuais, tais como as vacâncias de Ga e N.

2.1.2 Nitreto de Gálio

O nitreto de gálio pertence ao grupo III-V, nitretos semicondutores, estes compostos apresentam aplicações tecnológicas potenciais, tais como dispositivos optoeletrônicos, integrações fotônicas, micro-ondas de alta frequência, dispositivos microeletrônicos de alta velocidade e células solares fotovoltaicas (ALAMO, 2011; HILLERICH *et al.*, 2013; LIU; ZOU; ZHU, 2015).

O nitreto de gálio (GaN) é referenciado como sendo um material semicondutor, possuindo diversas aplicações tecnológicas nas áreas de eletrônica e optoeletrônica, dentre as quais se destacam os diodos emissores de luz (STRITE; MORKOÇ, 1992; NAKAMURA; MUKAI; SENOH, 1994; AVARESI; SHOKRI, 2012; KANG *et al.*, 2012). Um dos diferenciais dos cristais de GaN é sua capacidade de emitir luz na região do azul ao ultravioleta, 300-500 nm, sendo que, quando dopados com pequenas quantidades de magnésio (Mg) o pico de emissão ocorre a 450 nm (NAKAMURA *et al.*, 1992).

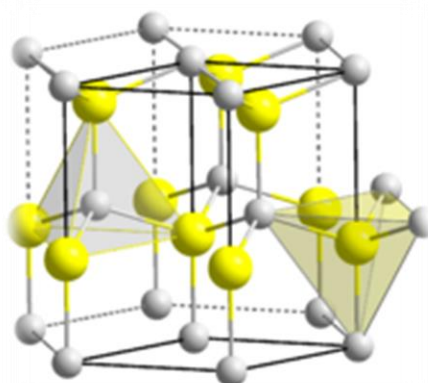
Estudos vêm demonstrando a capacidade dos dispositivos baseados em nitreto de gálio em emitir em diferentes regiões do espectro visível, colocando-o em destaque na geração de diodos emissores de luz (PONCE; BOUR, 1997; SHON *et al.*, 2014). *Diodos* produzidos a partir do GaN levaram ao desenvolvimento de dispositivos de iluminação sólida de alta eficiência, atualmente os diodos de luz branca produzidos a partir do GaN apresentam eficiência maior do que 150 lm W^{-1} , permitindo que os mesmos compitam com tecnologias tradicionais de iluminação, tais como incandescente e fluorescente (DENBAARS *et al.*, 2013).

2.1.2.1 Estruturas Cristalinas

O nitreto de gálio (GaN) possui duas estruturas metaestáveis: wurtzita (hexagonal) e *zincblend* (cúbica de face centrada). As duas fases do GaN apresentam considerável potencial como material semiconductor para aplicação em dispositivos eletrônicos de pequenos comprimentos de onda e dispositivos eletrônicos em alta temperatura (WANG *et al.*, 1997; MUDASSIR, MUHAMMAD, 2013).

Dentre as estruturas cristalinas de nitreto de gálio, a fase hexagonal do tipo wurtzita se apresenta termodinamicamente mais estável. De modo que cada átomo de gálio encontra-se próximo a quatro nitrogênios, formando um tetraedro distorcido (UENO *et al.*, 1994; VURGAFTMAN; MEYER, 2003; MAZINI *et al.*, 2010), como pode ser observado na figura 2.1.

Figura 2.1 - Estrutura hexagonal do nitreto de gálio. Os átomos pequenos representam o N e os átomos grandes representam o Ga



Um dos principais empecilhos encontrados para sua utilização na fabricação de dispositivos optoeletrônicos está relacionado a sua forma de produção. Sendo que, os defeitos intrínsecos em sua estrutura são responsáveis pelas suas propriedades (PEARTON *et al.*, 1999; RESHCHIKOV; MORKOÇ, 2005; MORADIAN *et al.*, 2008; JI *et al.*, 2014; WEBER, 2014). De tal modo que se faz necessário um maior controle durante o seu processo de obtenção, com o intuito de garantir uma maior uniformidade dos cristais gerados. Os cristais de nitreto de gálio apresentam energia de *band gap* próxima a 3,24 eV (RAMIREZ-FLORES *et al.*, 1994;

LOGOTHETIDIS *et al.*, 1994) e 3,45 eV (MONEMAR, 1974; KOIDE *et al.*, 1987; YU *et al.*, 1997; WU *et al.*, 2007) A 300 K, para as estruturas *zincblend* e *wurtzita* respectivamente.

Estudos mostram que materiais como GaAs e GaN dopados com pequenas quantidades de Mn, entre outros elementos (SADOWSKI, 2008; ANDREARCZYK *et al.*, 2008; MAZINI *et al.*, 2010), apresentam propriedades ferromagnéticas e um valor elevado de momento magnético, devido aos níveis d incompletos nos metais de transição (DIETL, 2002; OVERBERG *et al.*, 2003; MAZINI *et al.*, 2010).

2.2 NANOTUBOS

Os nanotubos são uma recente classe de materiais e apresentam aplicações tecnológicas devido as suas propriedades eletrônica, térmica e mecânica. Os nanotubos podem ser divididos em duas classes: nanotubos de carbono e nanotubos inorgânicos.

2.2.1 Nanotubos de Carbono

Durante experimentos para a obtenção de fulerenos Iijima, 1991, observou a formação de estruturas tubulares similares a agulhas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica revelaram que cada “agulha” consistia em folhas de grafite na forma de tubos concêntricos. O número de folhas observado por “agulha” variava de 2 a 50, os quais foram denominados como microtubos helicoidais de carbono grafítico. Dois anos após a síntese dos nanotubos de parede múltipla, dois grupos de pesquisadores sintetizaram nanotubos de carbono formados por apenas uma folha de grafeno, denominados como nanotubos de parede simples (IJIMA; ICHIHASHI, 1993; BETHUNE *et al.*, 1993). Sendo que, estes foram considerados os precursores para a formação dos nanotubos com várias camadas (IJIMA; ICHIHASHI, 1993).

Os nanotubos de carbono podem ser classificados em dois grupos conforme o arranjo dos planos cilíndricos de grafeno: em nanotubos de parede simples (NPS) e nanotubos de paredes múltiplas (NPM). E três tipos conforme a forma de

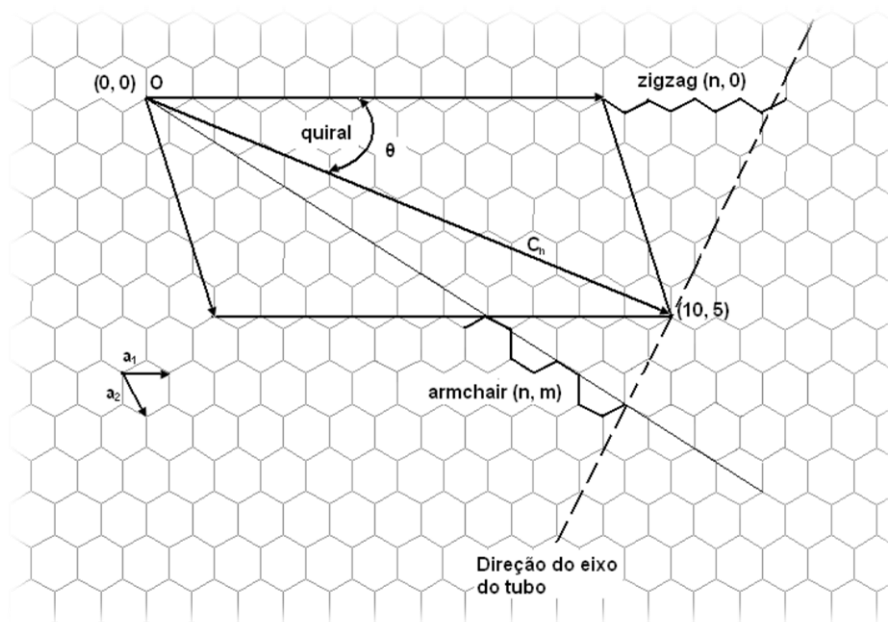
enrolamento da folha de grafeno: quiral, *armchair* e *zigzag* (TANAKA; FUKUI; YAMABE, 1999; VARGAS, 2009). Os nanotubos de carbono são classificados conforme suas características simétricas em quiral e aquiral. Os nanotubos ditos aquirais, são aqueles cuja imagem especular possui a estrutura idêntica a original, sendo que existem apenas dois casos de nanotubos aquirais: o *armchair* e o *zigzag*. Ao passo que os nanotubos quirais são aqueles que exibem uma simetria espiral, de modo que a imagem especular não possa sobrepor a original (VARGAS, 2009).

Para definir a conformação de um nanotubo é necessário primeiramente definir o vetor quiral (\mathbf{C}_h) de enrolamento da folha de grafeno, Figura 2.2. O vetor \mathbf{C}_h , representado na Equação 2.1, indica o sentido de enrolamento do nanotubo. Onde os termos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 representam os vetores unitários da rede gráfica e os termos n e m são números inteiros. Para a obtenção da configuração de qualquer nanotubo basta efetuar a translação do hexágono até ponto $O(0, 0)$ e definir os termos n e m , de modo que o vetor \mathbf{C}_h pode ser representado na forma (n, m) . O tubo gerado por um vetor quiral (n, m) é denominado de tubo (n, m) . Nos casos em que $n \neq m \neq 0$ têm-se os nanotubos do tipo quiral, quando $n = m$ são formados os nanotubos do tipo aquiral *armchair* e quando $n \neq 0$ e $m = 0$ têm-se a formação dos nanotubos do tipo aquiral *zigzag* (TANAKA; FUKUI; YAMABE, 1999).

$$\mathbf{C}_h = n.\mathbf{a}_1 + m.\mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

Segundo Vargas, 2009, uma das formas para a obtenção das estruturas de nanotubos inorgânicos ocorre de forma similar a utilizada para os nanotubos de carbono, ou seja, através do enrolamento de um plano base formado pelos átomos do elemento/composto.

Figura 2.2 - Representação de como pode ser construído os nanotubos de carbono nas conformações quiral, zigzag e armchair (VARGAS, 2009)



2.2.2 Nanotubos de Nitreto de Gálio

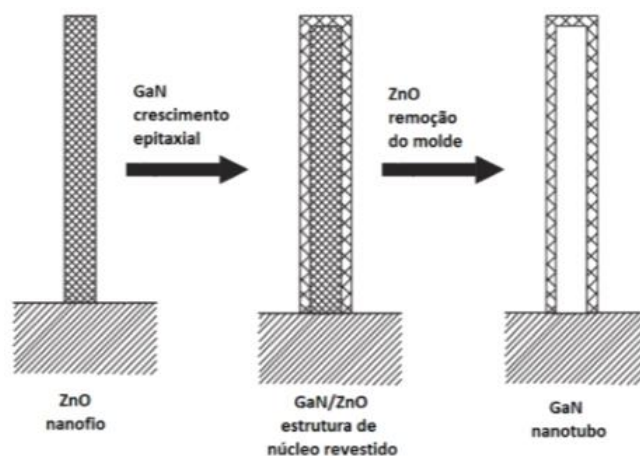
Desde a descoberta dos nanotubos de carbono (IJIMA, 1991) diversas pesquisas foram realizadas com o intuito de sintetizar nanoestruturas tubulares de diversos sólidos (TENNE, 1992; TENNE; ZETTL, 2001). O crescimento de nanotubos ocos a partir de um cristal semiconductor apresenta potencial aplicação em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e sensores em nanoescala (GOLDBERGER *et al.*, 2003).

O que torna as estruturas baseadas em GaN tão populares na área optoeletrônica é a sua capacidade em emitir ondas eletromagnéticas com comprimentos curtos no espectro visível, sendo aplicado como diodos emissores de luz verde e azul de alta eficiência (NAKAMURA; MUKAI; SENOH, 1994; LEE *et al.*, 1999; REZOUALI; BELKHIR, 2008; KANG *et al.*, 2012). Além dos espectros de luz verde e azul, estudos mostraram que camadas de GaN dopadas com C apresentaram luminescência amarela (TANG *et al.*, 2001), consolidando o nitreto de gálio para a produção de *LED's*.

Goldberger e colaboradores, 2003, sintetizaram nanotubos de GaN utilizando o processo de deposição química por vapor em um nanofio de ZnO, Figura 2.3. Os nanotubos sintetizados apresentaram diâmetro interno entre 30-200 nm e a parede do nanotubo apresentou espessura entre 5-50 nm.

Yin e colaboradores, 2004, sintetizaram nanotubos de GaN com diâmetro interno entre 40-50 nm e parede com espessura de 7nm utilizando um método de evaporação térmica assistida com índium na presença de NH_3 . Eles observaram que os nanotubos sintetizados apresentaram um incremento do *gap* (3,63 eV), quando comparado com a estrutura cristalina (3,40 eV).

Figura 2.3 - Ilustração esquemática do processo de moldagem epitaxial para criação de nanotubos de GaN (Adaptado de GOLDBERGER et al., 2003)



Outra forma para a obtenção dos nanotubos de GaN consiste no crescimento dos nanotubos em um substrato de safira (Al_2O_3), plano (0001), ou silício, plano (111), por deposição com halogenetos em fase de vapor (HEMMINGSSON *et al.*, 2011).

Hemmingsson e colaboradores, 2011, observaram que o raio dos nanotubos de GaN podem ser controlados trocando-se a temperatura do processo de crescimento dos mesmos. Nas sínteses feitas a 480 °C observou-se a formação de uma parede com espessura de ~35 nm, enquanto que nos experimentos realizados a 500 °C a espessura obtida foi de ~75 nm. Eles também observaram que haviam dois picos em posições diferentes, ~3.47 e ~3.75 eV, respectivamente, sendo que as amostras apresentaram emissão entre 320-360 nm.

Segundo Rezouali e Belkhir, 2008, a melhoria das aplicações dos dispositivos de GaN dependem fortemente das características dos defeitos intrínsecos e extrínsecos no composto. Eles relatam que o oxigênio é um contaminante comum em diversas estruturas de GaN, substituindo o nitrogênio e atuando como um doador, levando a uma condutividade do tipo n. Ao passo que o zinco é o material mais usado para fazer dopagem do tipo p, podendo substituir ambos os elementos e formando sítios receptores.

Estudos teóricos do efeito da dopagem com manganês (Mn) sobre a estabilidade estrutural e do *band gap* eletrônico das formas quiral (2,1), *armchair* (3,3) e *zigzag* ((6,0) e (10,0)) de nanotubos de GaN utilizando a teoria do funcional da densidade vêm sendo realizados. Observou-se o efeito da dopagem com 1 a 4 átomos de Mn, sendo que todos os nanotubos considerados mostraram características semicondutoras, para dopagem com 1 átomo de Mn, e com o incremento de mais elementos dopantes ele foi mudando seu caráter para um material condutor (SRIVASTAVA *et al.*, 2014).

Extensos estudos sobre a geometria, estabilidade e propriedades eletrônicas de nanotubos de nitreto de gálio de parede simples vêm sendo realizados, utilizando a teoria do funcional da densidade (LIU; ZOU; ZHU, 2015).

Diversas metodologias vêm sendo utilizadas para a geração de modelos de nanotubos de nitreto de gálio para cálculos teóricos, baseadas na estrutura do grafeno (SHI; YUAN, 2012) ou em sua estrutura cristalina (WANG *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2009; AVARESI; SHOKRI, 2012).

Além das metodologias para a geração das estruturas, há também uma gama de *softwares* implementados com métodos mecânico-quânticos, semi-empíricos e *ab initio*. Neste estudo foram utilizados os métodos PM7 (semi-empírico), HF e DFT-B3LYP (*ab initio*). Foi utilizado o pacote computacional MOPAC 2012 para a otimização e os cálculos semi-empíricos e o *software* GAUSSIAN 03 para os cálculos *ab initio*.

3 METODOLOGIA

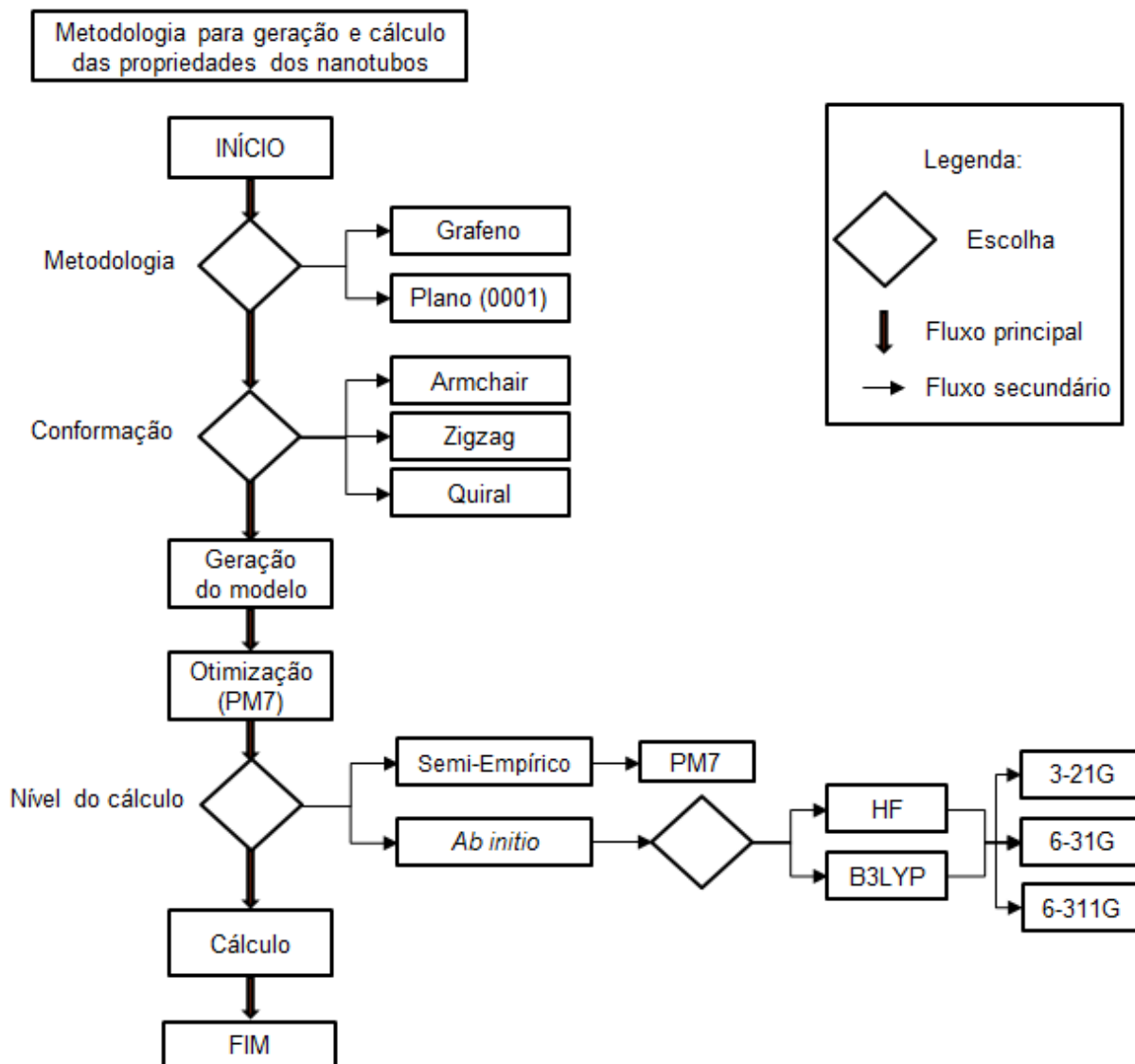
Este estudo foi dividido em três etapas principais: (1) geração dos modelos, (2) cálculos teóricos e (3) coleta e análise de dados. As etapas (1) e (2) estão descritas na Figura 3.1. Todo o estudo foi realizado em ambiente Linux, sendo que, foram desenvolvidos algoritmos em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux para as etapas (1) e (3), de modo a tornar mais fácil o processo de geração e tratamento dos dados.

Foram estudados os modelos (4,0), (6,0), (8,0) e (10,0) para a conformação *zigzag* e os modelos (2,2), (3,3), (4,4) e (5,5) para a conformação *armchair*. Para cada um deles variou-se o número de níveis (k) de 1 a 10, de modo que “k” determina a quantidade de níveis do tubo. Ou seja, foram gerados modelos do tipo $(n,m)_k$, tais como os modelos $(5,5)_1$ e $(5,5)_{10}$.

$$\text{Número de átomos do nanotubo} = 2k \cdot (n + m) \quad (3.1)$$

Também foram estudados modelos com 8 e 12 unidades de GaN por nível em diferentes quiralidades, (8,0), (7,1), (6,2), (5,3), (4,4), (12,0), (11,1), (10,2), (9,3), (8,4), (7,5) e (6,6). A notação $(n,m)_k$ permite conhecer o número total de átomos do modelo, conforme a equação 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma detalhando a metodologia utilizada para (1) a geração e (2) o cálculo das propriedades dos modelos



3.1 GERAÇÃO DOS MODELOS

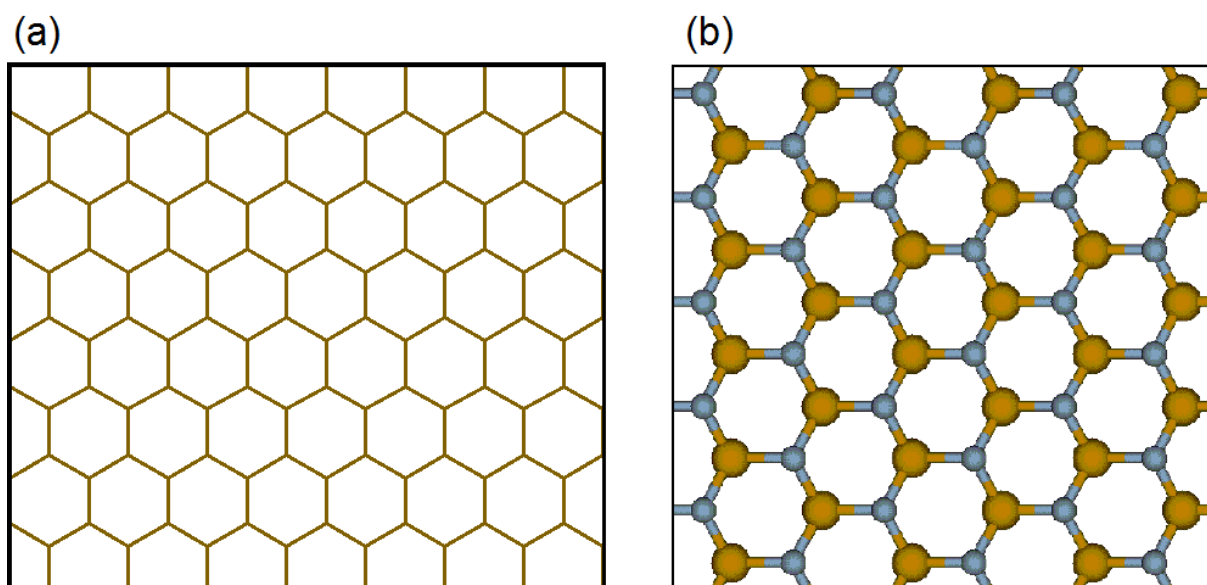
Nesta etapa será descrita as metodologias utilizadas para a elaboração dos modelos de nanotubos de nitreto de gálio nas conformações *armchair*, *zigzag* e *quiral*. Os modelos foram obtidos através do enrolamento de um plano de átomos de Ga e N, porém foram utilizadas duas metodologias diferentes para a geração dos planos. A primeira metodologia baseia-se na estrutura do grafeno, onde os átomos de carbono foram substituídos por átomos de Ga e N, enquanto que a segunda

metodologia consiste no crescimento do plano (0001) do cristal de GaN na fase hexagonal (wurtzita).

3.1.1 Estrutura do Grafeno

O grafeno consiste em um arranjo de átomos de carbono de modo a formar hexágonos, conforme pode ser observado na Figura 3.2a. Cada intersecção corresponde a posição de um átomo de carbono. Os átomos de carbono foram substituídos por átomos de Ga e de N, de modo que cada átomo esteja ligado a 3 átomos da outra espécie química, levando a geração de um plano de GaN similar ao plano gráfico, conforme pode ser visto na Figura 3.2b.

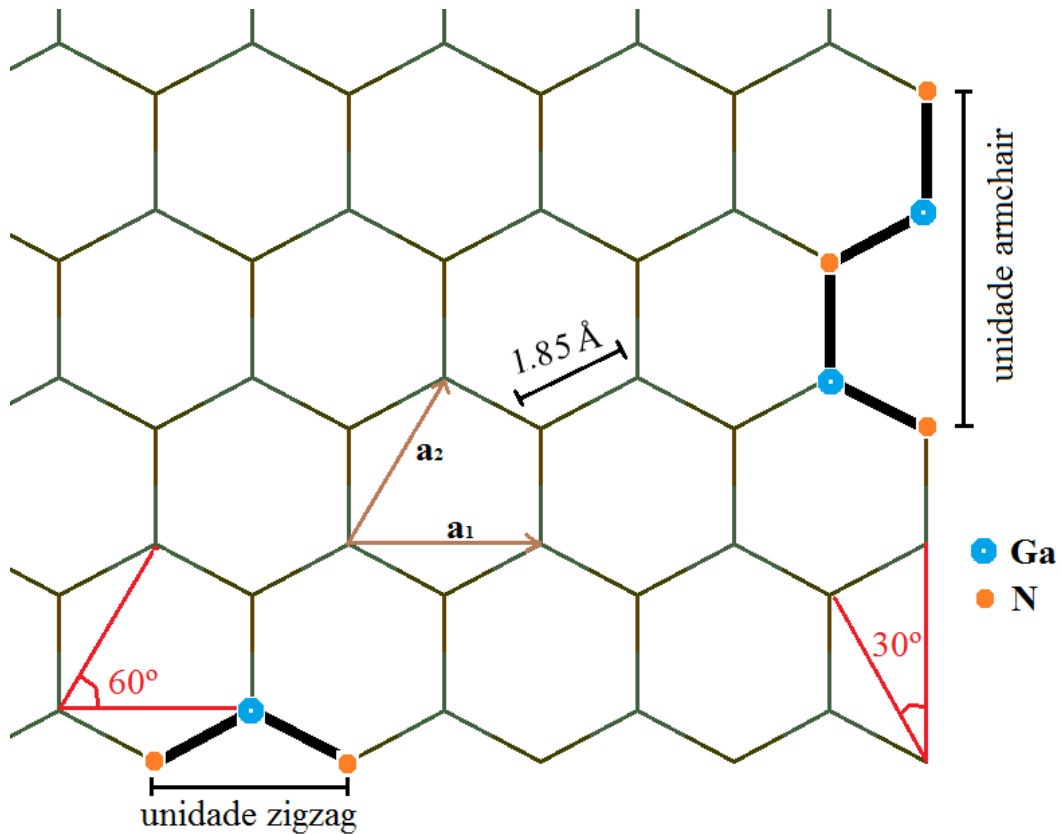
Figura 3.2 – (a) plano de grafeno e (b) plano de nitreto de gálio baseado no grafeno



Foi utilizada uma distância de ligação Ga-N ($d_{\text{Ga-N}}$) de 1,85 Å, conforme observado no estudo realizado por Xu e colaboradores, 2013, usando a teoria do funcional da densidade com a aproximação do gradiente generalizado (DFT-GGA) e o método de interações de Van der Waals (DFT-vdW).

Os modelos aquirais, *armchair* e *zigzag*, possuem unidades de repetição (un) diferentes, conforme pode ser observado na Figura 3.3. Logo, foram estudados modelos *zigzag* com “ un ” múltiplo de 2, de modo que os modelos *armchair* e *zigzag* apresentem a mesma quantidade de átomos por nível.

Figura 3.3 – Unidades de repetição para a geração dos níveis nos nanotubos armchair e zigzag



Os comprimentos das unidades de repetição das conformações *armchair* (d_{arm}) e *zigzag* (d_{zig}) foram obtidas conforme as equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$d_{arm} = 2 \cdot a_1 \cdot \cos 30^\circ = 3 \cdot d_{Ga-N} \quad (3.2)$$

$$d_{zig} = a_1 = 2 \cdot d_{Ga-N} \cdot \cos 30^\circ = \sqrt{3} \cdot d_{Ga-N} \quad (3.3)$$

O módulo do vetor quiral pode ser obtido relacionando suas componentes “n”, “m” e o comprimento da ligação Ga-N, conforme equação 3.4. O diâmetro (D) é dado pela razão entre o comprimento da circunferência (CC) e π . Como o CC dos nanotubos corresponde ao módulo do vetor quiral, então o diâmetro pode ser escrito como sendo a razão entre o módulo do vetor quiral e π , conforme pode ser observado na equação 3.5.

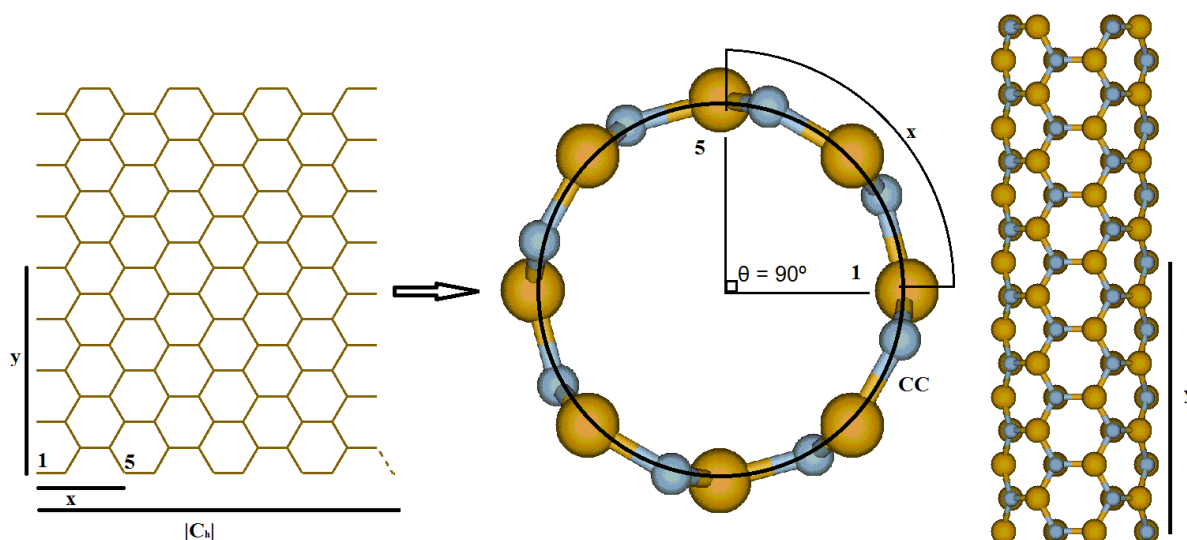
$$|C_h| = a_1 \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m} = d_{Ga-N} \cdot \sqrt{3(n^2 + m^2 + n \cdot m)} \quad (3.4)$$

$$D = \frac{CC}{\pi} = \frac{|C_h|}{\pi} \quad (3.5)$$

A Figura 3.4 ilustra a metodologia utilizada para o enrolamento do plano de GaN baseado no grafeno, relacionando a posição de determinado átomo do plano com o seu correspondente no nanotubo. O plano de GaN é bidimensional em XY, o eixo X representa a posição dos átomos nos níveis e o eixo Y corresponde aos níveis. Como o tubo é cilíndrico, ou seja, uma forma tridimensional, foi considerado o crescimento do tubo no eixo Z, e que os planos XY, ortogonais a Z, correspondessem aos níveis. As coordenadas y (plano) foram utilizadas para ajustar a altura dos átomos no eixo Z (tubo), enquanto que as coordenadas x (plano) foram relacionadas com o módulo do vetor quiral para calcular os ângulos θ (tubo) em radianos, conforme equação 3.6.

$$\theta = \frac{x}{|C_h|} \cdot 2\pi \quad (3.6)$$

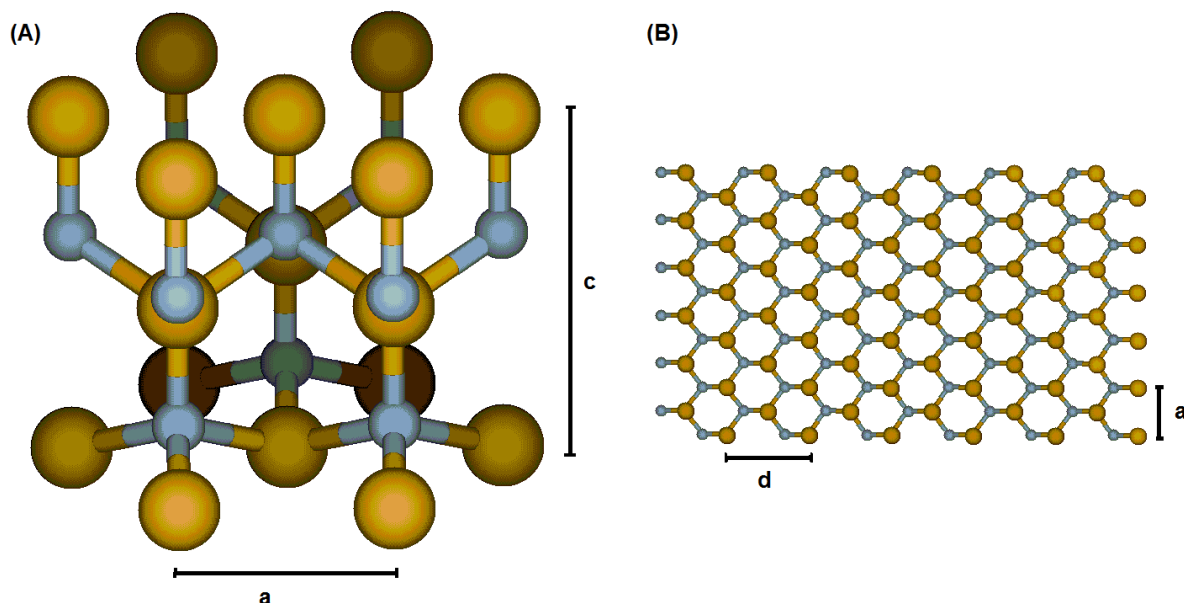
Figura 3.4 – Metodologia para a geração das coordenadas do tubo $(4,4)_8$ a partir do plano (grafeno)



3.1.2 Estrutura Cristalina

A geração dos nanotubos baseados na estrutura cristalina foi feita de forma análoga ao modelo baseado no grafeno, porém foi utilizado o plano (0001) da fase hexagonal wurtzita para a geração dos modelos. Esta metodologia consiste no crescimento do cristal, em seguida é feita a retirada do plano escolhido, conforme pode ser visto na Figura 3.5.

Figura 3.5 – (a) célula unitária da wurtzita e (b) plano (0001)



As distâncias “d” e “a”, Figura 3.5b, correspondem as unidades de repetição dos modelos *armchair* e *zigzag* e podem ser obtidas conforme as equações 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$d_{arm} = 2 \cdot a \cdot \cos 30^\circ = a \cdot \sqrt{3} \quad (3.7)$$

$$d_{zig} = a \quad (3.8)$$

Com base nos parâmetros de rede (LESZCZYNKI, 1996) foi feito o crescimento do cristal. Em seguida foi retirado o plano (0001). O plano (0001) consiste em dois planos sobrepostos, um de Ga e outro de N, conforme pode ser visto na Figura 3.6. A distância entre os planos ($d_{(0001)}$) pode ser obtida relacionando o parâmetro de rede “c” e a distância de ligação “ d_{Ga-N} ”, conforme equação 3.9.

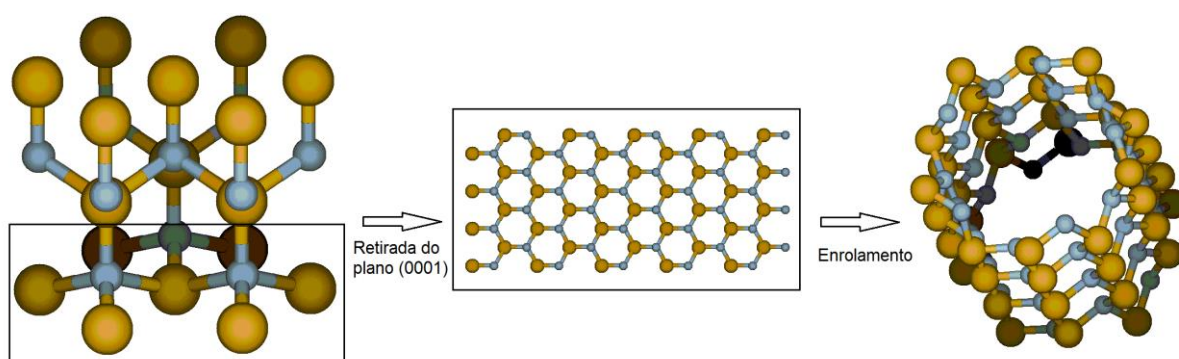
Figura 3.6 – Plano (0001), vista lateral



$$d_{(0001)} = \frac{c}{2} - d_{Ga-N} \quad (3.9)$$

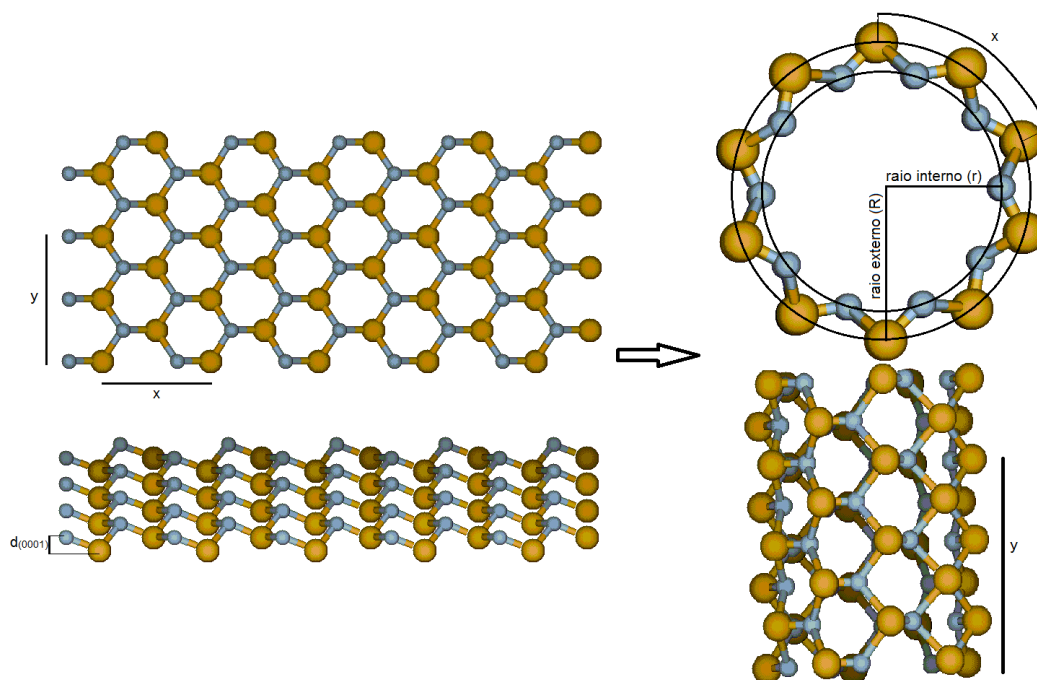
Para a geração dos modelos foi feito o enrolamento de modo que os átomos de N ficassem na parte interna da estrutura, pois é o mais comumente encontrado nos cristais em aplicações tecnológicas (PTASINSKA, 2014), conforme pode ser observado na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Metodologia para a geração dos modelos a partir da estrutura cristalina



Devido a diferença de altura entre os níveis, o nanotubo apresenta dois raios distintos, raio externo (R) e raio interno (r), conforme Figura 3.8. O raio externo é obtido de forma análoga ao raio da metodologia do grafeno, equação 3.10, enquanto o raio interno é obtido relacionando o raio externo e $d_{(0001)}$, conforme equação 3.11.

Figura 3.8 – Modelo de nanotubo armchair obtido pelo enrolamento do plano (0001)



$$R = \frac{|C_h|}{2\pi} \quad (3.10)$$

$$r = R - d_{(0001)} \quad (3.11)$$

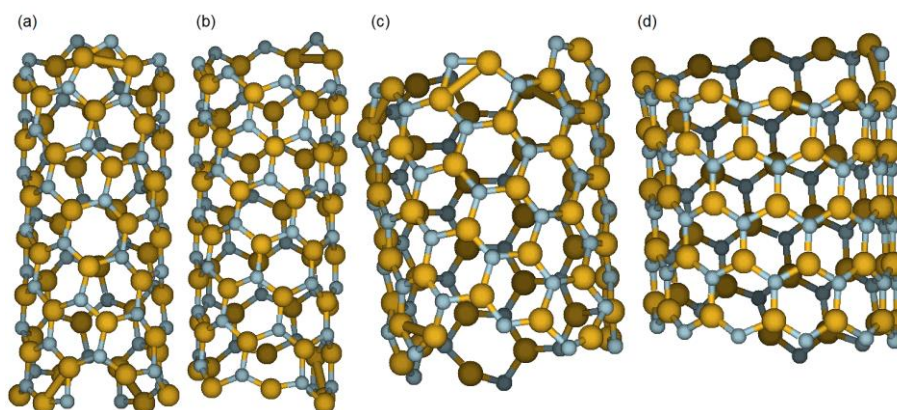
3.1.3 Modelos Quirais

Foram gerados modelos quirais a partir do enrolamento do plano (0001), com 8 e 12 unidades de GaN por nível. Foram estudados todos os modelos, desde o zigzag (n,0) até o modelo armchair (m,m), passando por todos os possíveis modelos quirais intermediários.

A geração dos modelos quirais ocorre de modo similar a dos modelos aquirais, crescimento do plano e enrolamento do plano. Porém foi feita uma rotação no plano, de modo que o vetor quiral fique paralelo ao eixo X. Após a rotação, segue o mesmo método aplicado nos modelos aquirais, as coordenadas x (plano) são relacionadas com o módulo do vetor quiral para gerar as coordenadas no plano XY (tubo) e as coordenadas y (plano) são utilizadas para gerar a altura relativa (tubo). Após o enrolamento do plano foram desconsideradas as regiões com valores de z maior do que a altura definida, e as regiões com z menor do que zero. Em seguida foram feitas análises das distâncias entre os átomos para definir a quantidade de ligações cada átomo fazia, os átomos que apresentaram menos de duas ligações foram retirados, de modo que a estrutura final apresentasse a maior estabilidade possível.

Os modelos quirais não apresentam simetria, conforme pode ser visto na Figura 3.9, logo foram estudados modelos com comprimentos específicos e não com número de níveis específicos.

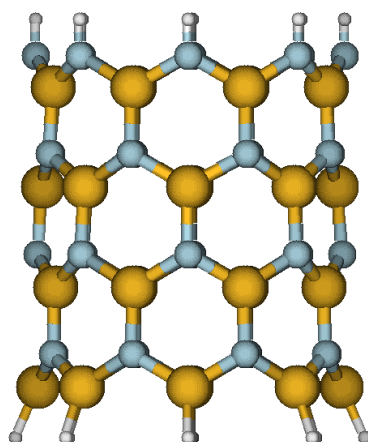
Figura 3.9 – Modelos de nanotubos de GaN quirais. (a) (5,3), (b) (7,1), (c) (7,5) e (d) (11,1)



3.1.4 Modelos Saturados

Foi realizada a saturação, adição de átomos de hidrogênio, nos átomos das extremidades, utilizando algoritmos específicos. A metodologia aplicada na geração dos modelos foi feita de forma similar a dos modelos insaturados, porém durante a etapa de geração dos modelos são identificadas as extremidades e adicionados átomos de H, ligando-os aos átomos com apenas duas ligações, conforme pode ser visto na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Modelo (8,0)₄ saturado.



3.2 CÁLCULOS TEÓRICOS

A segunda etapa deste trabalho consiste em otimizar as estruturas geradas e realizar o cálculo das propriedades das mesmas.

3.2.1 Otimização das Estruturas

A otimização das estruturas foi feita utilizando-se o método semi-empírico PM7, somente, vide Anexo I.4, implementado no pacote computacional MOPAC2012. O processo utilizado consiste na otimização das distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção, simultaneamente. Durante a otimização o programa MOPAC2012 procura a conformação de menor energia, dentro dos parâmetros fornecidos pelas *keywords* e das limitações do método.

As coordenadas otimizadas foram coletadas e utilizadas para a criação dos *inputs* para o *software* GAUSSIAN 03, sendo então utilizadas para os cálculos *ab initio*. Elas também foram utilizadas para gerar os *inputs* para o cálculo dos autovetores da estrutura, utilizados para o cálculo das contribuições orbitais.

3.2.2 Cálculos *Ab Initio*

A escolha da base depende do tamanho da estrutura, dos elementos que a compõem e da capacidade de processamento do equipamento utilizado para executar os cálculos. Quanto maior a estrutura e o número de elétrons, maior o tempo computacional. Todos esses parâmetros foram considerados para a escolha dos conjuntos de bases utilizados.

Para este estudo foram utilizados os métodos baseados na teoria de Hartree-Fock (RHF), vide Anexo I.2, e na teoria do funcional da densidade (B3LYP), vide Anexo I.3, com os conjuntos de base 3-21G, 6-31G, 6-31G(d,p) e 6-311G.

Quando as propriedades calculadas utilizando mais de uma base apresentarem resultados similares será apresentado apenas os resultados obtidos pela maior base (6-311G).

3.3 COLETA E ANÁLISE DOS DADOS

A terceira etapa do trabalho consiste na coleta e análise dos dados gerados pelos cálculos teóricos mecânico-quânticos. Foram desenvolvidos algoritmos específicos para coletar cada informação de forma independente, facilitando o controle do processo de análise dos dados gerados.

3.3.1 Distância de Ligação, Diâmetro e Comprimento

A distância de ligação, o diâmetro e o comprimento foram coletados a partir das coordenadas da estrutura otimizada.

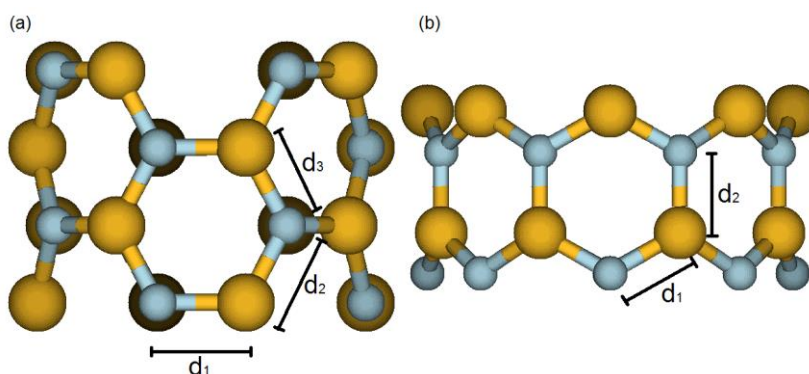
Para este estudo foi considerada a distância média de ligação entre os átomos diretamente ligados. Como o modelo foi construído usando coordenadas

cartesianas, então a distância é dada pelo módulo do vetor formado entre os dois átomos considerados, conforme equação 3.12.

$$d_{Ga-N} = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \quad (3.12)$$

Foram consideradas três tipos de distâncias de ligação nos modelos *armchair* e dois nos modelos *zigzag*, conforme pode ser visto na Figura 3.11. Nos modelos *armchair*, as distâncias do tipo d_1 correspondem as distâncias entre átomos no mesmo plano XY, em um mesmo nível, as distâncias do tipo d_2 são aquelas entre átomos em diferentes planos XY, porém no mesmo nível, e as distâncias do tipo d_3 são aquelas entre átomos em níveis diferentes. De modo similar, nos modelos *zigzag* as distâncias d_1 correspondem as distâncias entre átomos no mesmo nível, enquanto que as distâncias d_2 são aquelas entre átomos em níveis diferentes.

Figura 3.11 – Distâncias de ligação nos modelos (a) *armchair* (4,4)₂ e (b) *zigzag* (8,0)₂



Para a coleta do diâmetro foi considerada a distância entre a projeção, no plano XY, dos átomos em posições opostas na estrutura, conforme equação 3.13. Após a coleta de todos os diâmetros, foi calculada a média simples para se obter o diâmetro médio, conforme equação 3.14.

$$D = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} \quad (3.13)$$

$$D_m = \frac{\sum_i D_i}{n} \quad (3.14)$$

Foi considerado também o desvio padrão do diâmetro médio entre os níveis da estrutura, conforme equação 3.15.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (D_i - D_m)^2}{n}} \quad (3.15)$$

O comprimento foi calculado através da reorganização dos valores da coordenada z dos átomos. O comprimento (L) do nanotubo foi obtido pela diferença entre o maior e o menor valor de z, conforme equação 3.16.

$$L = z_{máx} - z_{mín} \quad (3.16)$$

3.3.2 Variação de Energia e Energia de Curvatura

Para avaliar a estabilidade das estruturas foi calculada a variação da energia em função do crescimento do tubo. A variação de energia em função do crescimento do tubo relaciona a energia de um tubo do tipo (n,m) com “k” níveis e “k” tubos com 1 nível, conforme a equação 3.17.

$$\Delta E = E_{(n,m)_k} - k \cdot E_{(n,m)_1} \quad (3.17)$$

A energia de curvatura foi obtida pela razão entre diferença entre a energia do tubo e a energia do plano que o originou em relação ao número de unidades que compõe o tubo, conforme a equação 3.18.

$$E_{curvatura} = \frac{E_{tubo} - E_{plano}}{un} \quad (3.18)$$

Foram calculadas também as razões entre a variação de energia em função do crescimento do tubo e o número de unidades de GaN que formam o tubo, conforme equação 3.19. De modo que seja possível comparar a variação de energia entre tubos formados por quantidades diferentes de unidades de GaN.

$$\Delta E_{rel} = \frac{E_{(n,m)_k} - k \cdot E_{(n,m)_1}}{un} \quad (3.19)$$

3.3.3 |HOMO-LUMO|

O módulo da diferença entre a energia do orbital ocupado de maior energia (HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*) e do orbital desocupado de menor energia (LUMO – *Lowest Unnoccupied Molecular Orbital*) foi tratada neste trabalho como energia de *band gap* ou somente *gap*, esta energia foi calculado conforme a equação 3.20.

$$gap = |HOMO - LUMO| \quad (3.20)$$

A energia de *gap* é utilizada para caracterizar o material como isolante ou semicondutor. Foram utilizados dois algoritmos para coletar as energias dos orbitais HOMO e LUMO, um algoritmo para os cálculos realizados com o MOPAC 2012 e outro para os do GAUSSIAN 03.

3.3.4 Distribuição de Cargas

Foram consideradas as cargas efetivas em cada átomo na estrutura, as cargas médias em cada espécie química por nível e a carga total por nível. Foi avaliado também o tipo predominante de ligação entre os átomos de Ga e de N na estrutura através da carga média transferida, conforme equação 3.21.

$$q_{transferida} = \frac{\sum q_{Ga} - \sum q_N}{un} \quad (3.21)$$

3.3.5 Densidade de Estados e Contribuição Orbital

Para a análise da densidade de estados (*Density of States* – DOS) foram escolhidas estruturas com 10 níveis nas conformações *armchair* e *zigzag*. Além da DOS total, foram avaliadas as contribuições dos orbitais s e p (p_x , p_y e p_z) dos átomos de Ga e N, além das contribuições orbitais de cada nível da estrutura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 GERAÇÃO DOS MODELOS

Os modelos obtidos utilizando a metodologia baseada no grafeno apresentaram raios equivalentes para os átomos de Ga e N, enquanto que os modelos baseados no plano (0001) da wurtzita apresentaram raios diferentes, conforme pode ser visto nas Figuras 4.1 e 4.2. Tal fato decorre da diferença entre os planos utilizados. No grafeno os átomos de Ga e de N estão no mesmo nível, enquanto que no plano (0001) da wurtzita os átomos encontram-se em níveis diferentes, logo o enrolamento do plano (0001) faz com que os átomos de Ga e N apresentem raios distintos.

Figura 4.1 – Modelos $(5,5)_5$ baseados no (a) plano (0001) e (b) no grafeno

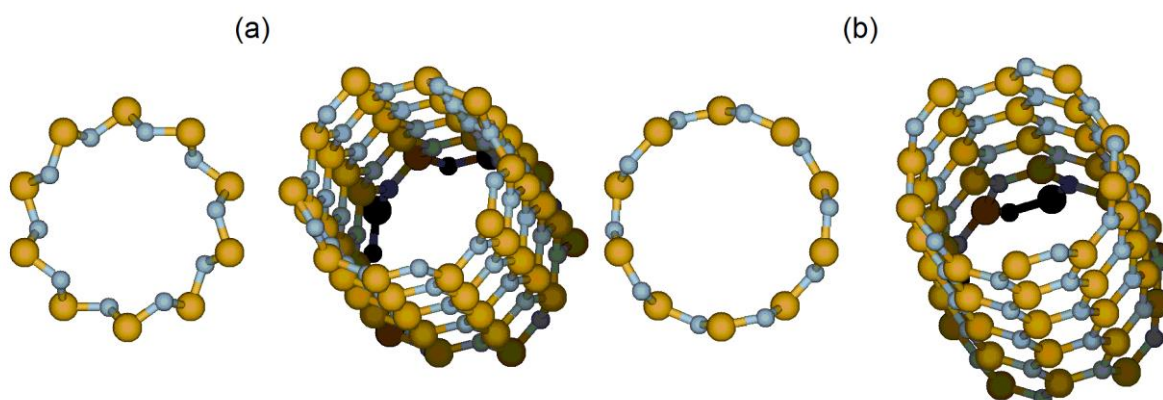
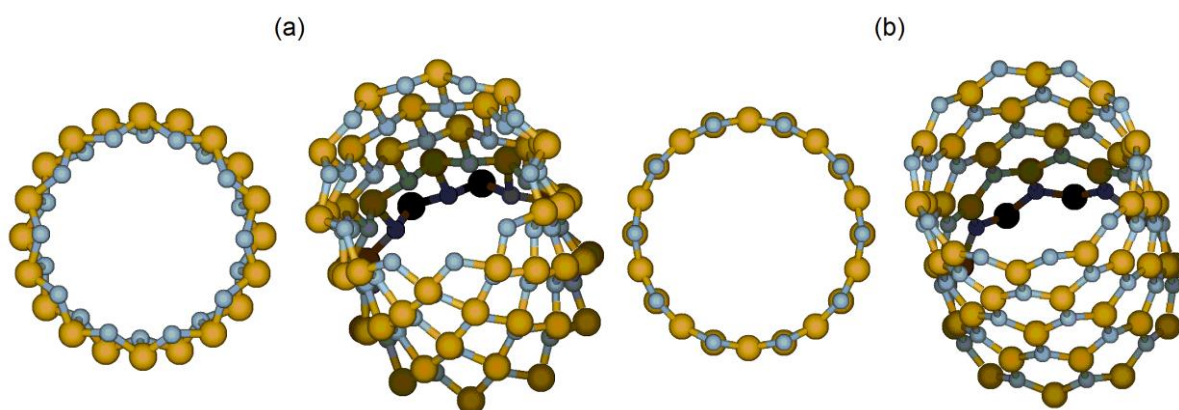


Figura 4.2 – Modelos $(10,0)_5$ baseados no (a) plano (0001) e (b) no grafeno



4.2 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS

Após a geração dos modelos, foi feita a otimização das distâncias de ligação, ângulos de ligação e ângulos de torção, simultaneamente. As energias totais dos modelos aquirais gerados pelas duas metodologias estão apresentadas nas Tabelas D.1 e D.2 do Apêndice D. A partir das energias totais dos tubos gerados e dos tubos otimizados foram calculadas as respectivas variações das energias de otimização, conforme equação 4.1.

$$\Delta E_{\text{otimização}} = E_{\text{tubo otimizado}} - E_{\text{tubo gerado}} \quad (4.1)$$

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam as variações das energias de otimização em relação ao número de níveis para as conformações *armchair* e *zigzag*, respectivamente. Observou-se que os modelos com apenas 4 níveis apresentaram a maior variação de energia, para ambas as metodologias, tal fato deve-se as interações entre átomos não diretamente ligados, devido ao pequeno diâmetro, levando a uma maior distorção destas estruturas.

Figura 4.3 – Energia de otimização modelos *armchair*

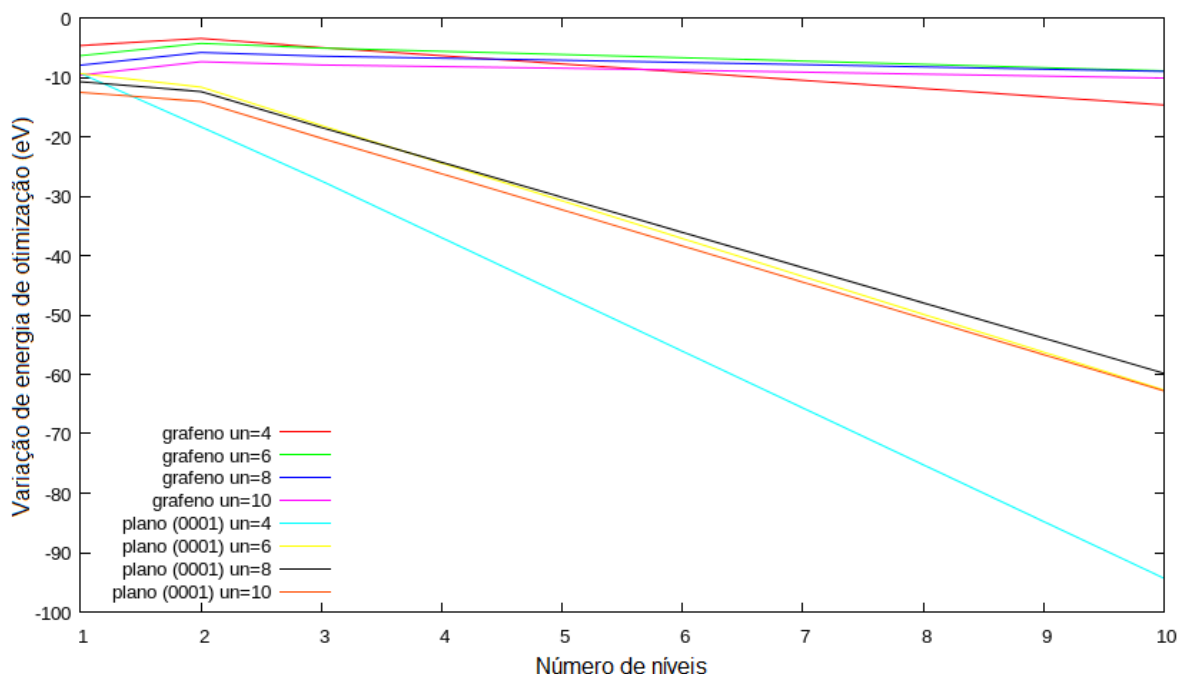
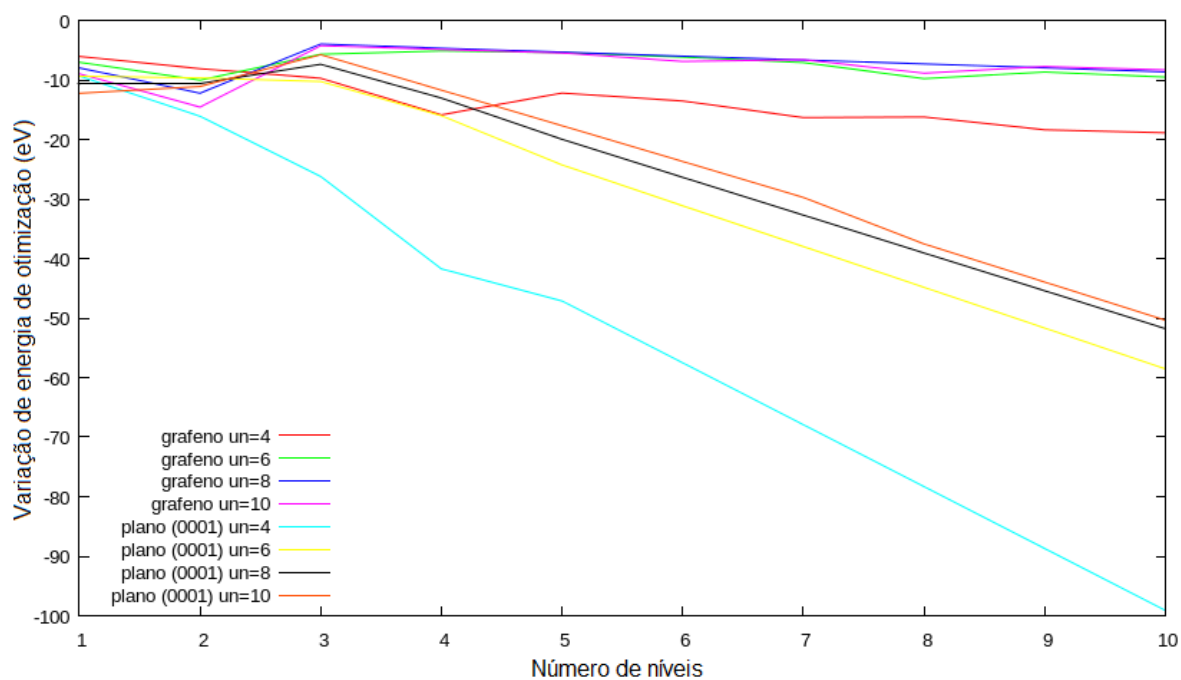
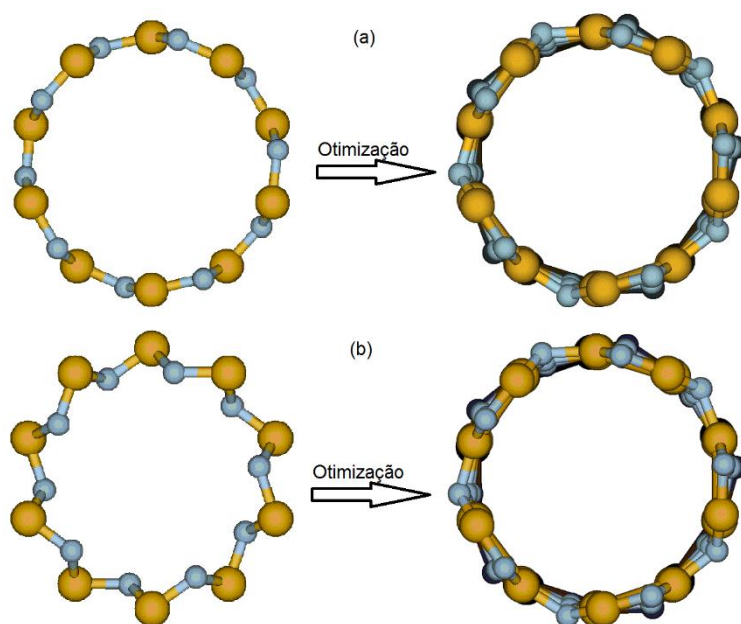


Figura 4.4 – Energia de otimização modelos zigzag



Ao comparar os resultados obtidos pelos dois métodos notou-se que as estruturas obtidas pela metodologia do grafeno apresentaram uma menor energia de otimização, tal fato se deve a repulsão entre os átomos de N no interior dos tubos baseados no plano (0001), conforme pode ser observado na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Otimização dos modelos gerados pelo método do (a) grafeno e do (b) plano (0001)



Observou-se que os modelos baseados no grafeno apresentaram uma menor variação de energia devido a otimização, mostrando que esta metodologia é a que melhor se aproxima da geometria de menor energia para os nanotubos de nitreto de gálio, porém ambas as metodologias geraram tubos otimizados igualmente estáveis.

Em todos os casos estudados a energia total do modelo após a otimização foi menor do que a do modelo gerado. Com isso, verificou-se que o simples enrolamento de um plano de átomos de GaN não é capaz de descrever a organização estrutural de um nanotubo de GaN, demonstrando então a importância da etapa de otimização das estruturas.

Para auxiliar na compreensão da maior estabilidade após a otimização, foram analisados os parâmetros estruturais dos modelos, tais como o diâmetro médio, a distância média de ligação, e o comprimento dos modelos.

Analisando as Tabelas 4.1 e 4.2 foi possível observar que o diâmetro médio dos modelos *armchair* otimizados obtidos pelos dois métodos são similares, indicando que a escolha da metodologia para a geração dos modelos não interfere de forma significativa nas propriedades estruturais dos nanotubos de nitreto de gálio de parede simples. Observou-se que, com exceção dos modelos com apenas um nível, o diâmetro é quase que exclusivamente uma função do número de unidades por nível.

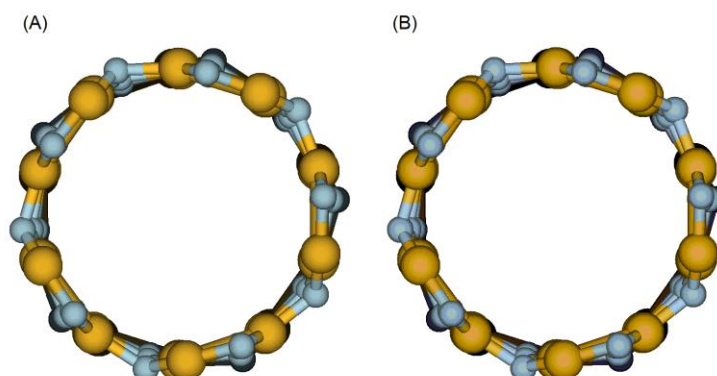
Tabela 4.1 – Diâmetro médio (Å) dos modelos *armchair* insaturados baseados no grafeno

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Ga	N	Ga	N	Ga	N	Ga	N
1	4,00	5,06	5,88	7,07	7,80	8,77	9,71	10,49
2	3,67	3,96	5,35	5,56	7,11	7,23	8,87	8,99
3	3,64	3,96	5,32	5,56	7,05	7,24	8,80	8,95
4	3,64	3,96	5,30	5,56	7,03	7,24	8,77	8,95
5	3,63	3,96	5,29	5,57	7,02	7,25	8,77	8,95
6	3,63	3,96	5,29	5,57	7,02	7,25	8,77	8,95
7	3,62	3,96	5,29	5,57	7,02	7,25	8,76	8,95
8	3,62	3,96	5,28	5,57	7,02	7,25	8,76	8,95
9	3,62	3,95	5,28	5,57	7,01	7,25	8,76	8,95
10	3,62	3,95	5,28	5,57	7,01	7,25	8,76	8,95

Tabela 4.2 – Diâmetro médio (Å) dos modelos *armchair* insaturados baseados no plano (0001)

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Ga	N	Ga	N	Ga	N	Ga	N
1	4,00	5,06	5,88	7,07	7,80	8,77	9,71	10,49
2	3,30	3,56	5,35	5,56	7,11	7,26	8,87	8,98
3	3,40	3,67	5,31	5,55	7,05	7,24	8,79	8,95
4	3,45	3,74	5,30	5,56	7,03	7,24	8,77	8,94
5	3,48	3,78	5,29	5,57	7,02	7,25	8,77	8,95
6	3,51	3,81	5,29	5,57	7,02	7,25	8,77	8,95
7	3,52	3,83	5,29	5,57	7,02	7,25	8,76	8,95
8	3,53	3,84	5,28	5,57	7,02	7,25	8,76	8,95
9	3,54	3,85	5,28	5,57	7,01	7,25	8,76	8,95
10	3,55	3,86	5,28	5,57	7,01	7,25	8,76	8,95

Foi feita a comparação entre o diâmetro dos átomos de Ga e de N, observou-se que os átomos de N apresentaram um diâmetro médio maior, ou seja, o centro dos átomos de N está mais distante do eixo do tubo do que os átomos de Ga. A metodologia para a geração dos modelos baseada no plano (0001) fez o enrolamento de modo que os átomos de N ficassem na parte interna do tubo, logo, o diâmetro do N era menor do que o do Ga. Porém após a otimização o centro dos átomos de N ficaram na parte externa do tubo. Tal fato se deve ao pequeno diâmetro dos modelos e as forças repulsivas entre os átomos de N. Observou-se que, nos modelos com o maior diâmetro, 10 unidades de GaN por nível, a diferença entre os raios do Ga e do N foram inferiores a 0,2 Å. O raio iônico do N e do Ga são, aproximadamente, 0,13 e 0,62 Å, respectivamente. Isso implica que a parede dos tubos otimizados seja igual a duas vezes o raio de Ga, ou seja, 1,24 Å. Visualmente os átomos de Ga e N estão a uma distância similar ao eixo do tubo, conforme pode ser visto na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Vista superior do modelo (5,5)₁₀ otimizado, baseado no (a) grafeno e (b) plano (0001)

O diâmetro médio dos modelos *zigzag* apresentaram um comportamento análogo ao dos modelos *armchair*, conforme pode ser observado nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 – Diâmetro médio (Å) dos modelos *zigzag* insaturados baseados no grafeno

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Ga	N	Ga	N	Ga	N	Ga	N
1	4,00	5,06	5,88	7,07	7,87	9,08	9,91	11,12
2	4,56	5,13	6,30	6,66	8,39	8,62	10,49	10,62
3	4,30	4,14	6,22	6,36	8,20	8,31	10,19	10,28
4	4,66	4,20	6,21	6,35	8,18	8,31	10,17	10,28
5	4,27	4,30	6,19	6,37	8,17	8,32	10,16	10,29
6	4,26	4,35	6,18	6,37	8,16	8,32	10,16	10,29
7	4,25	4,37	6,18	6,38	8,16	8,32	10,15	10,29
8	4,25	4,40	6,17	6,39	8,15	8,33	10,15	10,29
9	4,24	4,41	6,17	6,39	8,15	8,33	10,15	10,29
10	4,24	4,43	6,16	6,39	8,15	8,33	10,14	10,29

Tabela 4.4 – Diâmetro médio (Å) dos modelos *zigzag* insaturados baseados no plano (0001)

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Ga	N	Ga	N	Ga	N	Ga	N
1	4,00	5,06	5,88	7,07	7,87	9,08	9,91	11,12
2	4,56	5,13	6,27	6,67	8,39	8,62	10,49	10,62
3	4,33	4,14	6,27	6,46	8,29	8,40	10,29	10,36
4	4,66	4,20	6,26	6,47	8,27	8,40	10,27	10,36
5	4,27	4,30	6,19	6,37	8,17	8,32	10,25	10,36
6	4,26	4,35	6,18	6,37	8,16	8,32	10,24	10,36
7	4,25	4,37	6,18	6,38	8,16	8,32	10,23	10,35
8	4,25	4,40	6,17	6,38	8,15	8,33	10,15	10,29
9	4,24	4,41	6,17	6,39	8,15	8,33	10,15	10,29
10	4,24	4,43	6,16	6,39	8,15	8,33	10,14	10,29

De modo análogo aos modelos *armchair*, os modelos *zigzag* apresentam os átomos de Ga e N a uma distância similar ao eixo do tubo, logo, tais modelos apresentam uma parede com espessura de aproximadamente 1,24 Å. Comparando a influência da conformação nos diâmetros médios, verificou-se que os modelos *zigzag* apresentaram os maiores valores.

Além do diâmetro médio, foi analisado também o desvio padrão do diâmetro com o intuito de avaliar a distorção dos modelos. Quanto menor o valor do desvio padrão, maior a semelhança entre o nanotubo e um cilindro. Os valores dos desvios padrões podem ser observados nas Tabelas 4.5 e 4.6.

Analisando as tabelas verificou-se que os modelos com 10 unidades de GaN por nível apresentaram os menores valores de σ , ou seja, dentre os modelos estudados são os que mais se assemelham a um cilindro perfeito. O diâmetro é dado entre dois átomos da mesma espécie química, logo, quando maior o desvio padrão, maior a diferença entre o raio dos átomos de Ga e N com relação ao eixo dos tubos. Outro ponto importante foi observado nos modelos com 4 unidades de GaN por nível, plano (0001), eles apresentaram o maior desvio padrão (modelos *armchair*), tal fato ocorreu devido a interação entre os átomos de nitrogênio na parte interior dos modelos, pois, devido a pequena distância entre eles a sua interação tende a gerar uma maior distorção da estrutura. Observe que para os modelos com maiores diâmetros a metodologia não leva a uma diferença considerável entre os valores de σ . De um modo geral a distorção nas estruturas *zigzag* é mais acentuada do que nos modelos *armchair*, porém, para os maiores modelos estudados o desvio padrão tende a uma convergência, indicando que estruturas com grandes dimensões possuem menor distorção, independentemente da conformação estudada.

Tabela 4.5 – Desvio padrão (σ) do diâmetro dos modelos *armchair* insaturados

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal
1	0,53	0,53	0,59	0,59	0,48	0,48	0,39	0,39
2	0,15	0,66	0,10	0,10	0,14	0,15	0,06	0,06
3	0,21	0,55	0,18	0,18	0,27	0,27	0,17	0,15
4	0,21	0,50	0,17	0,17	0,27	0,28	0,13	0,13
5	0,20	0,46	0,17	0,17	0,25	0,25	0,12	0,12
6	0,20	0,43	0,16	0,16	0,23	0,23	0,12	0,12
7	0,19	0,40	0,16	0,16	0,22	0,22	0,12	0,12
8	0,19	0,38	0,16	0,16	0,22	0,22	0,12	0,12
9	0,19	0,37	0,16	0,16	0,21	0,21	0,12	0,12
10	0,19	0,35	0,16	0,16	0,20	0,20	0,11	0,11

Tabela 4.6 – Desvio padrão (σ) do diâmetro dos modelos *zigzag* insaturados

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal
1	0,53	0,53	0,60	0,60	0,61	0,61	0,60	0,60
2	0,28	0,28	0,21	0,60	0,54	0,54	0,23	0,23
3	0,81	0,82	0,16	0,56	0,29	0,29	0,15	0,43
4	1,21	1,21	0,15	0,47	0,27	0,26	0,14	0,41
5	0,65	0,65	0,15	0,15	0,26	0,26	0,13	0,38
6	0,60	0,60	0,15	0,15	0,24	0,24	0,13	0,35
7	0,56	0,56	0,15	0,15	0,22	0,22	0,12	0,32
8	0,53	0,53	0,15	0,15	0,21	0,22	0,12	0,12
9	0,50	0,50	0,15	0,15	0,21	0,21	0,12	0,12
10	0,48	0,48	0,15	0,15	0,20	0,20	0,11	0,11

Foram analisados também os comprimentos dos modelos *armchair*, conforme Tabelas 4.7 e 4.8. Notou-se uma pequena influência do número de átomos por nível, com isso verificou-se que o comprimento dos modelos passa a ser uma função apenas da quantidade de níveis, principalmente nos modelos com maiores diâmetros.

Tabela 4.7 – Comprimento (Å) dos modelos *armchair* insaturados

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal
1	0,01	0,03	0,08	0,07	0,52	0,52	0,68	0,67
2	4,67	4,91	4,65	4,65	4,64	4,64	4,64	4,64
3	7,86	8,17	7,81	7,81	7,80	7,80	7,80	7,80
4	11,05	11,37	10,99	10,99	10,97	10,97	10,98	10,98
5	14,26	14,58	14,18	14,18	14,16	14,16	14,16	14,16
6	17,47	17,79	17,36	17,36	17,34	17,34	17,33	17,33
7	20,68	20,99	20,55	20,55	20,51	20,51	20,51	20,50
8	23,88	24,20	23,74	23,74	23,69	23,69	23,68	23,68
9	27,09	27,40	26,93	26,93	26,87	26,87	26,86	26,86
10	30,30	30,61	30,11	30,11	30,05	30,05	30,03	30,03

Tabela 4.8 – Comprimento (Å) dos modelos *zigzag* insaturados

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal	Grafeno	Cristal
1	0,003	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,02
2	2,13	2,14	3,03	2,89	3,70	3,71	3,71	3,71
3	6,15	6,35	6,51	6,22	6,54	6,12	6,12	6,45
4	8,74	8,87	8,82	8,94	9,28	9,04	9,35	9,15
5	11,54	11,55	11,55	11,55	12,01	11,58	12,08	11,57
6	14,38	14,24	14,28	14,28	14,32	14,75	14,34	14,37
7	16,94	16,94	17,00	17,33	17,49	17,49	17,57	17,34
8	19,78	19,78	19,73	19,73	19,79	20,22	19,82	20,31
9	22,34	22,34	22,47	22,46	22,53	22,96	23,05	22,57
10	25,04	25,17	25,19	25,51	25,27	25,27	25,79	25,31

Embora os modelos *zigzag* apresentem os maiores valores de diâmetro, os modelos *armchair* apresentam os maiores comprimentos. Enquanto os diâmetros dos modelos obtidos pelas duas metodologias apresentem valores similares, a diferença no comprimento chegou a valores próximos de 0,5 Å para alguns modelos *zigzag*.

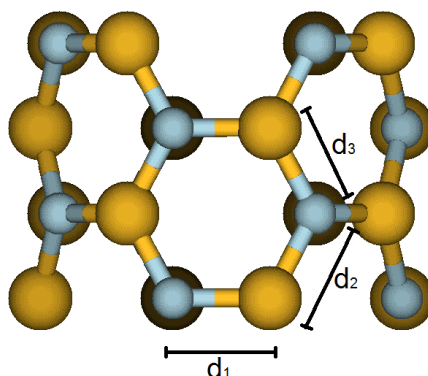
Observou-se que o comprimento dos modelos está mais ligado a conformação do que a quantidade de átomos por nível, de forma análogo ao que foi observado para o diâmetro. Logo, é possível estimar a estrutura dos modelos obtidos experimentalmente, presumindo que os modelos sejam do tipo *armchair*, conforme pode ser visto nas equações 4.2 e 4.3. A equação 4.2 foi obtida considerando os modelos com 10 níveis, e a equação 4.3 foi obtida considerando o modelo com 10 unidades por nível (desconsiderando a estrutura com apenas 1 nível, devido a distorção da mesma). É importante salientar que tanto o diâmetro quanto o comprimento são dados em angstroms (Å).

$$\text{Diâmetro} = 0.845un + 0.385 \quad (R^2 = 0.9999) \quad un \geq 4 \quad (4.2)$$

$$\text{Comprimento} = 3.175niv + 1.719 \quad (R^2 = 1) \quad niv \geq 2 \quad (4.3)$$

Considerando que os nanotubos de nitreto de gálio obtidos por Hemmingsson e colaboradores, 2011, possuem diâmetro interno entre 50 e 400 nm (500-4000 Å) e comprimento da ordem de 1 µm (10000 Å), estima-se que os mesmos sejam formados por 591-4733 unidades de GaN por nível e tenham 3149 níveis, aproximadamente. Ou seja, os nanotubos sintetizados por Hemmingsson e colaboradores são da ordem de milhões de átomos, enquanto que os modelos estudados são da ordem de dezenas/centenas de átomos. Com isso é possível notar a diferença entre as dimensões dos modelos teóricos estudados e dos modelos obtidos experimentalmente. Porém, com os atuais recursos computacionais os cálculos de estruturas com tais dimensões são inviáveis.

Além do diâmetro médio e do comprimento, é necessário avaliar as distâncias de ligação nos modelos. Os modelos *armchair* possuem três tipos de distância de ligação: d_1 (distância entre átomos no mesmo plano XY, no mesmo nível), d_2 (distância entre átomos em diferentes planos XY, no mesmo nível) e d_3 (distância entre níveis), conforme pode ser visto na Figura 4.7.

Figura 4.7 - Distâncias de ligação nos modelos *armchair*

As Tabelas 4.9 e 4.10 mostram os valores médios das distâncias de ligação para os modelos *armchair* insaturados obtidos pelas duas metodologias. Observou-se que somente para os modelos com o menor diâmetro, $(2,2)_{2-10}$, as diferenças entre as distâncias de ligação são significativas, nos demais casos os valores são semelhantes. Notou-se também que o aumento no diâmetro e no comprimento do tubo levaram a uma redução das distâncias de ligação no nível e entre níveis.

Com base nas Tabelas 4.9 e 4.10 espera-se que nos modelos com diâmetro superior a 5 Å, modelos com mais de 4 unidades de GaN por nível, a distância de ligação entre níveis (d_3) apresente valores superiores as distâncias de ligação no nível (d_1 e d_2). O incremento no número de níveis levou as distâncias de ligação similares, convergindo para valores entre 1,83 e 1,85 Å. Os valores observados para os modelos estão em boa conformidade com o obtido por Xu e colaboradores, 2013, os quais obtiveram distâncias de ligação Ga-N de aproximadamente 1,85 Å. Observando as distâncias médias, verificou-se que, os modelos com apenas 4 unidades de GaN por nível, as distâncias de ligação (d_1) são similares as observadas na estrutura cristalina, 1,949 Å (MATTILA; ZUNGER, 1999), tal fato decorre das interações cruzadas devido ao pequeno diâmetro. Sendo que, com o aumento do diâmetro, há também uma redução no efeito dos átomos que não estão diretamente ligados, devido ao aumento da distância entre eles.

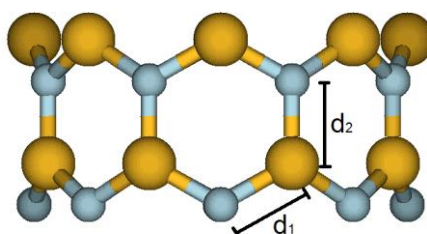
Tabela 4.9 – Distâncias médias de ligação dos modelos *armchair* insaturados obtidos pela metodologia do grafeno

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível											
	4			6			8			10		
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₁	d ₂	d ₃	d ₁	d ₂	d ₃	d ₁	d ₂	d ₃
1	1,80	1,80	----	1,77	1,77	----	1,76	1,76	----	1,76	1,76	----
2	1,86	1,87	1,93	1,83	1,85	1,92	1,82	1,84	1,91	1,82	1,83	1,91
3	1,88	1,87	1,90	1,84	1,85	1,89	1,83	1,85	1,88	1,83	1,84	1,88
4	1,89	1,88	1,89	1,85	1,86	1,88	1,84	1,85	1,87	1,83	1,84	1,86
5	1,89	1,87	1,88	1,85	1,85	1,87	1,84	1,85	1,86	1,83	1,84	1,86
6	1,90	1,87	1,88	1,85	1,85	1,87	1,84	1,85	1,86	1,83	1,84	1,85
7	1,90	1,87	1,88	1,86	1,85	1,87	1,84	1,85	1,86	1,84	1,84	1,85
8	1,90	1,87	1,88	1,86	1,85	1,86	1,84	1,85	1,86	1,84	1,84	1,85
9	1,90	1,87	1,88	1,86	1,85	1,86	1,84	1,85	1,85	1,84	1,84	1,85
10	1,91	1,87	1,88	1,86	1,85	1,86	1,84	1,85	1,85	1,84	1,84	1,85

Tabela 4.10 – Distâncias médias de ligação dos modelos *armchair* insaturados obtidos pela metodologia do plano (0001)

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível											
	4			6			8			10		
	d ₁	d ₂	d ₃	d ₁	d ₂	d ₃	d ₁	d ₂	d ₃	d ₁	d ₂	d ₃
1	1,80	1,80	----	1,77	1,77	----	1,76	1,76	----	1,76	1,76	----
2	1,96	1,92	1,86	1,83	1,85	1,92	1,82	1,84	1,91	1,82	1,83	1,91
3	1,94	1,90	1,86	1,84	1,85	1,89	1,83	1,85	1,88	1,83	1,84	1,88
4	1,94	1,90	1,87	1,85	1,86	1,88	1,84	1,85	1,87	1,83	1,84	1,86
5	1,93	1,89	1,87	1,85	1,85	1,87	1,84	1,85	1,86	1,83	1,84	1,86
6	1,93	1,89	1,87	1,85	1,85	1,87	1,84	1,85	1,86	1,83	1,84	1,85
7	1,93	1,89	1,87	1,86	1,85	1,87	1,84	1,85	1,86	1,84	1,84	1,85
8	1,93	1,88	1,87	1,86	1,85	1,86	1,84	1,85	1,86	1,84	1,84	1,85
9	1,93	1,88	1,87	1,86	1,85	1,86	1,84	1,85	1,85	1,84	1,84	1,85
10	1,92	1,88	1,87	1,86	1,85	1,86	1,84	1,85	1,85	1,84	1,84	1,85

Os modelos *zigzag*, por outro lado, possuem apenas dois tipos de distâncias de ligação: d₁ (distância entre átomos no mesmo nível) e d₂ (distância entre átomos em diferentes níveis), conforme pode ser visto na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Distâncias de ligação nos modelos *zigzag*

As Tabelas 4.11 e 4.12 mostram os valores médios das distâncias de ligação para os modelos *zigzag* insaturados obtidos pelas duas metodologias. Observou-se

que de um modo geral, os valores são semelhantes. Notou-se também que o aumento no diâmetro e no comprimento do tubo levaram a uma redução das distâncias de ligação no nível e entre níveis.

Tabela 4.11 – Distâncias médias de ligação dos modelos *zigzag* insaturados obtidos pela metodologia do grafeno

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	2,10	----	2,15	----	2,17	----	2,18	----
2	1,92	2,07	1,92	2,07	1,96	2,06	1,99	2,05
3	1,96	1,90	1,96	1,89	1,98	1,88	1,99	1,88
4	2,19	1,87	1,99	1,86	1,98	1,86	1,97	1,86
5	2,02	1,88	1,99	1,86	1,97	1,86	1,96	1,86
6	2,05	1,87	2,00	1,86	1,97	1,85	1,96	1,85
7	2,04	1,87	2,00	1,86	1,97	1,85	1,95	1,85
8	2,07	1,86	2,00	1,85	1,96	1,85	1,95	1,84
9	2,06	1,86	2,00	1,85	1,96	1,85	1,95	1,85
10	2,06	1,86	2,00	1,85	1,96	1,85	1,94	1,84

Tabela 4.12 – Distâncias médias de ligação dos modelos *zigzag* insaturados obtidos pela metodologia do plano (0001)

Número de Níveis	Unidades de GaN por nível							
	4		6		8		10	
	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂	d ₁	d ₂
1	2,10	----	2,15	----	2,17	----	2,18	----
2	1,92	2,07	1,94	2,06	1,96	2,06	1,99	2,05
3	2,01	1,89	1,98	1,94	1,96	1,92	1,98	1,91
4	2,25	1,87	1,98	1,92	1,96	1,90	1,97	1,89
5	2,02	1,88	1,99	1,86	1,97	1,86	1,95	1,88
6	2,04	1,87	2,00	1,86	1,97	1,85	1,95	1,88
7	2,04	1,87	1,99	1,86	1,97	1,85	1,95	1,87
8	2,07	1,86	2,00	1,85	1,97	1,85	1,95	1,84
9	2,06	1,86	2,00	1,85	1,97	1,85	1,95	1,85
10	2,07	1,86	2,00	1,85	1,96	1,85	1,95	1,84

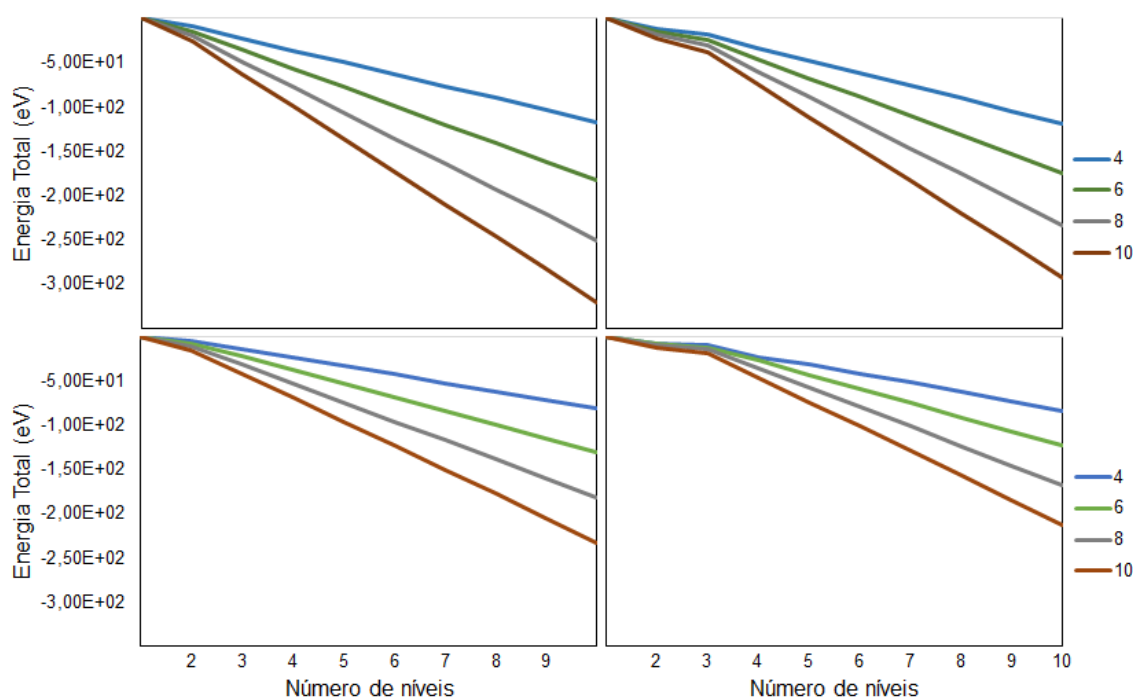
A comparação entre os diâmetros médios e seus respectivos desvios padrões, o comprimento dos nanotubos e as distâncias de ligação Ga-N, obtidos pelas duas metodologias, demonstrou que ambos os métodos geraram estruturas otimizadas similares. Logo a escolha da metodologia utilizada para os cálculos *ab initio* não influenciaram de forma significativa nos resultados, sendo então utilizada aquela que apresentou o menor custo computacional (metodologia baseada no plano do grafeno).

4.3 VARIAÇÃO DE ENERGIA

Para avaliar a estabilidade das estruturas foram realizados cálculos das variações de energia (ΔE) em função do crescimento do tubo. Foram realizados cálculos *ab initio* utilizando os métodos de HF e B3LYP, com os conjuntos de base 3-21G e 6-311G para os modelos (2,2), (3,3), (4,4), (5,5), (4,0), (6,0), (8,0) e (10,0).

Analisando a Figura 4.9 observou-se que a energia dos modelos aquirais é inversamente proporcional as suas dimensões, ou seja, quanto maior o modelo menor a sua energia. Observou-se também que, de um modo geral, a energia apresenta um comportamento linear, sendo que quanto maior a quantidade de unidades de GaN por nível, maior o ângulo formado entre a reta e o eixo X. Com base nesses dados concluiu-se que os modelos com maiores dimensões são mais estáveis.

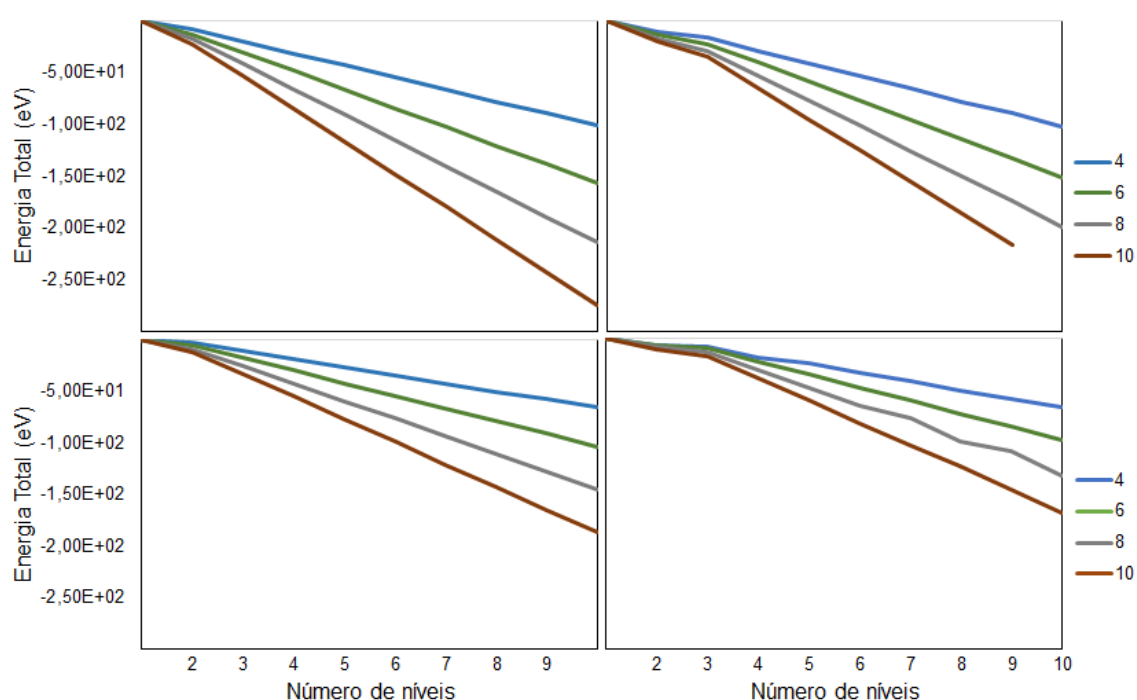
Figura 4.9 - Variação de energia. (a) *armchair* (HF/3-21G), (b) *zigzag* (HF/3-21G), (c) *armchair* (HF/6-311G) e *zigzag* (HF/6-311G)



Observou-se que a escolha da base influenciou nos valores das ΔE , porém a base menor (3-21G) foi suficiente para descrever o comportamento da energia dos modelos.

A Figura 4.10 apresenta as ΔE obtidas utilizando a teoria do funcional da densidade. Observou-se que as energias obtidas pelo método B3LYP foram inferiores as obtidas pelo método HF, porém ambos os métodos apresentaram tendências similares. Com base nesses dados verificou-se que o crescimento dos nanotubos levou a geração de estruturas mais estáveis, tais resultados ajudam a entender o motivo dos nanotubos obtidos experimentalmente apresentarem grandes dimensões.

Figura 4.10 - Variação de energia. (a) armchair (B3LYP /3-21G), (b) zigzag (B3LYP /3-21G), (c) armchair (B3LYP /6-311G) e zigzag (B3LYP/6-311G)



Comparando as energias totais das duas conformações, estruturas com o mesmo número de unidades de GaN por nível e mesmo número de níveis, para ambos os métodos e bases, verificou-se que os modelos *armchair* apresentam uma menor energia, logo, são mais estáveis do que os modelos *zigzag*.

4.4 |HOMO-LUMO|

O |HOMO-LUMO| pode ser relacionado com a condutividade elétrica de um material. O valor desta diferença permite classificar os materiais em condutores, semicondutores e isolantes.

Estudos utilizando o método de Hartree-Fock (RHF) tendem a superestimar os valores do *gap*, enquanto que a utilização do método B3LYP tende a subestimar o *gap*. A Figura 4.11 apresenta os valores dos *gaps* dos modelos aquirais utilizando o método HF com a base 6-311G, enquanto que a Figura 4.12 apresenta os valores obtidos com o método B3LYP com a base 6-311G.

Figura 4.11 - |HOMO-LUMO| dos modelos (a) *armchair* e (b) *zigzag*, método HF/6-311G

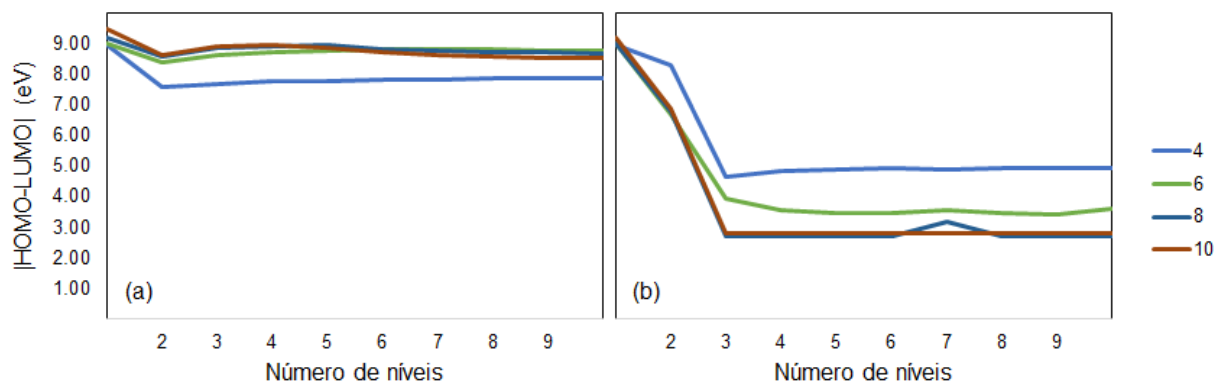
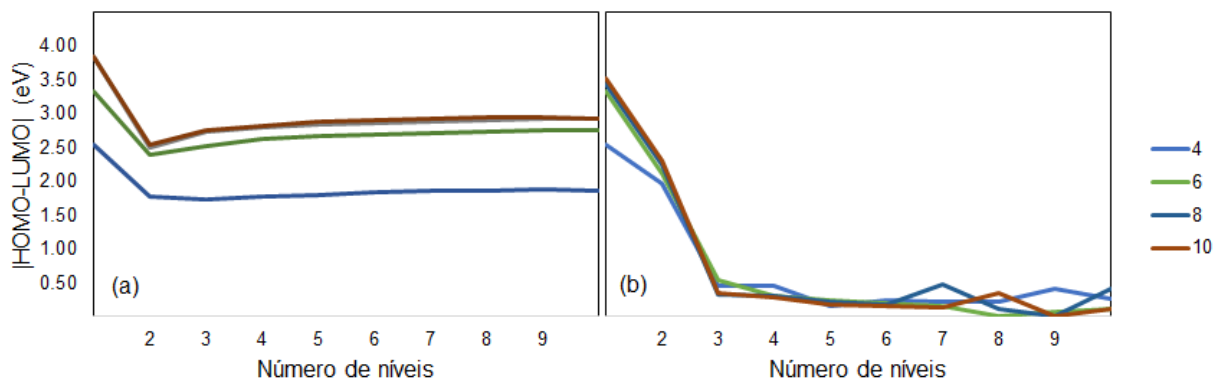


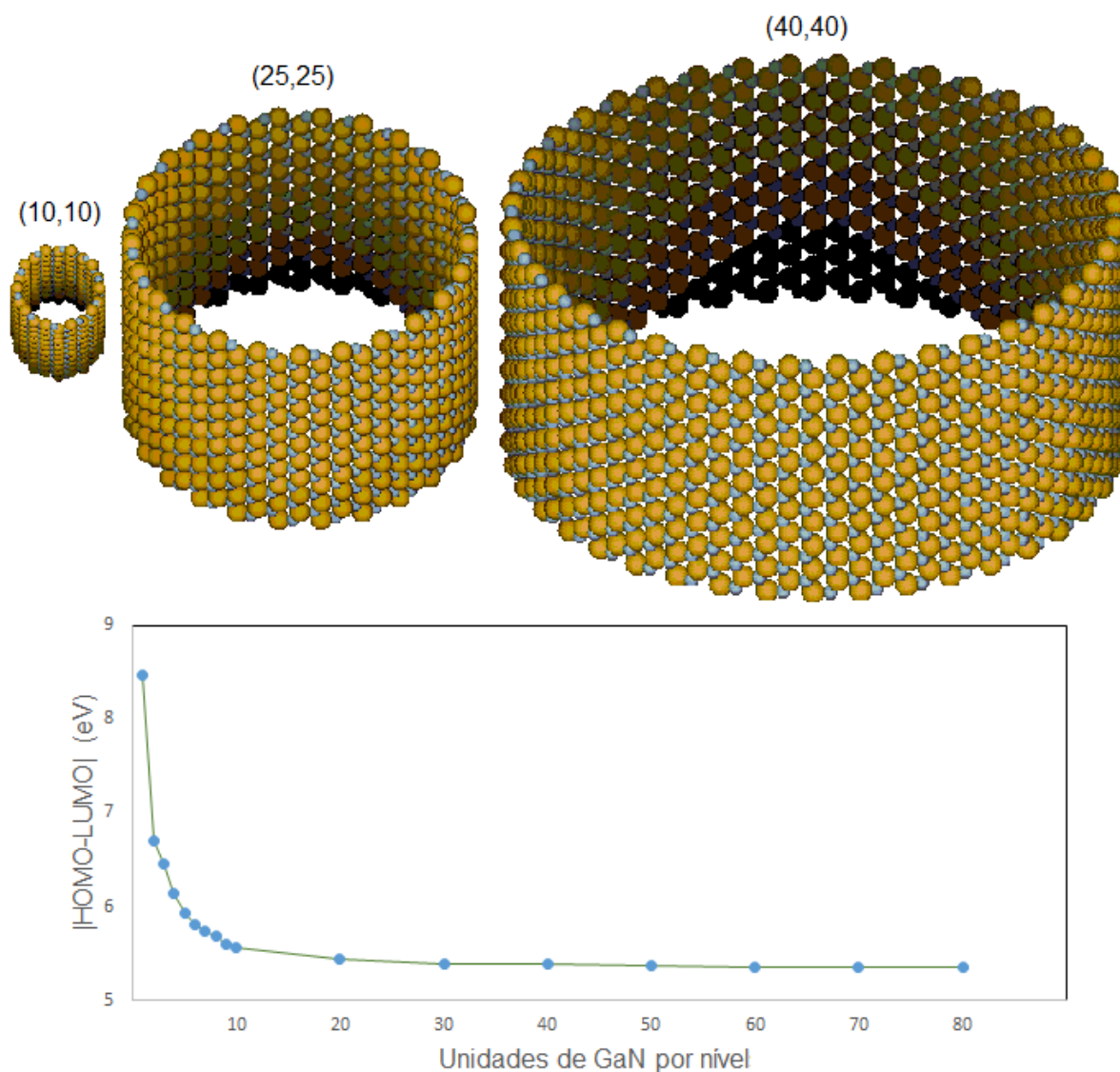
Figura 4.12 - |HOMO-LUMO| dos modelos (a) *armchair* e (b) *zigzag*, método B3LYP/6-311G



Nos resultados obtidos utilizando o método de HF, os nanotubos na conformação *armchair* apresentaram características de isolantes com *gap* maior do que 7 eV (HF/6-311G), enquanto que os modelos *zigzag* apresentaram um *gap* próximo de 3 eV (HF/6-311G), caracterizando-os como semicondutores. Em contrapartida os resultados obtidos utilizando a teoria do funcional da densidade apresentaram valores de *gap* próximos de 3 eV (B3LYP/6-311G) para os modelos *armchair* insaturados, e menores do que 1 eV (B3LYP/6-311G) para os modelos *zigzag* insaturados. Os resultados obtidos utilizando o método B3LYP apontam os nanotubos de GaN como sendo semicondutores.

Observou-se que a partir de determinados comprimentos o $|\text{HOMO-LUMO}|$ tende a um valor constante, sendo que o mesmo passa a depender apenas do diâmetro dos tubos. A Figura 4.13 apresenta um estudo sobre a influência do diâmetro nos valores do *gap*, verificou-se que a partir de determinado diâmetro o *gap* tende a um valor constante. Foram estudados os modelos (2,2), (3,3), (4,4), (5,5), (10,10), (15,15), (20,20), (25,25), (30,30), (35,35) e (40,40) com 10 níveis cada, utilizando o método semi-empírico PM7. Este estudo analisou estruturas compostas por 80-1600 átomos. Observou-se uma variação de poucos meV para as estruturas com diâmetro entre 17 e 70Å, (10,10) e (40,40) respectivamente.

Figura 4.13 - Avaliação do $|\text{HOMO-LUMO}|$ em função do diâmetro usando o método PM7



Dentre os métodos utilizados, o que mais se aproximou dos resultados obtidos experimentalmente, entre 3,4 e 3,8 eV, foi o método B3LYP, no qual os modelos apresentaram características de materiais semicondutores. Porém todas as metodologias demonstraram que o |HOMO-LUMO| tende a um valor constante conforme há um incremento nas dimensões dos modelos.

4.5 DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS DE MULLIKEN E DIPOLO

Foram analisadas as distribuições das cargas de Mulliken para os modelos com 10 níveis. Os átomos das estruturas foram enumerados sequencialmente em cada nível, começando em uma das bordas e subindo até a outra. Ou seja, os átomos nas menores e maiores posições pertencem as extremidades, enquanto que os átomos em posições intermediárias pertencem ao meio da estrutura.

Observou-se pequenas variações das cargas nas extremidades dos modelos *armchair*, Figura 4.14. Entretanto, analisando os modelos *zigzag*, observou-se uma variação significativa nas cargas das bordas, Figura 4.15.

As cargas dos átomos de Ga nos modelos *armchair* ficaram próximas de 0,8 me, enquanto que as cargas de N oscilaram até valores entre -0,8 e -0,9 me. Já nos modelos *zigzag*, as cargas de Ga ficaram entre 0,6 e 0,8 me, e as cargas de N ficaram entre -0,4 e -0,9 me. Verificou-se que a variação das cargas nos modelos *zigzag* foi bem superior do que a dos modelos *armchair*.

Figura 4.14 - Cargas de Mulliken para os modelos (2,2), (3,3), (4,4) e (5,5) com 10 níveis

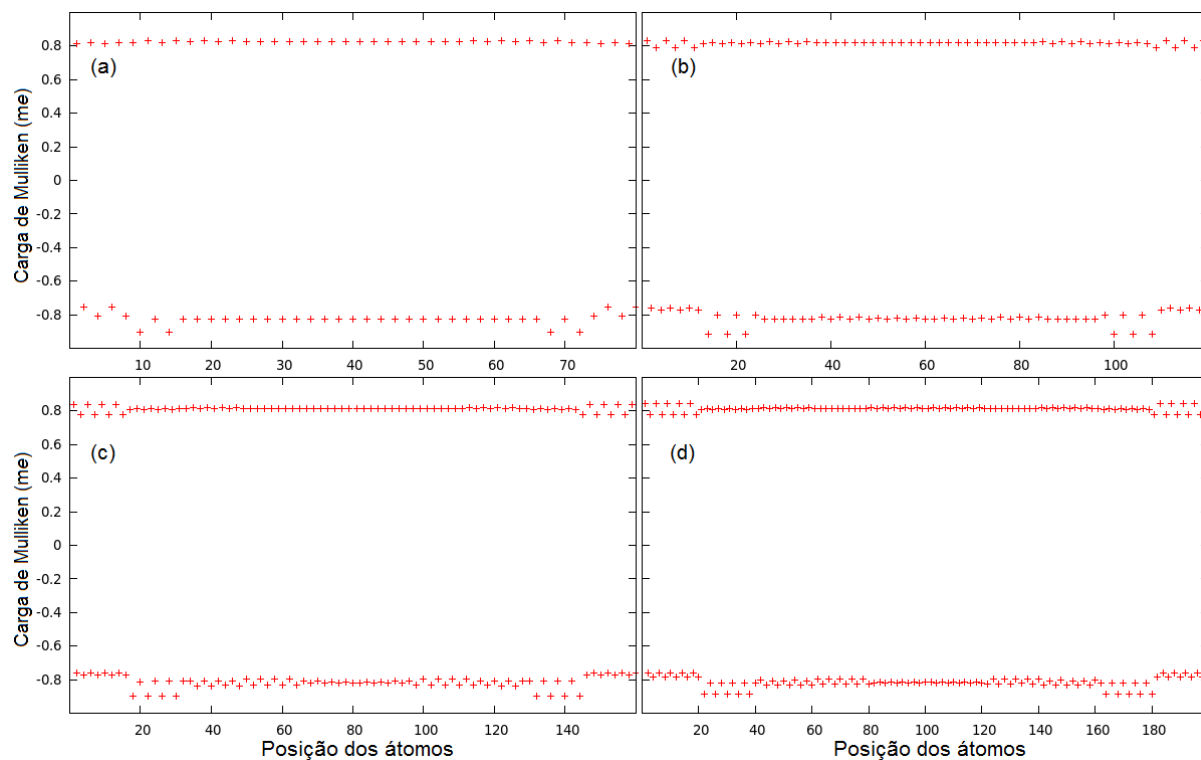
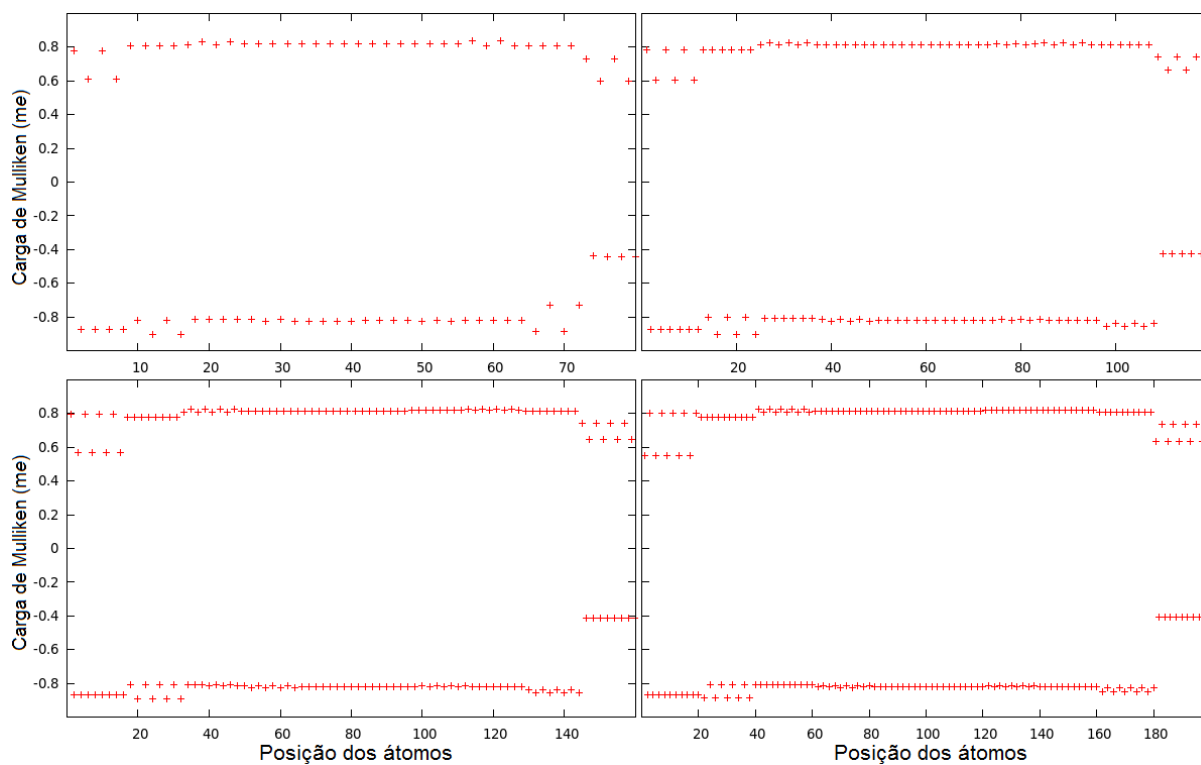


Figura 4.15 - Cargas de Mulliken para os modelos (4,0), (6,0), (8,0) e (10,0) com 10 níveis



Para entender a influência da distribuição das cargas de Mulliken nos nanotubos, foram calculadas as cargas totais por nível. As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam as cargas totais de Mulliken por nível para os modelos *armchair* e *zigzag*, respectivamente.

Analisando a Figura 4.16 observou-se que as cargas totais dos primeiros níveis das extremidades eram positivas, entre 0,1 e 0,4 me, enquanto que as cargas dos segundos níveis das extremidades eram negativas, entre -0,15 e -0,4 me. Também foi possível ver que a carga total dos modelos *armchair* apresentaram simetria com relação aos níveis centrais. Baseado nos resultados apresentados na Figura 4.16 espera-se que os modelos *armchair* sejam apolares com relação ao eixo de crescimento dos nanotubos.

Ao contrário dos modelos *armchair*, nos modelos *zigzag* cada extremidade apresentou uma carga total com sinal oposto, conforme pode ser visto na Figura 4.17. A carga total na extremidade negativa ficou entre -0,6 e -2,0 me, ao passo que a carga total na extremidade positiva ficou entre 0,8 e 3,0 me. Baseado nos resultados apresentados na Figura 4.17 espera-se que os modelos *zigzag* sejam polares com relação ao eixo de crescimento dos nanotubos.

Figura 4.16 - Cargas totais de Mulliken por nível para os modelos (2,2), (3,3), (4,4) e (5,5) com 10 níveis

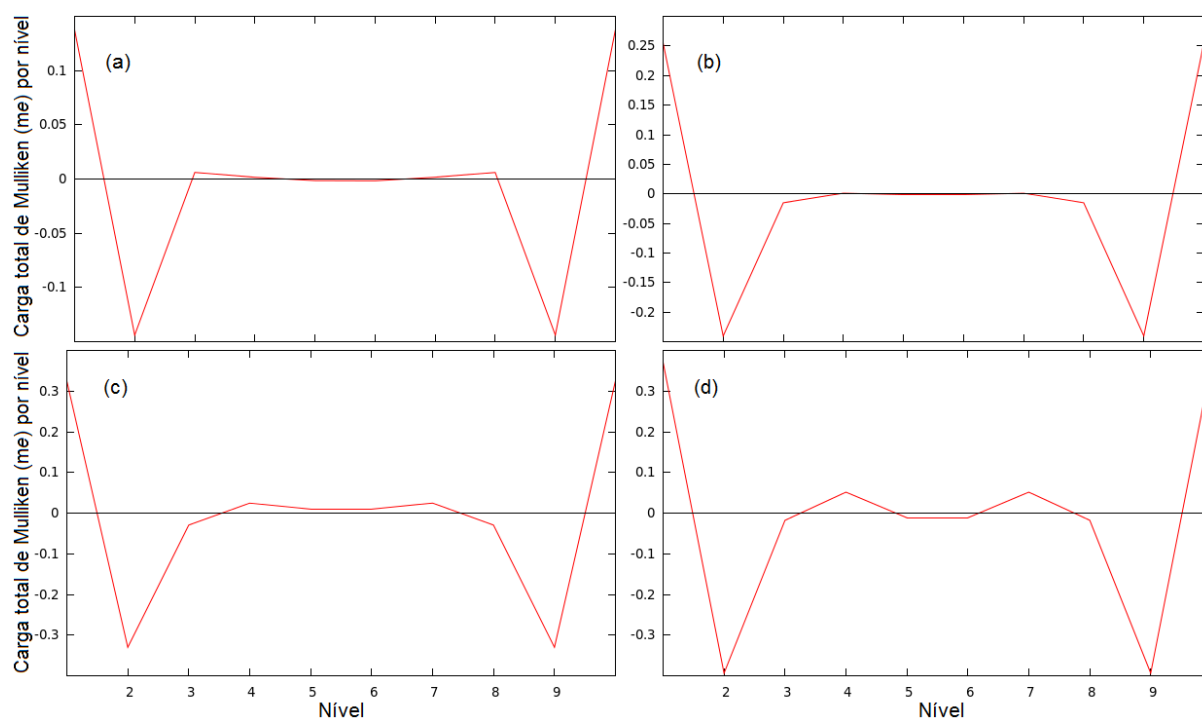
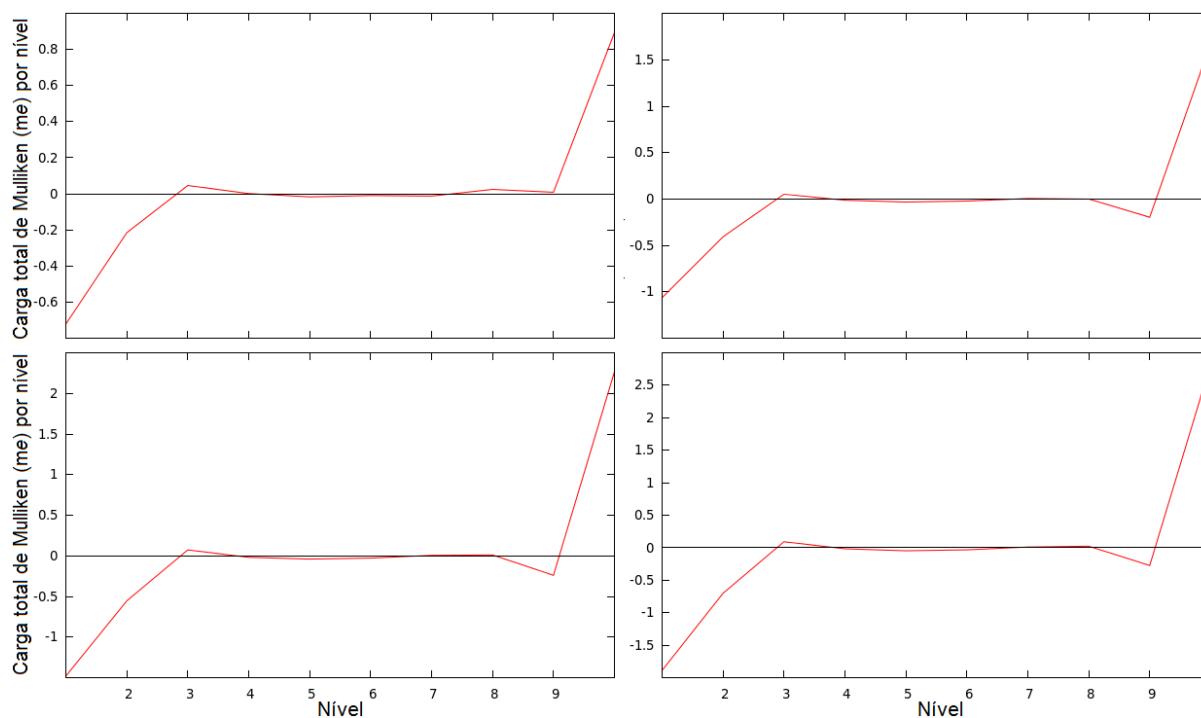


Figura 4.17 - Cargas totais de Mulliken por nível para os modelos (4,0), (6,0), (8,0) e (10,0) com 10 níveis



As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam os momentos de dipolo para os modelos *armchair* e *zigzag* utilizando os métodos HF/6-311G e B3LYP/6-311G, respectivamente. Observou-se que os modelos *armchair* apresentaram-se como estruturas apolares, com momento de dipolo próximo a zero. Tal fato deve-se a forma como os átomos de Ga e N estão distribuídos nos níveis dos tubos. Enquanto que os modelos *zigzag* apresentaram-se como estruturas polares, devido aos átomos de Ga e N encontrarem-se em níveis diferentes, com relação ao eixo de crescimento do tubo. Embora haja divergência entre os valores dos momentos de dipolos obtidos pelos métodos de HF e B3LYP, ainda assim, ambos demonstraram a mesma característica eletrônica para as duas conformações.

Os resultados obtidos analisando-se a distribuição das cargas de Mulliken estão de acordo com os obtidos para o momento de dipolo, confirmando o caráter apolar das estruturas *armchair* e polar das estruturas *zigzag*.

Figura 4.18 - Momento de dipolo (a) *armchair* e (b) *zigzag*, usando o método HF/6-311G

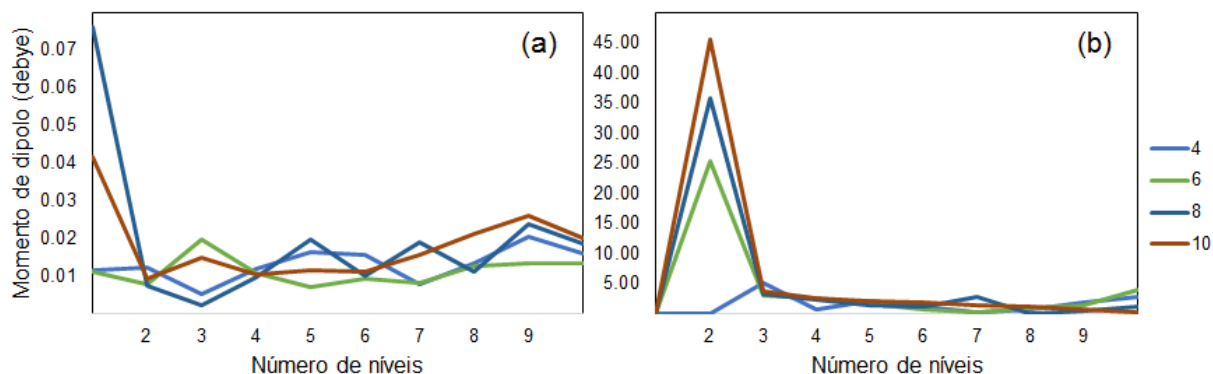
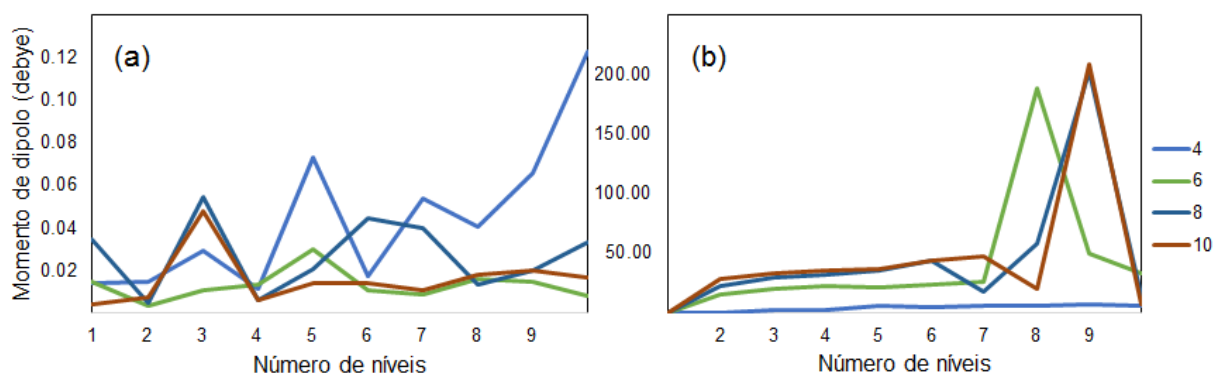


Figura 4.19 - Momento de dipolo (a) *armchair* e (b) *zigzag*, usando o método B3LYP/6-311G



Observou-se uma transferência média de carga de 0,815 eV e 0,786 eV dos átomos de Ga para os átomos de N, para os modelos $(5,5)_{10}$ e $(10,0)_{10}$ respectivamente, caracterizando as ligações como sendo prioritariamente do tipo iônicas.

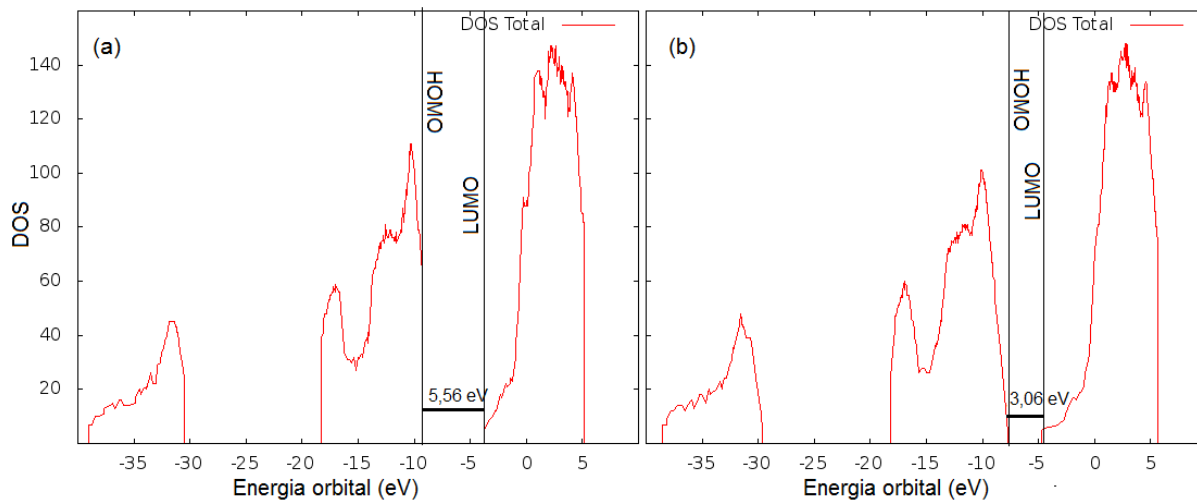
4.6 DOS E CONTRIBUIÇÃO ORBITAL

Foram calculadas as densidades de estados (*DOS - density of states*) e a contribuição orbital para os modelos aquirais com as maiores dimensões $(5,5)_{10}$ e $(10,0)_{10}$. Os resultados obtidos foram comparados e utilizados para auxiliar na compreensão das propriedades destes dois modelos.

A Figura 4.20 apresenta o *DOS* total para as duas conformações utilizando o método PM7. Observou-se que ambos os modelos apresentaram densidades de estados similares, porém uma pequena quantidade de estados levaram a uma

redução no *gap* dos modelos *zigzag*, explicando a diferença, desta propriedade, entre as duas conformações.

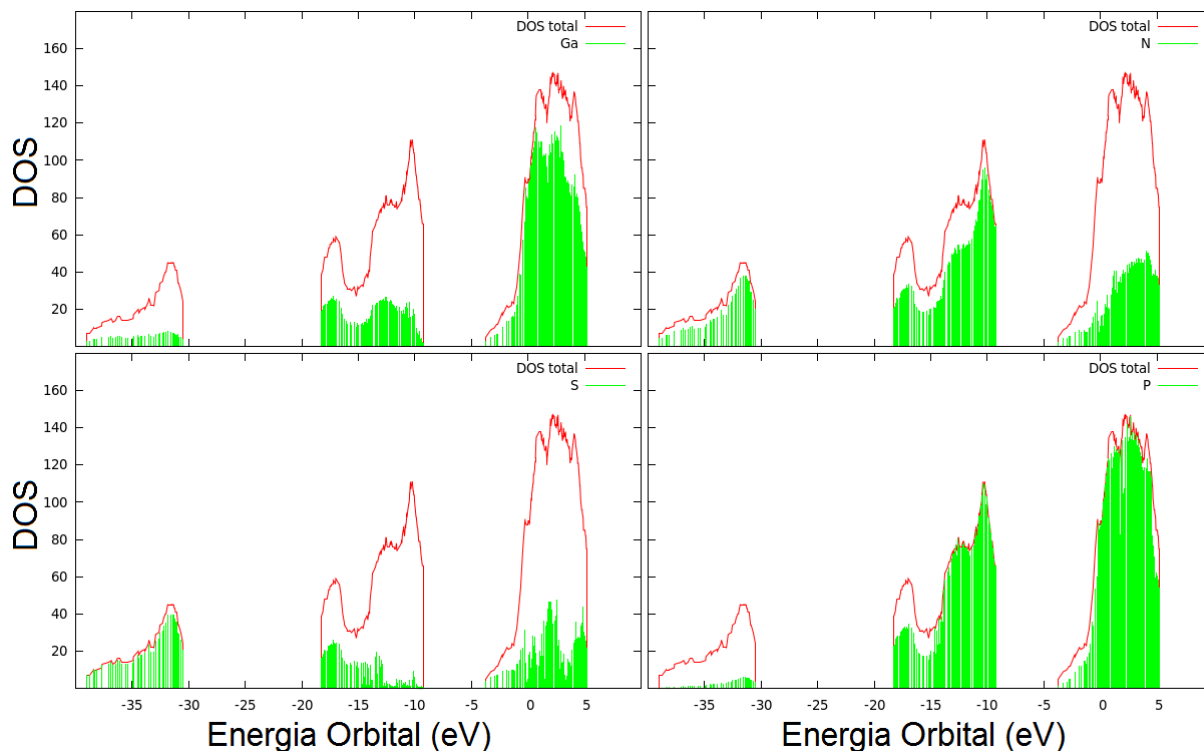
Figura 4.20 - *DOS* para os modelos (a) $(5,5)_{10}$ e (b) $(10,0)_{10}$



Analisando a *DOS* total, observou-se uma diferença de 5,56 eV entre a energia do orbital HOMO e do LUMO para o modelo *armchair*, caracterizando-o como um material com características próximas a dos materiais isolantes. Em contrapartida, o modelo *zigzag* apresentou um *gap* de 3,06 eV, próximo ao valor da estrutura cristalina para o cristal na fase cúbica *zincblend* (3,2 eV), caracterizando-o como um material semiconductor.

Para auxiliar na compreensão das propriedades eletrônicas dos modelos, foram analisadas as contribuições orbitais com relação a espécie química e ao tipo de orbital. A Figura 4.21 apresenta as contribuições orbitais para o modelo *armchair*.

Figura 4.21 - Contribuição Orbital aplicada a DOS para o modelo *armchair* (5,5)₁₀. Contribuição dos átomos de Ga e N, e dos orbitais S e P



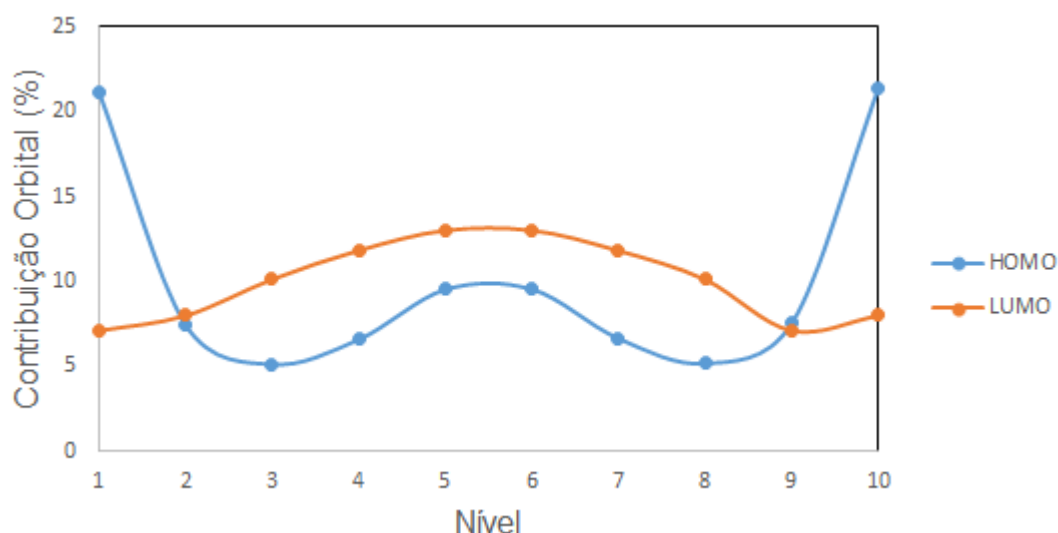
Observou-se que os átomos de Ga quase não contribuem para a banda de valência, porém os mesmos apresentam uma boa contribuição para a banda de condução. Já os átomos de N contribuem quase que exclusivamente para a banda de valência e apresentam uma boa contribuição na região próxima do LUMO, no entanto, para regiões com maiores energias a contribuição é quase que exclusivamente dos átomos de Ga. Analisando as contribuições por tipo de orbital observou-se que os orbitais de valência são formados basicamente por orbitais P (P_x e P_y), enquanto que os orbitais próximos ao LUMO são formados em sua maioria por orbitais do tipo S. Enquanto na região do HOMO os orbitais P_x e P_y são os responsáveis pela formação dos orbitais, na região do LUMO não há prioridade entre os orbitais do tipo P. Os resultados observados na Figura 4.21 podem ser vistos na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Contribuição Orbital (%) próxima das regiões de valência e de condução, para o modelo $(5,5)_{10}$ na conformação *armchair*

	HOMO (-9,27 eV)	LUMO (-3,72 eV)
Ga	04,02	55,52
N	95,98	44,48
S	00,70	68,20
P	99,30	31,80
P _x	51,88	10,67
P _y	46,14	10,67
P _z	01,28	10,46

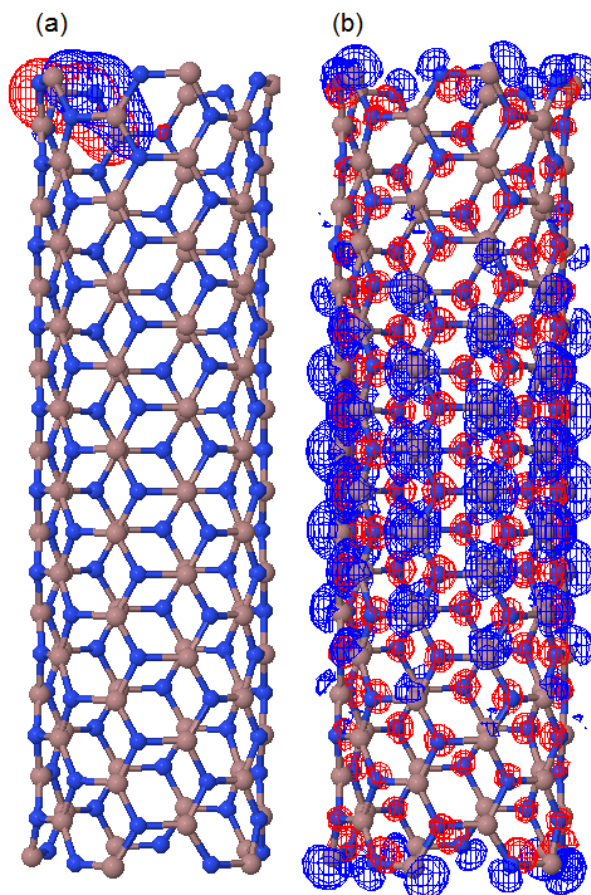
Foram analisadas também as contribuições orbitais por nível, conforme pode ser observado na Figura 4.22. Verificou-se que a região próxima do HOMO foi formado em boa parte pelos átomos das extremidades do tubo, enquanto que o meio do tubo contribui mais para a região próxima do LUMO.

Figura 4.22 - Contribuição Orbital (%) por nível para o modelo *armchair* $(5,5)_{10}$



Baseado na Tabela 4.13 e na Figura 4.22 espera-se que os átomos de N das extremidades sejam os principais responsáveis pelos orbitais de valência. Já para os orbitais de condução, espera-se a participação de todos os átomos, principalmente da região central do tubo. Tais fatos foram demonstrados após a geração dos orbitais HOMO e LUMO, utilizando o programa Jmol, conforme pode ser observado na Figura 4.23.

Figura 4.23 - Orbitais (a) HOMO e (b) LUMO para o modelo (5,5)₁₀



A Figura 4.24 apresenta as contribuições orbitais para o modelo *zigzag* (10,0)₁₀. Ao contrário do que foi observado para o modelo *armchair*, os átomos de Ga apresentam uma contribuição significativa próxima da região do HOMO, porém para orbitais com menor energia predomina-se a contribuição dos átomos de N. O contrário ocorreu na região próxima ao LUMO, na qual, os átomos de N contribuíram majoritariamente, porém para regiões com maior energia os átomos de Ga são os que apresentam a maior contribuição. Essa pequena diferença entre as contribuições nas regiões próximas do HOMO e do LUMO foram as responsáveis pelas diferenças nas propriedades eletrônicas dos modelos *armchair* e *zigzag*.

Analisando as contribuições por tipo de orbital observou-se que os orbitais de valência são formados tanto por orbitais S, quanto P (P_z , principalmente). Os orbitais próximos ao LUMO são formados basicamente por orbitais P (P_x e P_y), ao passo que na região do HOMO os orbitais P_z são os responsáveis pela formação dos estados. Os resultados observados na Figura 4.24 podem ser vistos na Tabela 4.14.

Figura 4.24 - Contribuição Orbital aplicada a DOS para o modelo zigzag (5,5)₁₀. Contribuição dos átomos de Ga e N, e dos orbitais S e P

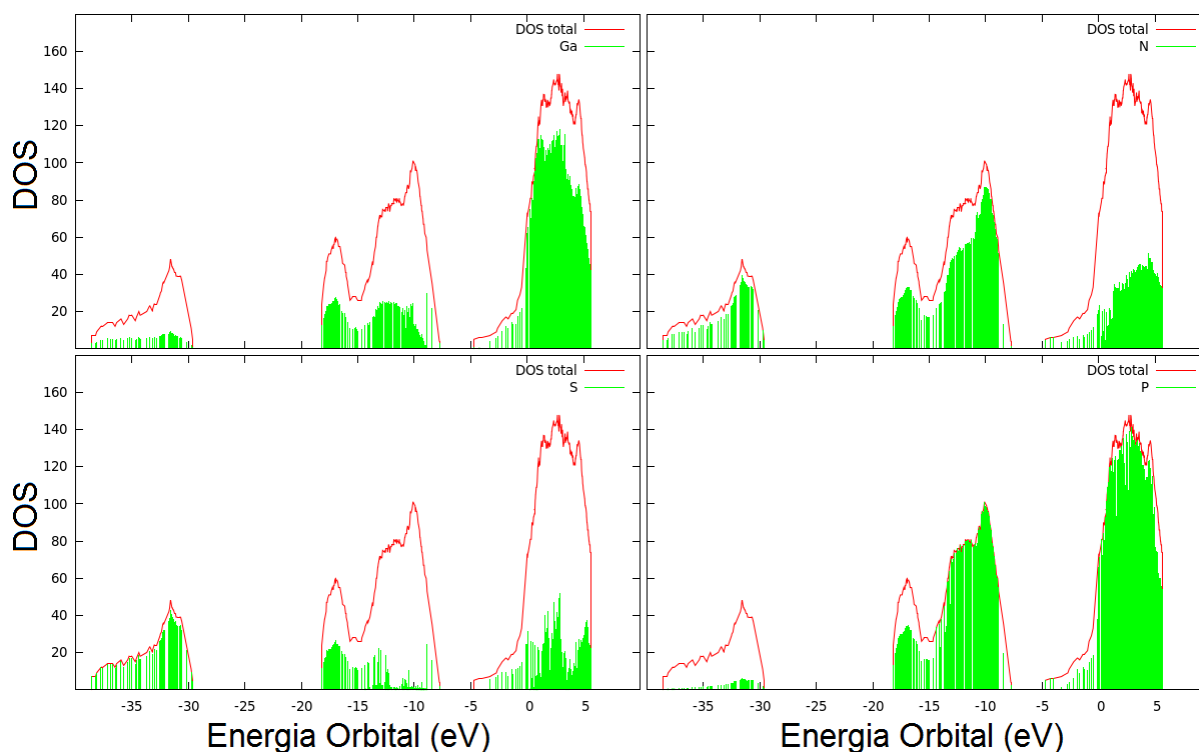
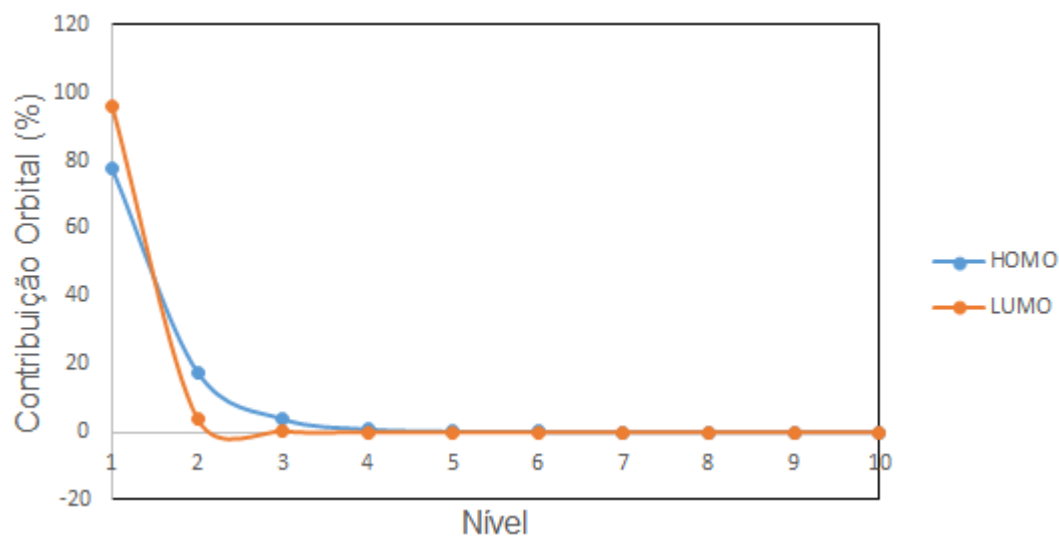


Tabela 4.14 – Contribuição Orbital (%) próxima das regiões de valência e de condução, para o modelo (10,0)₁₀ na conformação zigzag

	HOMO (-7,77 eV)	LUMO (-4,71 eV)
Ga	66,04	04,81
N	33,96	95,19
S	42,33	00,15
P	57,67	99,85
P _x	09,64	47,37
P _y	09,63	47,33
P _z	38,40	05,14

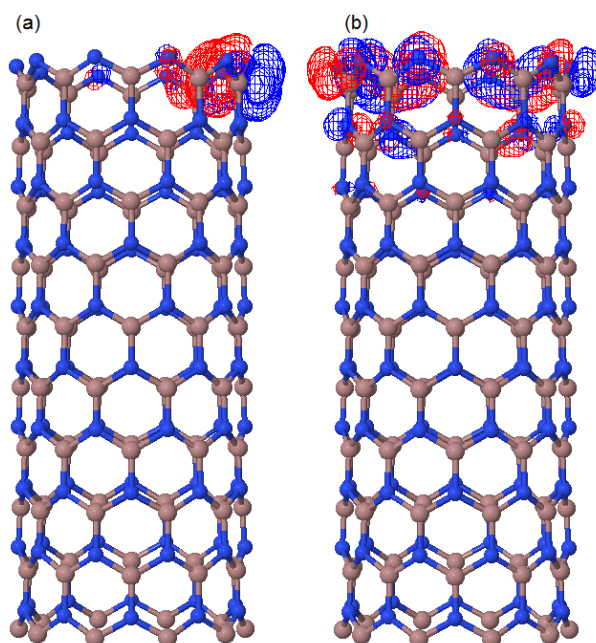
Foram analisadas também as contribuições orbitais por nível, conforme pode ser observado na Figura 4.25. Notou-se que tanto o HOMO quanto o LUMO eram formados pela extremidade terminada em átomos de N.

Figura 4.25 - Contribuição Orbital (%) por nível para o modelo *zigzag* $(10,0)_{10}$



Baseado na Tabela 4.14 e na Figura 4.25 espera-se que os átomos na extremidade terminada em N sejam os responsáveis pelos orbitais próximos do HOMO e do LUMO, conforme pode ser observado na Figura 4.26.

Figura 4.26 - Orbitais (a) HOMO e (b) LUMO para o modelo $(10,0)_{10}$



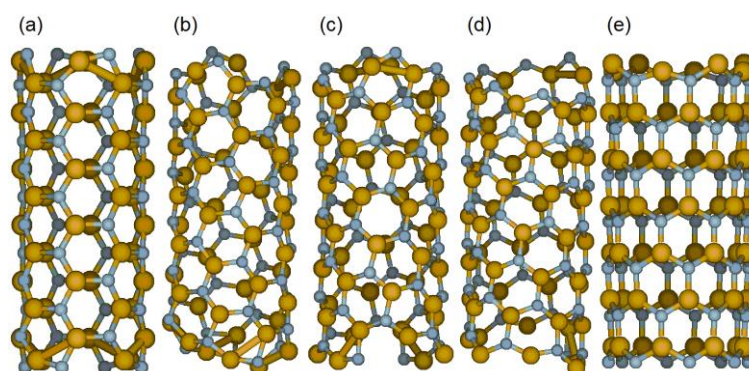
Os resultados obtidos ao analisar a densidade de estados e a contribuição orbital ajudaram a explicar as diferenças observadas entre as propriedades eletrônicas dos modelos *armchair* e *zigzag*.

4.7 MODELOS QUIRAIS

A quiralidade está relacionada com a distribuição dos átomos na estrutura, modelos aquirais são simétricos, enquanto que os modelos quirais são assimétricos. Foram analisados dois grupos de nanotubos com características similares (número de unidades de GaN por nível e tamanho dos nanotubos, nos quais, variou-se a quiralidade dos modelos. Os modelos quirais foram estudados utilizando a teoria do funcional da densidade com o conjunto de base 6-31G. Foram estudados modelos com 8 e 12 unidades de GaN por nível, com 20 e 15 Å de comprimento, respectivamente.

A Figura 4.27 apresenta os modelos com 8 unidades de GaN por nível.

Figura 4.27 – Modelos (a) (4,4), (b) (5,3), (c) (6,2), (d) (7,1) e (e) (8,0)

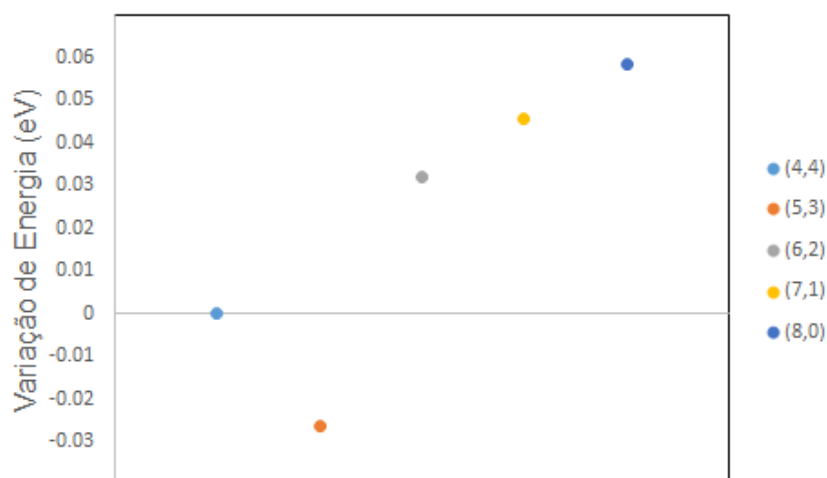


A Figura 4.28 apresenta a variação de energia dos modelos com 8 unidades de GaN por nível, conforme equação 4.1. Observou-se que a estabilidade dos modelos seguiu a seguinte ordem: (5,3) > (4,4) > (6,2) > (7,1) > (8,0). Com exceção do modelo (5,3), a estabilidade aumentou no sentido da estrutura *zigzag* para a estrutura *armchair*, o modelo (5,3) apresentou-se como a estrutura mais estável. Observou-se uma diferença máxima de 90 meV por átomo, com base nessa pequena diferença, concluiu-se que todas as conformações podem ser obtidas.

$$\Delta E = \frac{E_{(n,m)} - E_{(n,n)}}{\text{número de átomos}} \quad (4.1)$$

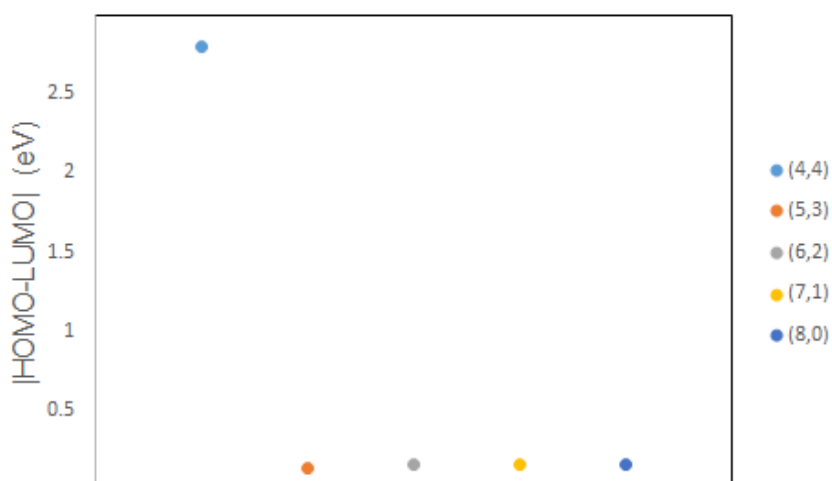
Na equação 4.1, o termo ΔE , $E_{(n,m)}$ e $E_{(n,n)}$ correspondem a variação de energia do tubo, a energia do modelo (n,m) e a energia do modelo *armchair* (n,n), respectivamente.

Figura.28 - Variação de energia em função do número de átomos das estruturas com 8 unidades



A Figura 4.29 apresenta o $|\text{HOMO-LUMO}|$ para os modelos com 8 unidades de GaN por nível. Observou-se que todos os modelos apresentaram características de semicondutores, com valores menores do que 0,5 eV, com exceção do modelo *armchair*.

Figura 4.29 - $|\text{HOMO-LUMO}|$ em função quiralidade dos modelos com 8 unidades de GaN por nível



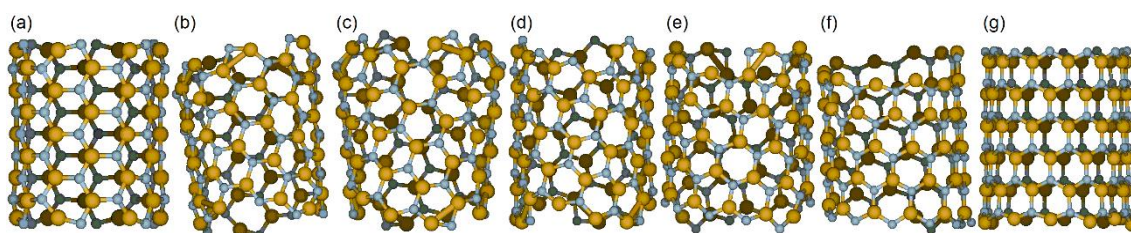
Além da estabilidade e do $|\text{HOMO-LUMO}|$, foram avaliados os momentos de dipolo em função do vetor quiral. Conforme a Figura 4.30, concluiu-se que a polaridade aumenta da conformação *armchair* para a *zigzag*, sendo que apenas a conformação *armchair* apresentou características apolares.

Figura 4.30 - Polaridade em função quiralidade dos modelos com 8 unidades de GaN por nível



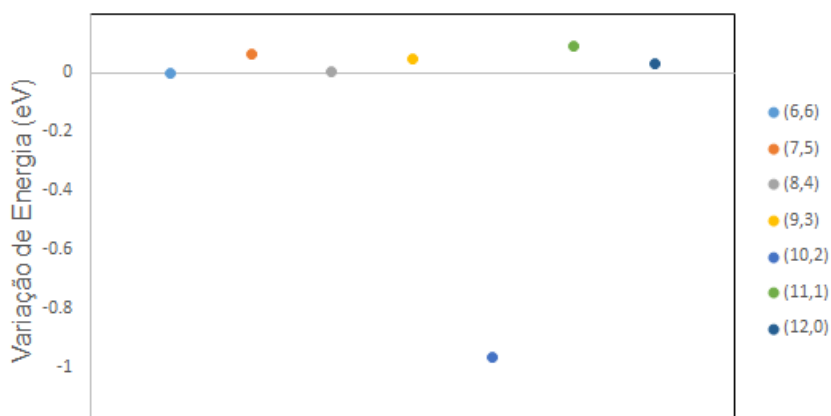
A Figura 4.31 apresenta os modelos com 12 unidades de GaN por nível.

Figura 4.31 - Modelos (a) (6,6), (b) (7,5), (c) (8,4), (d) (9,3), (e) (10,2), (f) (11,1) e (g) (12,0)



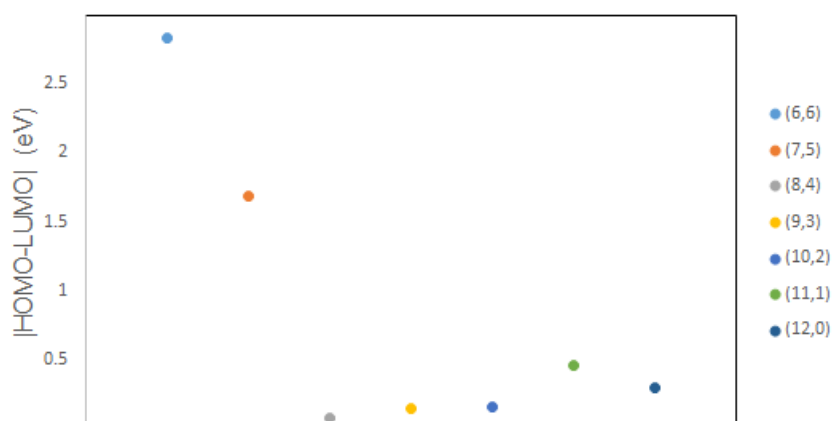
A Figura 4.32 apresenta a variação de energia dos modelos com 12 unidades de GaN por nível. Observou-se que a estabilidade dos modelos seguiu a seguinte ordem: (10,2) > (6,6) > (8,4) > (12,0) > (9,3) > (7,5) > (11,1). A estrutura (10,2) mostrou-se cerca de 1 eV mais estável do que as demais, enquanto que a estrutura seguinte, (11,1), apresentou-se como a menos estável, 30 meV a mais por átomo.

Figura 4.32 - Variação de energia em função do número de átomos das estruturas com 12 unidades



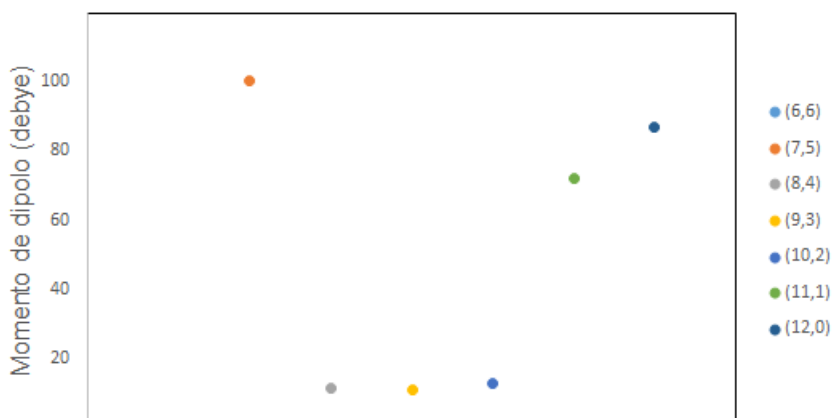
Analisando a influência do vetor quiral nos valores do $|\text{HOMO-LUMO}|$, Figura 4.33, verificou-se uma similaridade com os resultados das estruturas com 8 unidades, com exceção do modelo (7,5) todos os demais apresentaram valores próximos ao do modelo *zigzag*. O $|\text{HOMO-LUMO}|$ do modelo *armchair* continua próximo do *gap* da estrutura cristalina, enquanto que os demais apresentam valores pequenos.

Figura 4.33 - $|\text{HOMO-LUMO}|$ em função quiralidade dos modelos com 12 unidades de GaN por nível



Os momentos de dipolo em função do vetor quiral, Figura 4.34, mostraram que a polarização agora depende das características individuais de cada modelo, ou seja, não seguem uma ordem definitiva (do *armchair* para o *zigzag*) como para os modelos com 8 unidades. Entretanto, comparando-se a polaridade dos modelos com 8 e 12 unidades de GaN por nível, verificou-se que apenas os modelos *armchair* são apolares.

Figura 4.34 - Polaridade em função quiralidade dos modelos com 12 unidades de GaN por nível



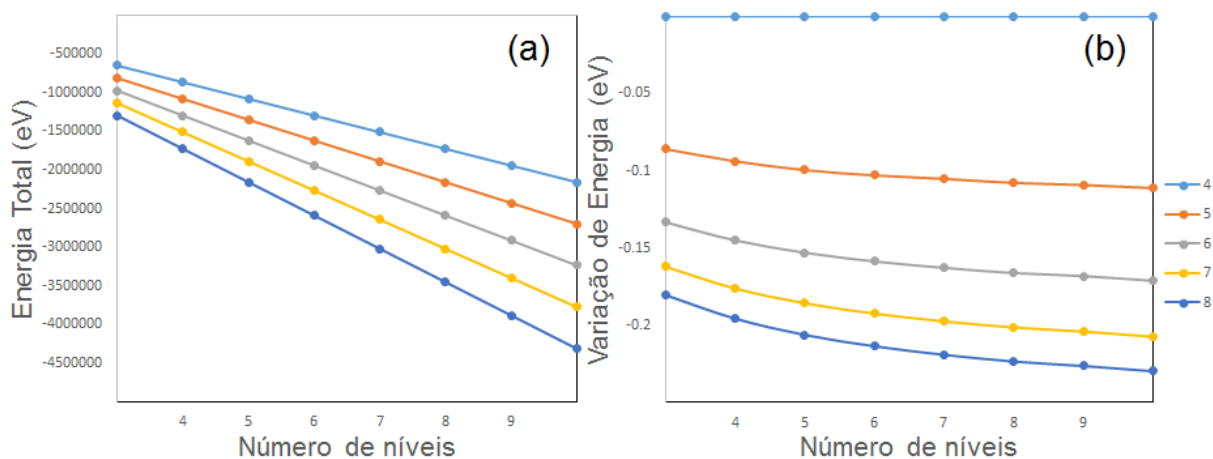
O pequeno valor do $|\text{HOMO-LUMO}|$ observado deve-se aos efeitos das bordas, para contornar esse efeito foi realizada a saturação de alguns modelos e estudado o comportamento dos mesmos após a saturação.

4.8 MODELOS SATURADOS

Foram feitas as saturações dos modelos *zigzag* $(4,0)_{3-10}$, $(5,0)_{3-10}$, $(6,0)_{3-10}$, $(7,0)_{3-10}$, $(8,0)_{3-10}$, $(10,0)_{10}$ e do modelo *armchair* $(5,5)_{10}$ com o intuito de reduzir e avaliar o efeito das bordas. Foi utilizado o método B3LYP com o conjunto de base 6-311G para a realização dos cálculos.

Observou-se que a energia dos modelos saturados diminui em função do crescimento do tubo, Figura 4.35, análogo aos modelos insaturados. Notou-se também que a influência do diâmetro foi mais significativa para as estruturas menores, logo, espera-se que para estruturas com diâmetros maiores (menor curvatura) a diferença não seja significativa.

Figura 4.35 – (a) Energia Total e (b) ΔE em função do número de níveis, para os modelos *zigzag* saturados

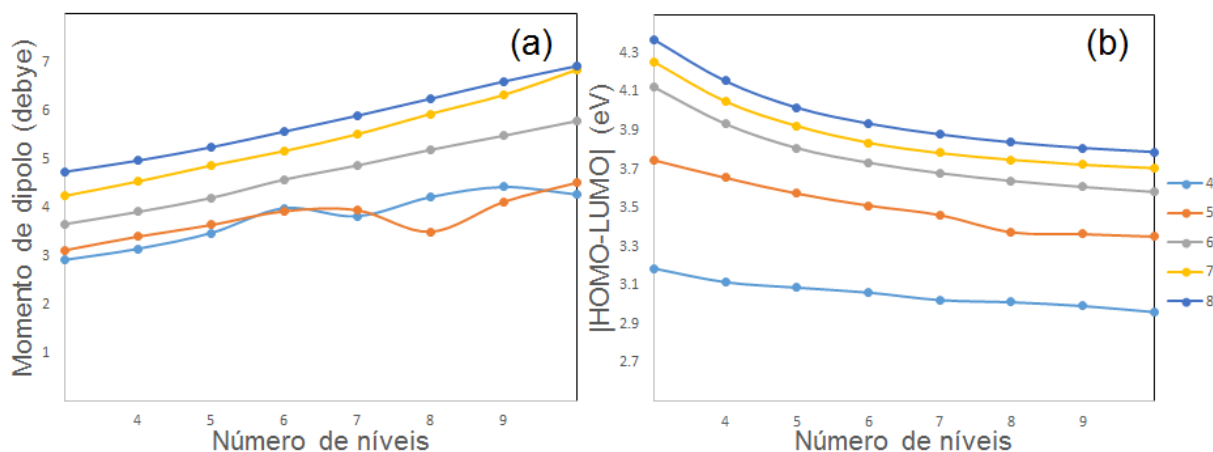


Além da energia, foram realizados cálculos para observar o efeito da saturação nas propriedades eletrônicas dos modelos, $|\text{HOMO-LUMO}|$ e momento de dipolo.

Analisando a Figura 4.36 observou-se que a polaridade dos modelos *zigzag* está diretamente relacionada com suas dimensões, análogo ao observado para os modelos insaturados, de modo que a saturação não alterou de forma significativa a

tendência da energia total e da polaridade dos modelos estudados. Em contrapartida, ao analisar o efeito da saturação no $|\text{HOMO-LUMO}|$, notou-se que após a saturação os valores tendem ao obtido experimentalmente por Hemmingsson e colaboradores, 2011. Logo, estima-se que os pequenos valores do $|\text{HOMO-LUMO}|$ observados para as estruturas insaturadas devia-se ao efeito das bordas.

Figura 4.36 - (a) Polaridade e (b) $|\text{HOMO-LUMO}|$, para os modelos *zigzag* saturados



Foram realizados cálculos comparando as propriedades eletrônicas dos modelos $(5,5)_{10}$ e $(10,0)_{10}$ antes e depois da saturação, Apêndice C. Observou-se que os modelos apresentaram propriedades similares após a saturação, e que os valores do $|\text{HOMO-LUMO}|$ aproximavam-se dos obtidos experimentalmente, entre 3,46 e 3,75 eV, demonstrando a importância da saturação das extremidades dos modelos de nanotubos de GaN.

4.9 DEFEITOS E DOPAGENS

O processo de geração de defeitos e dopagens pode ocorrer durante a síntese (defeitos intrínsecos) ou por agentes externos (defeitos extrínsecos). Foram realizadas dopagens utilizando átomos presentes no suporte utilizado para o crescimento dos nanotubos, com o intuito de simular defeitos intrínsecos do processo de síntese. Os nanotubos podem ser obtidos utilizando um nanofio de ZnO como suporte, ou pelo crescimento epitaxial sobre planos de Si e Al_2O_3 , logo, foram realizados cálculos com a substituição de um átomo de Ga por um átomo de N, O, Al, Si e Zn.

Na etapa 1 foi calculada a energia de um tubo sem dopagem e do átomo dopante, sem interação. Na etapa 2 foi calculada a energia do tubo com uma vacância de Ga, do átomo de Ga e do átomo dopante, sem interação. Já na etapa 3 foi calculada a energia do tubo dopado e do átomo de Ga, sem interação. A Figura 4.37 mostra as variações de energia, conforme as equações 4.2, 4.3 e 4.4, para possíveis processos de dopagens. Foi utilizado o método B3LYP/6-31G(d, p).

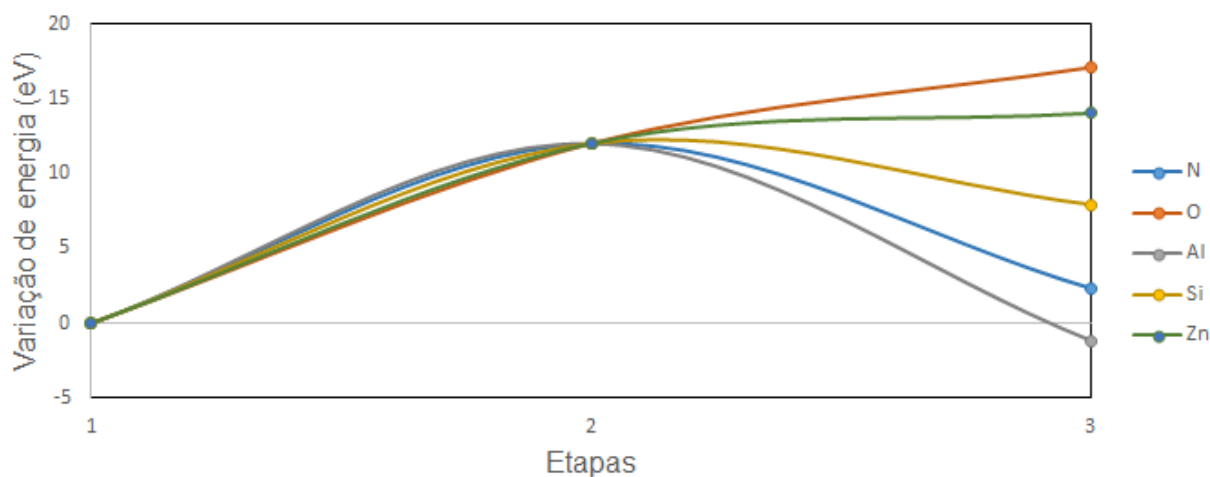
$$\Delta E_{etapa\ 1} = \left(E_{tuboGa_xN_x} + E_Y \right) - \left(E_{tuboGa_xN_x} + E_Y \right) \quad (4.2)$$

$$\Delta E_{etapa\ 2} = \left(E_{tuboGa_{x-1}N_x} + E_{Ga} + E_Y \right) - \left(E_{tuboGa_xN_x} + E_Y \right) \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{etapa\ 3} = \left(E_{tuboGa_{x-1}N_xY} + E_{Ga} \right) - \left(E_{tuboGa_xN_x} + E_Y \right) \quad (4.4)$$

Nas equações 4.2, 4.3 e 4.4 os termos $\Delta E_{etapa\ 1}$, $\Delta E_{etapa\ 2}$, $\Delta E_{etapa\ 3}$, $E_{tuboGa_xN_x}$, E_Y , $E_{tuboGa_{x-1}N_x}$, E_{Ga} e $E_{tuboGa_{x-1}N_xY}$ correspondem a variação de energia nas etapas 1, 2 e 3, a energia do tubo sem dopagem, a energia do átomo substituinte isolado, a energia do tubo com uma vacância de Ga, a energia de um átomo de Ga isolado e a energia do tubo dopado, respectivamente.

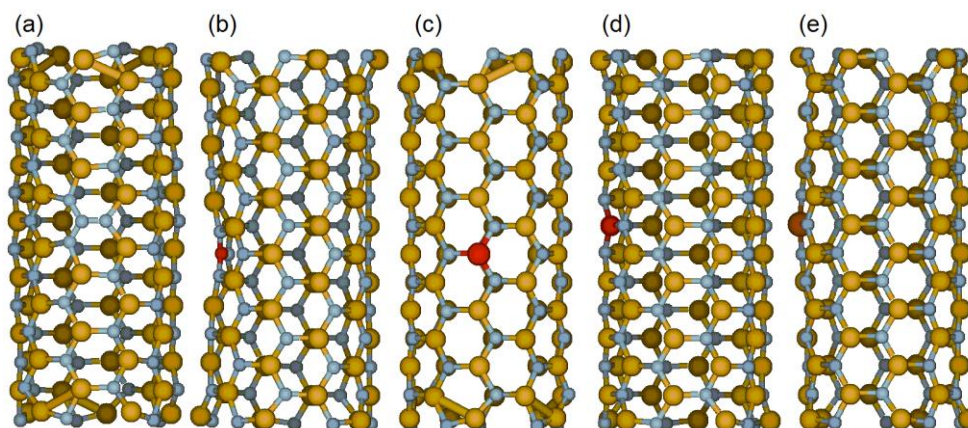
Figura 4.37 - Processo de formação de um defeito intrínseco: substituição de um átomo de Ga



Observou-se que a estrutura com a vacância apresentou menor estabilidade do que o modelo completo. A ocupação da vacância pelos átomos de N e Si aumentaram a estabilidade da estrutura, em relação ao tubo com uma vacância de Ga, porém com energias maiores do que o nanotubo sem dopagem. Isto deve-se ao fato de que os átomos de N e Si causam pequenas distorções na estrutura,

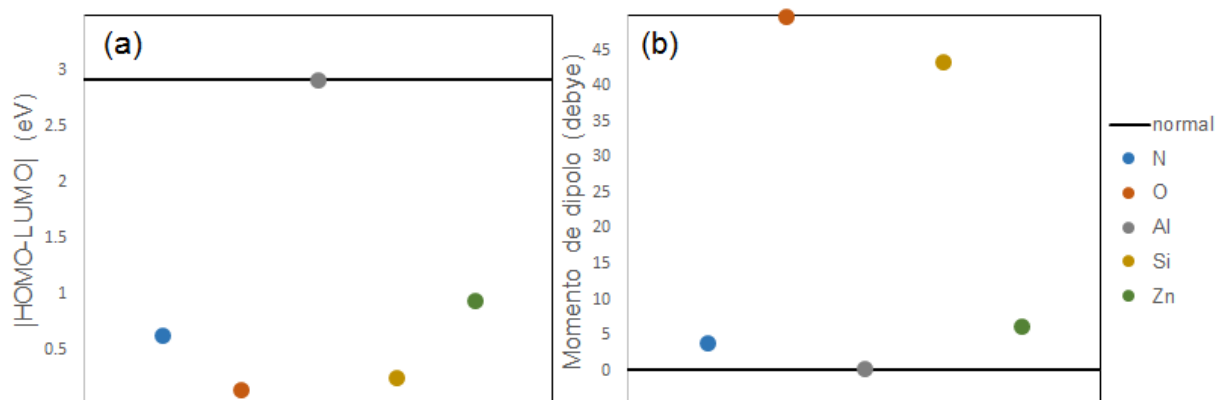
enquanto que o átomo de O causou uma maior distorção na mesma, conforme pode ser visto na Figura 4.38.

Figura 4.38 - Modelos (5,5)₇ dopados com (a) N, (b) O, (c) Al, (d) Si e (e) Zn



Dois casos se destacaram ao analisar os resultados obtidos. O átomo de Zn gerou uma pequena distorção na estrutura e pertence ao grupo dos metais de transição, enquanto que o Ga pertence aos metais representativos. A diferença nas propriedades destas duas classes pode ter sido o que levou a um aumento da energia do sistema após a dopagem. Enquanto que o Al foi um caso singular, pois, após a substituição de um átomo de Ga por um de Al a estrutura apresentou maior estabilidade do que o modelo original. Tal fato deve-se ao caráter das ligações Al-N e Ga-N, embora os átomos de Ga e Al apresentem raios similares e pertençam a mesma categoria de átomos, a ligação Al-N apresentou um caráter iônico maior do que o da ligação Ga-N, essa diferença resultou em uma redução da energia total da estrutura.

Porém, o estudo dos efeitos das dopagens não está relacionado com o efeito dos mesmos na estabilidade das estruturas, mas sim, em suas propriedades eletrônicas. Analisando o efeito das dopagens, observou-se que a substituição de um átomo de Ga por um de N, O, Si e Zn levaram a uma redução de mais de 2 eV no valor do |HOMO-LUMO|, enquanto que o átomo de Al não apresentou alteração significativa, conforme pode ser visto na Figura 3.39 (a). Observou-se também que as dopagens levaram a alteração da polaridade da estrutura, de apolar para polar, com valores variando entre 4 e 50 debye, exceto para o átomo de Al, que não influenciou no momento de dipolo do nanotubo.

Figura 4.39 - (a) |HOMO-LUMO| e (b) Polaridade do modelo (5,5)₇ dopado

Com base nos resultados obtidos, observou-se que a presença de impurezas podem levar a alterações significativas das propriedades eletrônicas dos nanotubos de nitreto de gálio. De modo que, estudos sobre a geração de defeitos extrínsecos em nanotubos de GaN apresenta-se como uma alternativa para o desenvolvimento de dispositivos com propriedades distintas.

5 CONCLUSÕES

Os algoritmos utilizados para a geração das estruturas se mostrou eficiente, sendo que, ambas as metodologias chegaram a modelos otimizados similares. As análises estruturais mostraram que os modelos insaturados com pequenos diâmetros são mais instáveis e sofreram as maiores distorções, devido as interações cruzadas. Verificou-se também que a estabilidade dos nanotubos são diretamente proporcionais ao diâmetro e ao comprimento dos mesmos.

Tanto os resultados semi-empíricos quanto os *ab initio* apontam os modelos *armchair* como sendo mais estáveis do que os *zigzag*, porém ao analisar as diferentes quiralidade, observou-se que alguns modelos apresentaram energias menores do que os modelos *armchair*.

Com relação ao |HOMO-LUMO|, não houve uniformidade nos resultados, sendo que os resultados usando o método HF apresentam as estruturas *armchair* como sendo isolantes, convergindo para aproximadamente 9 eV, e as *zigzag* como semicondutores, convergindo para valores próximos de 3 eV. Enquanto que os resultados obtidos usando a teoria do funcional da densidade apontam ambas as conformações como sendo semicondutores, *armchair* próxima de 3 eV e *zigzag* abaixo de 1 eV. Analisando a distribuição de cargas de Mulliken, observou-se grandes variações nas extremidades, sendo que houve uma transferência média de aproximadamente 0,8 eV dos átomos de Ga para os átomos de N, caracterizando as ligações como sendo predominantemente iônicas. Relacionando as cargas de Mulliken com os momentos de dipolo concluiu-se que as estruturas *armchair* são apolares, enquanto que as *zigzag* são polares.

Após a saturação das estruturas notou-se que tanto a energia, como a polaridade não sofreram alterações significativas, porém, os valores do |HOMO-LUMO| se aproximaram dos obtidos experimentalmente. De modo que, a saturação foi eficiente para contornar os efeitos das bordas dos nanotubos. Uma comparação mais detalhada entre as propriedades eletrônicas das conformações aquirais e o efeito da saturação foi apresentada no artigo intitulado “*Electronic Structure of GaN Nanotubes*” submetido no periódico *Comptes Rendus Chimie*, Apêndice C.

Além da quiralidade, foram avaliados também os efeitos das substituições de um átomo de Ga por N, O, Al, Si e Zn, de modo a simular a presença de defeitos pontuais intrínsecos. Verificou-se que pequenas quantidades de impurezas são suficientes para alterar significativamente as propriedades eletrônicas dos nanotubos de nitreto de gálio de parede simples, reduzindo os valores do |HOMO-LUMO| e alterando a polaridade do modelo estudado.

5 REFERÊNCIAS

ALAMO, J. A. **Nanometre-scale electronics with III-V compound semiconductors.** *Nature*, 479, 317-323, 2011.

ANDREARCZYK, T.; WOSINSKI, T.; FIFIELSKI, T.; MAKOSA, A.; SADOWSKI, J.; TKACZYK, Z.; LUSAKOWSKA, E.; WROBEL, J. **Magneto-Transport Characterization of Four-Arm Nanostructure Based on Ferromagnetic (Ga, Mn)As.** *Acta Physica Polonia A*, 114, 1049-1054, 2008.

AVARESI, F. G.; SHOKRI, A. A. **“Optical properties of a GaN nanotube in presence of an external field: first principal approach”**, in *Proceedings of International Conference on Neutron Scattering*, 4, 12-14, 2012.

BECKE, A. D. **Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange.** *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648, 1993.

BETHUNE, D. S.; JOHNSON, R. D.; SALEM, J. R.; VRIES, M. S.; YANNONI, C. S. **Atoms in carbon cages: the structure and properties of endohedral fullerenes.** *Nature*, 366, 123-128, 1993.

BOHR, N. **On the Constitution of Atoms and Molecules.** *Philosophical Magazine*, 26, 1, 1913.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. **Zur Quantentheorie der Moleken.** *Annalen der Physik*, 20, 30, 1927.

BRAZIS, R.; NAUSEWICZ, D.; RAGUOTIS, R. **Electron drift velocity in high electric fields in zincblend, wurtzite and rocksalt GaN.** *Journal of Physics: Conference Series*, 193, 012031, 2009.

BRAZIS, R.; RAGUOTIS, R. **Additional phonon modes and close satellite valleys crucial for electron transport in hexagonal gallium nitride.** *Applied Physics Letters*, 85, 609, 2004.

BRAZIS, R.; RAGUOTIS, R. **The influence of Phonon Emission on Electron Transport in Hexagonal and Cubic Gallium Nitride.** *Acta Physica Polonica A*, 107, 324, 2005.

BUCKERIDGE, J.; CATLOW, C. R. A.; SCANLON, D. O.; KEAL, T. W.; SHERWOOD, P.; MISKUFOVA, M.; WALSH, A.; WOODLEY, S. M.; SOKOL, A. A. **Determination of the Nitrogen Vacancy as a Shallow Compensating Center in GaN Doped with Divalent Metals.** *Physical Review Letters*, 114, 016405, 2015.

CHENG, B.; SAMULSKI, E. T. **Fabrication and characterization of nanotubular semiconductor oxides In_2O_3 and Ga_2O_3 .** *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2901-2902, 2001.

CHOPRA, N. G.; LUYKEN, R. G.; CHERREY, K.; CRESPI, V. H.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A. **Boron nitride nanotubes**. *Science*, 269, 966-967, 1995.

COSTA, R. J. **Estudo teórico de nanotubos singlewalls e doublewall de carbeto de silício**. 2012. 156 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás. 2012.

DAI, B. Q.; ZHANG, G. L.; ZHAO, J. X. **A DFT/B3LYP Computacional Study of Boron-Nitride Nanotubes**. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 50, 525-528, 2003.

DE BROGLIE, L. V. **Researches on the Theory of Quanta**. *Annals of Physics*, 3, 22, 1925.

DENBAARS, S. P.; FEEZELL, D.; KELCHNER, K.; PIMPUTKAR, S.; PAN, C. C.; YEN, C. C.; TANAKA, S.; ZHAO, Y.; PFAFF, N.; FARRELL, R.; IZA, M.; KELLER, S.; MISHRA, U.; SPECK, J. S.; NAKAMURA, S. **Development of gallium-nitride-based light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes for energy-efficient lighting and displays**. *Acta Materialia*, 61, 945-951, 2013.

DIETL, T. **Ferromagnetic semiconductors**. *Semiconductor Science and Technology*, 17, 377-392, 2002.

EINSTEIN, A. **Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt**. *Annalen der Physik*, 322 (6), 132, 1905.

FELDMAN, Y.; WASSERMAN, D.; SROLOVITZ, D. J.; TENNE, R., **High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes**. *Science*, 267, 222-225, 1995.

FOCK, V. N. **Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems**. *Zeitschrift für Physik*, 61, 126-148, 1930.

FREYSOLDT, C.; GRABOWSKI, B.; HICKEL, T.; NEUGEBAUER, J.; KRESSE, G.; JANOTTI, A.; WALLE, C. V. **First-principles calculations for point defects in solids**. *Reviews of Modern Physics*, 86, 253-305, 2014.

GAO, B.; ZHANG, X. **Synthesis of MoS₂ Inorganic Fullerene-like Nanoparticles by a Chemical Vapour Deposition Method**. *South African Journal of Chemistry*, 67, 6-11, 2014.

GOLDBERGER, J.; HE, R.; ZHANG, Y.; LEE, S.; YAN, H.; CHOI, H. J.; YANG, P. **Single-crystal gallium nitride nanotubes**. *Nature*, 422, 599-602, 2003.

GRIMMER, H. **Partial order among the 14 Bravais types of lattices: basics and applications**. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 71, 143-149, 2015.

HARTREE, D. R. **The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. I. Theory and methods.** *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 111-132, 1928.

HEMMINGSSON, C.; POZINA, G.; KHROMOV, S.; MONEMAR, B. **Growth of GaN nanotubes by halide vapor phase epitaxy.** *Nanotechnology*, 22, 085602, 2011.

HERNANDEZ, B. A.; CHANG, K. S.; FISHER, E. R.; DORHOUT, P. K. **Sol-Gel Template Synthesis and Characterization of BaTiO₃ and PbTiO₃ Nanotubes.** *Chemistry of Materials*, 14, 480-482, 2002.

HILLERICH, K.; DICK, K. A.; WEN, C. Y.; REUTER, M. C.; KODAMBAKA, S.; ROSS, F. M. **Strategies To Control Morphology in Hybrid Group III-V/Groups IV Heterostructure Nanowires.** *Nanoletters*, 13 (3), 903-908, 2013.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. **Inhomogeneous electron gas.** *Physical Review B*, 136, 864-871, 1964.

IJIMA, S. **Helical microtubes of graphitic carbon.** *Nature*, 354, 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. **Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter.** *Nature*, 363, 603-605, 1993.

JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry.** *John Wiley*, New York, 1999. In: TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química Quântica: Fundamentos e aplicações.** 1ª ed. Barueri, São Paulo: *Manole*, p. 91, 2009.

JI, Y.; DU, Y.; WANG, M. **Influence of Vacancy Defect on Surface Feature and Adsorption of Cs on GaN(0001) Surface.** *The Scientific World Journal*, 2014, 490853, 2014.

JISHI, R. A.; BRAGIN, J.; LOU, L. **Electronic structure of short and long carbon nanotubes from first principles.** *Physical Review B*, 59, 9862, 1999.

KANG, M. S.; LEE, C.-H.; PARK, J. B.; YOO, H.; YI, G.-C. **Gallium nitride nanostructures for light-emitting diode applications,** *Nano Energy*, 1, 391-400, 2012.

Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>

KASUGA, T.; HIRAMATSU, M.; HOSON, A.; SEKINO, T.; NIIHARA, K. **Formation of Titanium Oxide Nanotube.** *Langmuir*, 14, 3160-3161, 1998.

KOHN, W.; SHAM, L. J. **Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlations Effects.** *Physical Review*, 140, 1133, 1965.

KOIDE, Y.; ITOH, H.; KHAN, M. R. H.; HIRAMATSU, K.; SAWAKI, N.; AKASAKI, I. **Energy band-gap bowing parameter in an Al_xGa_{1-x}N alloy.** *Journal of Applied Physics*, 61, 4540, 1987.

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

LEE, J.; PARK, J.; KIM, J.; YI, W. **Efficient visible photoluminescence from encapsulation of fluorescent materials inside single-walled carbon nanotubes**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 313-314, 296, 2008.

LEE, S. M.; LEE, Y. H.; HWANG, Y. G.; LEE, C. J. **Electronic structures of GaN nanotubes**. *Journal of the Korean Physical Society*, 34, 253, 1999.

LESZCZYNSKI, M.; TEISSEYRE, H.; SUSKI, T.; GRZEGORY, I.; BOCKOWSKI, M.; JUN, J.; POROWSKI, S.; PAKULA, K.; BARANOWSKI, J. M.; FOXON, C. T.; CHENG, T. S. **Lattice parameters of gallium nitride**. *Applied Physics Letters*, 69, 73, 1996.

LEWARS, E. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. 1^a ed. Norwell, Massachusetts: *Kluwer Academic Publishers*, 2003. 471 p.

LIU, L.; ZOU, Y.; ZHU, H. **Structure and electronic properties of GaN tubelike clusters and single-walled GaN nanotubes**. *International Journal of Modern Physics B*, 29 (17), 1550116, 2015.

LOGOTHETIDIS, S.; PETALAS, J.; CARDONA, M.; MOUSTAKAS, T. D. **Optical properties and temperature dependence of the interband transitions of cubic and hexagonal GaN**. *Physical Review B*, 50 (24), 18017, 1994.

MATTILA, T.; ZUNGER, A. **Predicted bond length variation in wurtzite and zincblende InGaN and AlGaN alloys**. *Journal of Applied Physics*, 85 (1), 160-167, 1999.

MAZINI, M. C.; SAMBRANO, J. R.; CAVALHEIRO, A. A.; LEITE, D. M. G.; SILVA, J. H. D. da. **Efeitos da adição de átomos de Mn na rede do GaN via métodos de estrutura eletrônica**. *Química Nova*, 33, 834-840, 2010.

MONEMAR, B. **Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra**. *Physical Review B*, 10 (2), 676, 1974.

MOPAC2009, James J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, USA, <http://openmopac.net>, 2008.

MOPAC2012, James J. P. Stewart, *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, USA, <http://openmopac.net>, 2012.

MORADIAN, R.; AZADI, S.; FARAHANI, S. V. **Structure and electronic properties of native and defect gallium nitride nanotubes**. *Physics Letters A*, 372, 6935-6939, 2008.

MORAES, E. **Modelo teórico de nanotubos de óxido de zinco**. 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Unidade Universitária de

Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás. 2008.

MORAES, E.; GARGANO, R.; POLITI, J. R. S.; CASTRO, E. A. S.; SANTOS, J. D.; LONGO, E.; TAFT, C. A. **A Theoretical Investigation of ZnO Nanotubes: Size and Diameter.** *Current Physical Chemistry*, 3, 400-407, 2013.

MUDASSIR, S.; MUHAMMAD, J. **A Review of Gallium Nitride (GaN) based devices for High Power and High Frequency Applications.** *Journal of Applied and Emerging Sciences*, 4 (2), 141-146, 2013.

NAKAMURA, H.; MATSUI, Y. **Silica Gel Nanotubes Obtained by the Sol-Gel Method.** *Journal of the American Chemical Society*, 117, 2651-2652, 1995.

NAKAMURA, S.; KRAMES, M. **History of Gallium-Nitride-Based Light-Emitting Diodes for Illumination.** *Proceedings of the IEEE*, 101 (10), 2211-2220, 2013.

NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENOH, M. **Candela-class high-brightness InGaN/AlGaN double-heterostructure blue-light-emitting diodes.** *Applied Physics Letters*, 64, 1687-1689, 1994.

NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENOH, M. IWASA, N. **Thermal Annealing Effects on P-Type Mg-Doped GaN Films.** *Japanese Journal of Applied Physics*, 31, L139-L142, 1992.

NAKAMURA, S.; SENOH, M.; NAGAHAMA, S.; IWASA, N.; YAMADA, T.; MATSUSHITA, T.; KIYOKU, H.; SUGIMOTO, Y.; KOZAKI, T.; UMEMOTO, H.; SANO, M.; CHOCHO, K. **InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate.** *Applied Physics Letters*, 72, 211, 1998.

OVERBERG, M. E.; THALER, G. T.; FRAZIER, R. M.; ABERNATHY, C. R.; PEARTON, S. J.; RAIRIGH, R.; KELLY, J.; THEODOROPOULOU, N. A.; HEBARD, A. F.; WILSON, R. G.; ZAVADA, J. M. **Ferromagnetic semiconductors based upon AlGaP.** *Journal of Applied Physics*, 93, 7861-7863, 2003.

PAULING, L.; WILSON, E. B. **Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry.** *McGraw-Hill*, New York, 1935.

PEARTON, S. J.; ZOLPER, J. C.; SHUL, R. J.; REN, F. **GaN: Processing, defects, and devices.** *Journal of Applied Physics*, 86 (1), 1-78, 1999.

PLANCK, M. **On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum.** *Annalen der Physik*, 4, 553, 1901.

POLITZER, P.; ABU-AWWAD, F. **A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies.** *Theoretical Chemistry Accounts*, 99, 83-83, 1998.

PONCE, F. A.; BOUR, D. P. **Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices.** *Nature*, 386, 351-359, 1997.

PTASINSKA, M.; SOLTYS, J.; PIECHOTA, J.; KRUKOWSKI, S. **Electronic properties on GaN(0001) surface – *ab initio* investigation.** *Vacuum*, 99, 166, 2014.

RAMÍREZ-FLORES, G.; NAVARRO-CONTRERAS, H.; LASTRAS-MARTÍNEZ, A.; POWELL, R. C.; GREENE, J. E. **Temperature-dependent optical band gap of the metastable zinc-blende structure β -GaN.** *Physical Review B*, 50, 8433, 1994.

RAO, C. N. R.; GOVINDARAJ, A.; DEEPAK, F. L.; GUNARI, N. A.; NATH, M. **Surfactant-assisted synthesis of semiconductor nanotubes and nanowires.** *Applied Physics Letters*, 78, 1853, 2001.

REMSKAR, M. **Inorganic Nanotubes.** *Advanced Materials*, 16, 1497-1504, 2004.

REMSKAR, M.; MRZEL, A.; VIRSEK, M.; GODEC, M.; KRAUSE, M.; KOLITSCH, A.; SINGH, A.; SEABAUGH, A. **The MoS₂ Nanotubes with Defect-Controlled Electric Properties.** *Nanoscale Research Letters*, 6, 26-31, 2011.

RESHCHIKOV, M. A.; MORKOÇ, H. **Luminescence properties of defects in GaN.** *Journal of Applied Physics*, 97, 061301, 2005.

REZOUALI, K.; BELKHIR, M. A. **An *ab initio* Study of a Model of Single Wall GaN Nanotubes with Oxygen and Zinc as Impurities: Structural and Electronic Properties.** *Acta Physica Polonica A*, 113, 713-722, 2008.

ROOTHAAN, C. C. J. **New developments in molecular orbital theory.** *Reviews of Modern Physics*, 23, 69-89, 1951.

SADOWSKI, J. **GaMnAs: Layers, Wires and Dots.** *Acta Physica Polonica A*, 114, 1001-1012, 2008.

SHI, L. B.; YUAN, H. K. **A study on structure and electronic properties of single-wall GaN nanotubes.** *Advanced Materials Research*, 347-353, 3489, 2012.

SHON, J. W.; OHTA, J.; UENO, K.; KOBAYASHI, A.; FUJIOKA, H. **Fabrication of full-color InGaN-based light-emitting diodes on amorphous substrates by pulsed sputtering.** *Scientific Reports*, 4, 5325, 2014.

SLATER, J. C. **Atomics shielding constants.** *Physical Review*, 36, 57-64, 1930.

SRIVASTAVA, A.; KHAN, M. I.; TYAGI, N.; KHARE, P. S. **Doping Induced Structural Stability and Electronic Properties of GaN Nanotubes.** *The Scientific World Journal*, 2014, 8 pages, 2014.

SRIVASTAVA, D.; MENON, M.; CHO, K. **Computational Nanotechnology with Carbon Nanotubes and Fullerenes.** *Computing in Science & Engineering*, 3, 42, 2001.

STEWART, J. J. P. **Optimization of parameters for semiempirical methods. 1. Method.** *Journal of Computational Chemistry*, 10, 209-220, 1989a.

STEWART, J. J. P. **Optimization of parameters for semiempirical methods. 2. Applications.** *Journal of Computational Chemistry*, 10, 221-264, 1989b.

STEWART, J. J. P. **Optimization of Parameters for Semiempirical Methods V: Modification of NDDO Approximations and Applications to 70 Elements.** *Journal of Molecular Modeling*, 13, 1173-1213, 2007.

STEWART, J. J. P. **Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters.** *Journal of Molecular Modeling*, 19, 1-32, 2013.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.** Dover, New York, 1996.

TANAKA, K.; FUKUI, K.; YAMABE, T. **The Science and Technology of Carbon Nanotubes.** Oxford: Elsevier, 1999.

TANG, H.; WEBB, J. B.; BARDWELL, J. A.; RAYMOND, S. **Properties of carbon-doped GaN.** *Applied Physics Letters*, 78 (6), 757-759, 2001.

TENNE, R. **Doping Control for Nanotubes.** *Nature*, 431, 640-641, 2004.

TENNE, R.; MARGULIS, L.; GENUT, M.; HODES, G. **Polyhedral and cylindrical structure of tungsten disulphide.** *Nature*, 360, 444-446, 1992.

TENNE, R.; ZETTL, A. K. **Nanotubes from inorganic materials.** *Topics in Applied Physics*, 80, 81-112, 2001.

TERRONES, M.; SOUZA FILHO, A. G.; RAO, A. M. **Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications.** *Topics in Applied Physics*, 111, 531-566, 2008.

TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química Quântica: Fundamentos e aplicações.** 1ª ed. Barueri, São Paulo: Manole, 2009. 154 p.

TUMELERO, M. A. **Bi₂Se₃: Eletrodeposição de Filmes finos e Cálculos Ab Initio de Defeitos Pontuais.** 2014. 280 f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina. 2014.

UENO, M.; YOSHIDA, M.; ONODERA, A.; SHIMOMURA, O.; TAKEMURA, K. **Stability of the wurtzite-type structure under high pressure: GaN and InN.** *Physical Review B: Condensed matter and materials physics*, 49, 14, 1994.

VARGAS, M. R. **Estudo teórico de nanotubos de carbon, germânio e silício.** 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) – Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Estadual de Goiás. Anápolis, Goiás. 2009.

VURGAFTMAN, I.; MEYER, J. R. **Band parameters for nitrogen-containing**

semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 94, 3675, 2003.

WANG, R.; RUDEN, P. P.; KOLNIK, J.; OGUZMAN, I.; BRENNAN, K. F. **Dielectric Properties of Wurtzite and Zincblende Structure Gallium Nitride.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (6), 913-918, 1997.

WANG, Q.; SUN, Q.; JENA, P.; KAWAZOE, Y. **Clustering of Cr in GaN nanotubes and the onset of ferrimagnetic order.** *Physical Review B*, 73, 205320, 2006.

WANG, Z.; WANG, S.; LI, J.; GAO, F.; WEBER, W. J. **Structure and Electronic Properties of Saturated and Unsaturated Gallium Nitride Nanotubes.** *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19281, 2009.

WEBER, Z. L. **Structural defects in GaN revealed by transmission electron microscopy.** *Japanese Journal of Applied Physics*, 53, 100205, 2014.

WU, S.; GEISER, P.; JUN, J.; KARPINSKI, J. SOBOLEWSKI, R. **Femtosecond optical generation and detection of coherent acoustic phonons in GaN single crystals.** *Physical Review B*, 76, 085210, 2007.

WU, D.; LIU, J.; ZHAO, X.; LI, A.; CHEN, Y.; MING, N. **Sequence of Events for the Formation of Titanate Nanotubes, Nanofibers, Nanowires and Nanobelts.** *Chemistry of Materials*, 18, 547-553, 2006.

XU, D.; HE, H.; PANDEY, R.; KARNA, S. P.; **Stacking and electric effects in atomically thin layers of GaN.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 345302, 2013.

XU, G. Y.; SALVADOR, A.; KIM, W.; FAN, Z.; LU, C.; TANG, H.; SMITH, G.; ESTES, M.; GOLDBERG, B.; YANK, W.; KRISHNANKUTTY, S. **High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN p-i-n and AlGaN(p)-GaN(i)-GaN(n)structures.** *Applied Physics Letters*, 71, 2154-2156, 1997.

YIN, L. W.; BANDO, Y.; ZHU, Y. C.; GOLBERG, D.; LI, M. S. **Indium-assisted synthesis on GaN nanotubes.** *Applied Physics Letters*, 84 (19), 3912-3914, 2004.

YU, G.; WANG, G.; ISHIKAWA, H.; UMENO, M.; SOGA, T.; EGAWA, T.; WATANABE, J.; JIMBO, T. **Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78-4.77 eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method.** *Applied Physics Letters*, 70 (24), 3209, 1997.

ZHAO, X.-F.; WANG, M.-C.; HUANG, J.-C.; QIANG, Y.; YOON, I.-S. **Nanomaterials and Nanodevices.** *The Scientific World Journal*, 2015, 250401, 2015.

ANEXO I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Segundo Linus Pauling e Edgar Bright em seu livro “*Introduction to Quantum Mechanics: With Applications to Chemistry*”, a mecânica quântica pode ser dividida em dois momentos distintos: Antiga teoria quântica (*Old Quantum Theory*) e a Nova teoria quântica (*New Quantum Theory*).

A antiga teoria quântica teve início no começo do século XX, quando Max Planck, 1901, apresentou sua derivação teórica da lei de distribuição para a radiação de corpo negro. Ele mostrou que, segundo os experimentos realizados na época, o espectro de emissão e absorção de luz não era contínuo, porém acontecia apenas em valores discretos, proporcionais a frequência da luz e uma constante natural h , chamada de constante de Planck (PAULING; WILSON, 1935). Em 1905, Albert Einstein discute o comportamento da luz, onda eletromagnética, e compara com a teoria dos quantas de Planck. Segundo a teoria eletromagnética de Maxwell a energia é considerada uma função espacial contínua, porém os estudos sobre a radiação de corpo negro, entre outros, mostram que a distribuição espacial da luz é descontínua. Einstein sugere que o processo de emissão de radiação ocorra de forma unidirecional, como uma partícula, sendo utilizado o termo *quantum* de luz (*light quantum*) ou fóton para designar uma porção da energia radiante. Em 1913, Bohr apresenta sua teoria sobre a estrutura atômica em dois postulados, introduzindo o conceito de (I) estado estacionário, não há emissão de energia, e que quando um elétron sai de um estado estacionário para outro (II) a variação de energia deveria ser proporcional a um *quantum* de energia, com absorção ou emissão de um fóton.

A partir dos estudos de Planck, Einstein e Bohr deu-se início ao desenvolvimento da nova teoria quântica. Em 1925 Louis de Broglie defende sua tese na qual discute a dualidade onda-partícula da luz. Enquanto que, de modo independente, Heisenberg e Schrödinger desenvolvem a mecânica quântica e a mecânica ondulatória.

1 A EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

De acordo com a mecânica quântica, a equação de Schrödinger não relativística e independente do tempo é capaz de explicar um sistema microscópico simples, equação 2.1. Entretanto a solução exata da equação de Schrödinger não é possível para sistemas com mais de um elétron, sendo necessário recorrer a aproximações, e as vezes a utilização de dados experimentais para simplificar alguns termos da equação.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Na equação 2.1 o operador hamiltoniano é expresso como sendo a combinação linear dos operadores (1) energia cinética dos elétrons, (2) energia cinética dos núcleos, (3) energia potencial de atração coulombiana entre os núcleos e os elétrons, (4) energia potencial de repulsão dos elétrons e (5) energia potencial de repulsão entre os núcleos, conforme pode ser observado na equação 2.2 (LEWARS, 2003).

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8m} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi r_{iA} \epsilon_0} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi r_{ij} \epsilon_0} + \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

Devido ao operador de repulsão eletrônica, equação 2.2, a equação de Schrödinger não apresenta uma solução algébrica, sendo necessário o uso de aproximações para a resolução da equação 2.1.

A primeira aproximação proposta é a de Born-Oppenheimer, a qual trata de forma separada os movimentos nucleares e eletrônicos (BORN; OPPENHEIMER, 1927). Nesse contexto, o método de Hartree-Fock é bastante utilizado em estudos teóricos, apresentando resultados satisfatórios (MORAES, 2008).

2 O MÉTODO DE HARTREE-FOCK

Devido à complexidade em volta da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos foram desenvolvidos métodos aproximados com o intuito de descrever as características de sistemas mais complexos, dentre eles o Método

Hartree-Fock (HARTREE, 1928; FOCK, 1930; SLATER, 1930). O método Hartree-Fock baseia-se na combinação do princípio variacional com a função de onda de um sistema molecular, representada por um determinante de Slater, utilizando-se da aproximação de Born-Oppenheimer (SZABO; OSTLUND, 1996).

Pelo fato de os determinantes de Slater apresentarem-se como funções grandes e de difícil resolução, são utilizados conjuntos de funções de base para a realização dos estudos teóricos. As funções de base mais utilizadas são as do tipo gaussianas pois é mais fácil resolver integrais desse tipo de função. As funções do tipo gaussianas podem ser escritas em coordenadas cartesianas, como mostra a equação 2.3, de modo que l , m e n são números inteiros, N é a constante de normalização e o valor de r pode ser obtido conforme a equação 2.4 (MORAES, 2008).

$$G(x, y, z) = N x^l y^m z^n e^{-ar^2} \quad (2.3)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.4)$$

A expansão dos orbitais em conjunto fixo de funções de base foi proposto por Roothaan com o objetivo de limitar a variação dos orbitais (ROOTHAN, 1951), e este método ficou conhecido como método de Hartree-Fock-Roothaan (COSTA, 2012).

3 A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

Hohenberg e Kohn, 1964, demonstraram que a energia exata de um sistema de muitos corpos no estado fundamental não-degenerado pode ser determinada por meio do estudo de sua densidade eletrônica, equações 2.5 e 2.6, de tal modo que a energia é dependente da densidade do sistema no estado fundamental, ou seja, a energia é um funcional da densidade. Kohn e Sham, 1965, aperfeiçoaram a DFT utilizando uma abordagem diferente e incluíram um termo referente ao potencial de troca e correlação eletrônica.

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (2.5)$$

$$F[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

Kohn e Sham, 1965, aperfeiçoaram a DFT utilizando uma abordagem diferente e incluíram um termo referente ao potencial de troca e correlação eletrônica.

A DFT busca o estudo das propriedades fundamentais de sistemas moleculares, utilizando como ferramenta a densidade eletrônica (COSTA, 2012). Porém, a relação entre a energia do orbital molecular mais alto ocupado (HOMO) e o potencial de ionização apenas pode ser feito utilizando-se um potencial de troca e correlação exato (POLITZER; ABU-AWWAD, 1998; JENSEN, 1999 apud TRSIC; PINTO, 2009). O que ocasiona resultados diferentes nas energias obtidas pelo método de Kohn-Sham e pelo método de Hartree-Fock.

De modo geral a utilização de metodologias híbridas, onde as energias de troca são calculadas utilizando-se o método de Hartree-Fock, são mescladas com as energias de correlação e de troca obtida com a DFT com o intuito de otimizar o desempenho das energias calculados utilizando-se o DFT (BECKE, 1993).

4 O MÉTODO SEMI-EMPÍRICO PM7

Os métodos semi-empíricos recebem essa denominação porque são utilizados parâmetros obtidos empiricamente com o intuito de reduzir o tempo computacional, sem tornar seus resultados muito discrepantes quando relacionados aos obtidos experimentalmente. Sendo utilizados para prever efetiva e qualitativamente algumas propriedades moleculares.

O método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) é a base para todos os métodos semi-empíricos utilizados atualmente, dentre eles o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) utilizado por Vargas, 2009, para a otimização de nanotubos de carbono, germânio e silício, e o método AM1 (*Austin Model 1*) utilizado por Moraes, 2008, para calcular propriedades de nanotubos de ZnO.

Em 1989 Stewart criou o método PM3 (*Parametrized Model 3*), contando com 21 elementos parametrizados utilizando como base formulações do método AM1. Dentre as implementações feitas, a principal consiste na inclusão de duas

gaussianas por átomo ao invés de quatro, na função de repulsão nuclear, como no método AM1 (STEWART, 1989a; STEWART, 1989b).

Stewart fez uma nova parametrização no método PM3 e implementou o método PM5, aumentando de 21 para 37 elementos parametrizados, no programa MOPAC 2002. Recentemente ele implementou o método PM6 no programa MOPAC 2009, aumentando para 70 o número de elementos parametrizados (STEWART, 2007; MOPAC2009, 2008) e o método PM7 no programa MOPAC 2012, no qual foi feita uma reotimização dos parâmetros implementados no método PM6 (STEWART, 2013; MOPAC2012, 2012).

APÊNDICE A – PRINCIPAIS ALGORITMOS DESENVOLVIDOS

1 ALGORITMO PARA A GERAÇÃO DOS MODELOS QUIRAIS

```
#!/bin/bash
#####
## Nerópolis, 27 de abril de 2014          ##
## JOHNATHAN MENDES SODRE                 ##
## Shell para gerar o plano e enrolar o nanotubo ##
#####

#COLETANDO INFORMACOES COM O USUARIO

n=$1
m=$2
alt=$3
proc=$4
mem=$5
met=$6
base=$7

#DEFINICAO DAS CONSTANTES

pi=` echo "scale=10; 4*a(1)" | bc -l `
inc=0.000000001

#PARAMETROS DE REDE

a=3.189000
c=5.185000

#PARAMETROS INTERNOS

d=` echo "scale=10; 2*${a}*s(${pi}/3)" | bc -l `
h=` echo "scale=10; 1.85*c(0.41299)" | bc -l `

#GERAR PLANO 0001

en=` echo "${n}*5" | bc `

i=1

while [ ${i} -le ${en} ] ; do

    nv=1
```

```

while [ ${nv} -le ${en} ] ; do

    x1=` echo "scale=10; (${nv} - 1)*${a} + ${inc}" | bc -l `
    y1=` echo "scale=10; (${i} - 1)*${d}/2 + ${inc}" | bc -l `
    z1=${inc}

    x2=` echo "scale=10; ${x1} + ${a}/2" | bc -l `
    y2=` echo "scale=10; ${y1} + sqrt(1.85^2 - ${h}^2)" | bc -l `
    z2=` echo "scale=10; ${z1} + ${c}/2 - 1.85" | bc -l `

    x3=${x2}
    y3=` echo "scale=10; ${i}*${a}*c(${pi}/6) + ${inc}" | bc -l `
    z3=${inc}

    x4=${x1}
    y4=` echo "scale=10; ${y3} + sqrt(1.85^2 - ${h}^2)" | bc -l `
    z4=` echo "scale=10; ${z3} + ${c}/2 - 1.85" | bc -l `

    echo "Ga    ${x1}    ${y1}    ${z1}" >> temp-q1-Ga1
    echo "N     ${x2}    ${y2}    ${z2}" >> temp-q1-N1
    echo "Ga    ${x3}    ${y3}    ${z3}" >> temp-q1-Ga2
    echo "N     ${x4}    ${y4}    ${z4}" >> temp-q1-N2

    nv=` expr ${nv} + 1 `

done

i=` expr ${i} + 2 `

done

cat temp-q1-Ga1 temp-q1-N1 temp-q1-Ga2 temp-q1-N2 > wurzita-0001 ; rm temp-
q1-Ga1 temp-q1-Ga2 temp-q1-N1 temp-q1-N2

cat wurzita-0001 | wc -l > num-at

echo " " >> num-at

cat num-at wurzita-0001 > wurzita-0001-exp.mol

rm num-at

#INTERAGINDO COM O USUARIO PARA A ESCOLHA DA ESTRUTURA
#
#echo "entre com o valor de n"
#
#read n

```

```

#
#echo "entre com o valor de m"
#
#read m

echo "({n}, {m})"

#GERAR VETOR DE ROTACAO

x=` echo "scale=10; {n}*{a} + {m}*s({pi}/6)*{a}" | bc -l `
y=` echo "scale=10; {m}*c({pi}/6)*{a}" | bc -l `

echo "{x}, {y}"

#COMPRIMENTO DA CIRCUNFERENCIA DO NANOTUBO

comp=` echo "scale=10; sqrt({x}^2 + {y}^2)" | bc -l `

#ANGULO DE ROTACAO

dte=` echo "scale=10; a({y}/{x})" | bc -l `

#ROTACAO DO PLANO

nl=` cat wurzita-0001 | wc -l `

i=1

while [ {i} -le {nl} ] ; do

    xp=` head -{i} wurzita-0001 | tail -1 | awk '{print $2}' `
    yp=` head -{i} wurzita-0001 | tail -1 | awk '{print $3}' `

    raio=` echo "scale=10; sqrt({xp}^2 + {yp}^2)" | bc -l `

    ti=` echo "scale=10; a({yp}/{xp})" | bc -l `
    tf=` echo "scale=10; {ti} - {dte}" | bc -l `

    xf=` echo "scale=10; {raio}*c({tf}) + {inc}" | bc -l `
    yf=` echo "scale=10; {raio}*s({tf}) + {inc}" | bc -l `

    at=` head -{i} wurzita-0001 | tail -1 | awk '{print $1}' `
    z=` head -{i} wurzita-0001 | tail -1 | awk '{print $4}' `

    echo "{at}    {xf}    {yf}    {z}" >> base-enrol

    i=` expr {i} + 1 `

```

```

done

#teste condicional para excluir os quadrantes II, III e IV do plano cartesiano

j=1

while [ ${j} -le ${nl} ] ; do

    x=` head -${j} base-enrol | tail -1 | awk '{print $2}' `
    y=` head -${j} base-enrol | tail -1 | awk '{print $3}' `

    test1=`echo " x=${x} ; if (x<0) print 0 else print 1 " | bc -l | awk '{print $1}' `

    if [ ${test1} -eq 0 ] ; then

        j=` expr ${j} + 1 `

    else

        test2=`echo " y=${y} ; if (y<0) print 0 else print 1 " | bc -l | awk '{print $1}' `

        if [ ${test2} -eq 0 ] ; then

            j=` expr ${j} + 1 `

        else

            head -${j} base-enrol | tail -1 >> quad-1.txt

            j=` expr ${j} + 1 `

        fi

    fi

done

rm base-enrol

nl=` cat quad-1.txt | wc -l `

echo "${nl}" > plan-${n}-${m}.mol
echo " " >> plan-${n}-${m}.mol
cat quad-1.txt >> plan-${n}-${m}.mol

#COLETAR O PLANO DE ENROLAMENTO SEM DEFINIR COMPRIMENTO DO
TUBO

```

```
arq=quad-1.txt
```

```
i=1
```

```
nl=` cat ${arq} | wc -l `
```

```
while [ ${i} -le ${nl} ] ; do
```

```
    x=` head -${i} ${arq} | tail -1 | awk '{print $2}' `
```

```
    y=` head -${i} ${arq} | tail -1 | awk '{print $3}' `
```

```
    z=` head -${i} ${arq} | tail -1 | awk '{print $4}' `
```

```
    test1=` echo "x=${x} ; c=${comp} ; if (x>c) print 1 else print 0" | bc -l | awk '{print $1}' `
```

```
    if [ ${test1} -eq 0 ] ; then
```

```
        i=` expr ${i} + 1 `
```

```
    else
```

```
        c2=` echo "scale=10; 2*${comp}" | bc -l `
```

```
        test2=` echo "x=${x} ; d=${c2} ; if (x<d) print 1 else print 0" | bc -l | awk '{print $1}' `
```

```
        if [ ${test2} -eq 0 ] ;then
```

```
            i=` expr ${i} + 1 `
```

```
        else
```

```
            head -${i} ${arq} | tail -1 >> temp
```

```
            i=` expr ${i} + 1 `
```

```
        fi
```

```
    fi
```

```
done
```

```
nl=` cat temp | wc -l `
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -le ${nl} ] ; do
```

```

y=` head -${i} temp | tail -1 | awk '{print $3}' `
test3=` echo "y=${y} ; alt=${alt} ; if (y<alt) print 1 else 0" | bc -l | awk '{print $1}' `
if [ ${test3} -eq 0 ] ;then
    i=` expr ${i} + 1 `
else
    head -${i} temp | tail -1 >> temp1
    i=` expr ${i} + 1 `
fi
done
rm temp
#ENROLAMENTO DO PLANO
arq=temp1
raio=` echo "scale=10; ${comp}/(2*${pi})" | bc -l `
nl=` cat ${arq} | wc -l `
i=1
while [ ${i} -le ${nl} ] ; do
    at=` cat ${arq} | head -${i} | tail -1 | awk '{print $1}' `
    x=` cat ${arq} | head -${i} | tail -1 | awk '{print $2}' `
    y=` cat ${arq} | head -${i} | tail -1 | awk '{print $3}' `
    z=` cat ${arq} | head -${i} | tail -1 | awk '{print $4}' `
    px=` echo "scale=10; ${x} - ${comp}" | bc -l `
    ra=` echo "scale=10; ${raio} - ${z}/2" | bc -l `
    te=` echo "scale=10; 2*${pi}*${px}/${comp}" | bc -l `
    nx=` echo "scale=10; ${ra}*c(${te}) + ${inc}" | bc -l `
    ny=` echo "scale=10; ${ra}*s(${te}) + ${inc}" | bc -l `
    nz=${y}
    echo "${at}    ${nx}    ${ny}    ${nz}" >> nano-teste.dat
    i=` expr ${i} + 1 `

```

done

```
rm plan- $\{n\}$ - $\{m\}$ .mol quad-1.txt temp1 wurzita-0001 wurzita-0001-exp.mol
```

```
mv nano-teste.dat nano- $\{n\}$ - $\{m\}$ .dat
```

```
arq=nano- $\{n\}$ - $\{m\}$ .dat
```

```
nl=`cat  $\{arq\}$  | wc -l`
```

```
i=1
```

```
while [  $\{i\}$  -le  $\{nl\}$  ] ; do
```

```
  x1=`head - $\{i\}$   $\{arq\}$  | tail -1 | awk '{print $2}'`
```

```
  y1=`head - $\{i\}$   $\{arq\}$  | tail -1 | awk '{print $3}'`
```

```
  z1=`head - $\{i\}$   $\{arq\}$  | tail -1 | awk '{print $4}'`
```

```
  nlig=0
```

```
  j=1
```

```
  while [  $\{j\}$  -le  $\{nl\}$  ] ; do
```

```
    x2=`head - $\{j\}$   $\{arq\}$  | tail -1 | awk '{print $2}'`
```

```
    y2=`head - $\{j\}$   $\{arq\}$  | tail -1 | awk '{print $3}'`
```

```
    z2=`head - $\{j\}$   $\{arq\}$  | tail -1 | awk '{print $4}'`
```

```
    dx=`echo " $\{x1\}$  -  $\{x2\}$ " | bc -l`
```

```
    dy=`echo " $\{y1\}$  -  $\{y2\}$ " | bc -l`
```

```
    dz=`echo " $\{z1\}$  -  $\{z2\}$ " | bc -l`
```

```
    dl=`echo "scale=10; sqrt(  $\{dx\}$ 2 +  $\{dy\}$ 2 +  $\{dz\}$ 2 )" | bc -l`
```

```
    t1=`echo "d= $\{dl\}$  ; if (d < 2.2) print 1 else print 0 " | bc -l`
```

```
    if [  $\{t1\}$  -eq 1 ] ; then
```

```
      t2=`echo "d= $\{dl\}$  ; if (d > 1.0) print 1 else print 0 " | bc -l`
```

```
      if [  $\{t2\}$  -eq 1 ] ; then
```

```
        nlig=`expr  $\{nlig\}$  + 1`
```

```
      fi
```

```
    fi
```

```

d=` echo "d=${dl} ; if ( d < 1.4 ) print 1 else print 0 " | bc -l `

if [ ${d} -eq 1 ] && [ ${i} -ne ${j} ] ; then

    sed "${j}d" nano-${n}-${m}.dat > temp1
    mv temp1 ${arq}
    nl=` cat ${arq} | wc -l `

    fi

    j=` expr ${j} + 1 `

done

if [ ${nlig} -gt 1 ] ; then

    head -${i} ${arq} | tail -1 >> temp

    j=` expr ${j} + ${nl} `

    fi

    i=` expr ${i} + 1 `

done

mv temp coord-tubo-${n}-${m}

cat coord-tubo-${n}-${m} | wc -l > tubo-${n}-${m}.mol
echo " " >> tubo-${n}-${m}.mol
cat coord-tubo-${n}-${m} >> tubo-${n}-${m}.mol

rm nano-${n}-${m}.dat

echo "PM7 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 +" > tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.dat
echo "DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0" >> tubo-n${n}-
m${m}-${alt}nm.dat
echo " " >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.dat
echo " " >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.dat
cat coord-tubo-${n}-${m} >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.dat

#/opt/mopac/MOPAC2012.exe tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.dat

if [ -e "tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.arc" ] ; then

    na=` cat coord-tubo-${n}-${m} | wc -l `

```

```

nl=` expr ${na} + 1 `

echo "%nproc=${proc}" > tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf
echo "%mem=${mem}" >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf
echo "#p ${met}/${base} SCF=(Direct, maxcycle=200, conver=3)" >> tubo-n${n}-
m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf
echo " " >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf
echo "nanotubo (${n}, ${m}) - ${met}/${base}" >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-
${met}-${base}.gjf
echo " " >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf
echo "0 1" >> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf

tail -${nl} tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm.arc | awk '{print $1 " " " $2 " " " $4 " " " $6}'
>> tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}.gjf

# batg03-vulc tubo-n${n}-m${m}-${alt}nm-ot-${met}-${base}

fi

```

2 ALGORITMOS PARA A GERAÇÃO DOS MODELOS ARMCHAIR E ZIGZAG BASEADOS NO GRAFENO

```

#!/bin/bash

#####
#Johnathan Mendes Sodré #
#Montar nanotubo na conformação armchair #
#Versão - 1.00.01 #
#####

#Variáveis inseridas pelo usuário

echo "montando nanotubo"

a=$1 #quantidade átomos de cada elemento por nível
k=$2 #quantidade de níveis
d=$3 #distância de ligação
atomo1=$4 #átomo 1
atomo2=$5 #átomo 2

#definir vetor quiral

n=`echo "scale=0; ${a}*2" |bc -l`

#definição das variáveis

```

```

tt=`echo "scale=10; 4*${a}*${k}" |bc -l` #quantidade de átomos no nanotubo
tn=`echo "scale=10; ${a}*2" |bc -l` #quantidade de átomos totais por nível
pi=`echo "scale=10; 4*a(1)" |bc -l` #definição do número pi
raio=`echo "scale=10; (${tn}*${d}*(1+c(${pi}/3)))/(2*${pi})" |bc -l` #raio do tubo
diametro=`echo "scale=10; ${raio}*2" |bc -l` #diâmetro do tubo
teta=`echo "scale=10; 0.0000" |bc -l` #angulo formado entre a origem e a posição do
atomo1
teta1=`echo "scale=10; 2*${pi}/${tn}" |bc -l` #angulo formado entre a origem e a
posicao do atomo2
dteta=`echo "scale=10; 2*${pi}/(${tn}*(1+c(${pi}/3)))" |bc -l` #angulo entre os átomos
1 e 2

#Gerando o nome do arquivo

nome=tubo-a-${atomo1}${atomo2}-${n}-${k}

#gerando o arquivo

echo "  ${tt}" >>molden-${nome}.dat
echo "    " >>molden-${nome}.dat

#geracao das coordenadas cartesianas

j="1"
while [ $j -le $k ]
do

i="1"
while [ $i -le $a ]
do

#camada baixa
x=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*c(${teta})" |bc -l`
y=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*s(${teta})" |bc -l`
z=`echo "scale=10; ${j}*2*${d}*s(${pi}/3) + s(${pi})" |bc -l`
x1=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*c(${teta} + ${dteta})" |bc -l`
y1=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*s(${teta} + ${dteta})" |bc -l`

#camada alta
x2=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*c(${teta1})" |bc -l`
y2=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*s(${teta1})" |bc -l`
z2=`echo "scale=10; ${j}*2*${d}*s(${pi}/3) + ${d}*c(${pi}/6)" |bc -l`
x3=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*c(${teta1} + ${dteta})" |bc -l`
y3=`echo "scale=10; 2*${raio} + ${raio}*s(${teta1} + ${dteta})" |bc -l`

echo "${atomo1}  ${x}  ${y}  ${z}" >> ${nome}
echo "${atomo2}  ${x1}  ${y1}  ${z}" >> ${nome}

```

```

echo "${atomo1}  ${x2}  ${y2}  ${z2}" >> ${nome}
echo "${atomo2}  ${x3}  ${y3}  ${z2}" >> ${nome}

echo "${atomo1}  ${x}  ${y}  ${z}" >> molder-${nome}.dat
echo "${atomo2}  ${x1}  ${y1}  ${z}" >> molder-${nome}.dat
echo "${atomo1}  ${x2}  ${y2}  ${z2}" >> molder-${nome}.dat
echo "${atomo2}  ${x3}  ${y3}  ${z2}" >> molder-${nome}.dat

i=`expr $i + 1`

teta=`echo "scale=10; ${teta} + 2*${pi}/${a}" |bc -l`
teta1=`echo "scale=10; ${teta1} + 2*${pi}/${a}" |bc -l`

done

j=`expr $j + 1`

done

#!/bin/bash
#
#Nerópolis, 18 de setembro de 2014
#
#Johnathan Mendes Sodré
#
#Shell para criação de um nanotubo baseado em polígonos regulares
#
#Versão 1.00.02 (18/09/2014)

#Coletar os dados com o usuário

echo "montando nanotubo"

a=$1 #Definir a quantidade de átomos por nível
k=$2 #Definir a quantidade de camadas
d=$3 #Definir a distância entre os vértices
atomo1=$4 #Definir o átomo a ser utilizado
atomo2=$5 #Definir o segundo tipo de átomo a ser utilizado

#Definir as variáveis fixas para os cálculos das coordenadas cartesianas

tt=`echo "${a}*2*${k}"|bc -l` #Definição da quantidade de átomos da estrutura
pi=`echo "scale=10;4*a(1)"|bc -l` #Definição do número pi
dteta=`echo "scale=10;(2*${pi})/${a}"|bc -l` #Definição da variação do ângulo
teta=`echo "scale=10;0.000"|bc -l` #ângulo teta da origem ao primeiro vértice
raio=`echo "scale=10;(2*${d}*c(${pi}/6))/(2*s(${pi}/${a}))"|bc -l` #calcular o raio do círculo

```

```

#geração do nome do arquivo

nome=tubo-z- $\{\text{atomo1}\}$  $\{\text{atomo2}\}$ - $\{\text{a}\}$ - $\{\text{k}\}$ 

echo "  $\{\text{tt}\}$ " >>molden- $\{\text{nome}\}$ .dat
echo " " >>molden- $\{\text{nome}\}$ .dat

#geracao das coordenadas e do arquivo .dat para o molden
j="1"
while [  $\{\text{j}\}$  -le  $\{\text{k}\}$  ]
do

i="1"
while [  $\{\text{i}\}$  -le  $\{\text{a}\}$  ]
do

x=`echo "scale=10; $\{\text{raio}\}$ *c( $\{\text{teta}\}$ )" |bc -l`
y=`echo "scale=10; $\{\text{raio}\}$ *s( $\{\text{teta}\}$ ) + 0.00000001" |bc -l`
z=`echo "scale=10; $\{\text{j}\}$ -1)*(3* $\{\text{d}\}$ /2) + s( $\{\text{pi}\}$ )" |bc -l`
x1=`echo "scale=10; $\{\text{raio}\}$ *c( $\{\text{dteta}\}$ /2+ $\{\text{teta}\}$ )" |bc -l`
y1=`echo "scale=10; $\{\text{raio}\}$ *s( $\{\text{dteta}\}$ /2+ $\{\text{teta}\}$ )" |bc -l`
z1=`echo "scale=10; $\{\text{j}\}$ -1)*(3* $\{\text{d}\}$ /2) + ( $\{\text{d}\}$ /2)" |bc -l`

echo " $\{\text{atomo1}\}$   $\{\text{x}\}$   $\{\text{y}\}$   $\{\text{z}\}$ " >>molden- $\{\text{nome}\}$ .dat
echo " $\{\text{atomo2}\}$   $\{\text{x1}\}$   $\{\text{y1}\}$   $\{\text{z1}\}$ " >>molden- $\{\text{nome}\}$ .dat

echo " $\{\text{atomo1}\}$   $\{\text{x}\}$   $\{\text{y}\}$   $\{\text{z}\}$ " >> $\{\text{nome}\}$ 
echo " $\{\text{atomo2}\}$   $\{\text{x1}\}$   $\{\text{y1}\}$   $\{\text{z1}\}$ " >> $\{\text{nome}\}$ 

i=`expr  $\{\text{i}\}$  + 1`

teta=`echo "scale=10; $\{\text{teta}\}$  +  $\{\text{dteta}\}$ " |bc -l`

done

j=`expr  $\{\text{j}\}$  + 1`

teta=`echo "scale=10; $\{\text{teta}\}$  +  $\{\text{dteta}\}$ /2"|bc -l`

done

echo " " >>  $\{\text{nome}\}$ 

```

3 ALGORITMO PARA COLETA DA DENSIDADE DE ESTADOS (MOPAC)

```
#!/bin/bash
#####
#####
#Nerópolis, 25 de novembro de 2014          #
#Johnathan Mendes Sodré                    #
#                                           #
#Shell para coletar os autovalores dos cálculos semi-empíricos e gerar o DOS#
#Versão 1.01.00 - 07-12-14 - com otimização #
#####
#####

arq=$1

numi=`grep -n "EIGENVALUES" ${arq}.out | awk '{print $1}'`
lim1=`echo ${numi} | sed 's/[^0-9]//g'`
limi=`expr ${lim1}`
numf=`grep -n "NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE" ${arq}.out | awk '{print $1}'`
lim2=`echo ${numf} | sed 's/[^0-9]//g'`
limf=`expr ${lim2} - 3`
df=`expr ${limf} - ${limi}`

head -${limf} ${arq}.out | tail -${df} > est-pm7-ot-${arq}

nl=`cat est-pm7-ot-${arq} | wc -l`

i=1

while [ ${i} -le ${nl} ] ; do

    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $1}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $2}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $3}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $4}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $5}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $6}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $7}' >> coluna-dos-pm7-${arq}
    head -${i} est-pm7-ot-${arq} | tail -1 | awk '{print $8}' >> coluna-dos-pm7-${arq}

    i=`expr ${i} + 1`

done
```

```
awk NF coluna-dos-pm7-${arq} > col-dos-pm7-${arq} ; rm coluna-dos-pm7-${arq}
#remover linhas em branco
```

```
nl=` cat col-dos-pm7-${arq} | wc -l `
```

```
j=1
```

```
while [ ${j} -le ${nl} ] ; do
```

```
    est1=` head -${j} col-dos-pm7-${arq} | tail -1 `
```

```
    k=${j}
```

```
    while [ ${k} -le ${nl} ] ; do
```

```
        est2=` head -${k} col-dos-pm7-${arq} | tail -1 `
        df=` echo "scale=0; ${est1} - ${est2} " | bc -l `
        echo ${df} | awk '{print " " $1 " "}' > df
        sed 's/\./0\./' df | sed 's/\./0\./' | sed 's/\./ /' > df1
        rm df ; mv df1 df
```

```
        df=` cat df | awk '{print $1}' `
```

```
        if [ ${df} -eq 0 ] ; then
```

```
            echo "${est1}" >> dos-col-pm7-ot-${arq}
```

```
        fi
```

```
        k=` expr ${k} + 1 `
```

```
        if [ ${df} -ne 0 ] ; then
```

```
            k=` expr ${k} + ${nl} `
```

```
        fi
```

```
    done
```

```
    l=` expr ${j} - 1 `
```

```
    while [ ${l} -ge 1 ] ; do
```

```
        est2=` head -${l} col-dos-pm7-${arq} | tail -1 `
        df=` echo "scale=0; ${est1} - ${est2} " | bc -l `
        echo ${df} | awk '{print " " $1 " "}' > df
        sed 's/\./0\./' df | sed 's/\./0\./' | sed 's/\./ /' > df1
        rm df ; mv df1 df
```

```

df=` cat df | awk '{print $1}' `

if [ ${df} -eq 0 ] ; then

    echo "${est1}" >> dos-col-pm7-ot-${arq}

fi

l=` expr ${l} - 1 `

if [ ${df} -ne 0 ] ; then

    l=0

fi

done

j=` expr ${j} + 1 `

done

cat dos-col-pm7-ot-${arq} | uniq -c > dos-pm7-ot-${arq}
rm df ; rm est-pm7-ot-${arq} ; rm dos-col-pm7-ot-${arq} ; rm col-dos-pm7-${arq}

#homo=` grep "HOMO LUMO ENERGIES" ${arq}.arc | awk '{print $6}' `
#lumo=` grep "HOMO LUMO ENERGIES" ${arq}.arc | awk '{print $7}' `

#echo "\"${homo}\"" > temp
#sed 's/\-\/' temp > temp1 ; sed 's/\.\./' temp1 > homo ; rm temp ; rm temp1
#var1=` cat homo ` ; echo "grep -n $var1 dos-pm7-ot-${arq}" > homo1 ; rm homo ;
chmod +x homo1

#./homo1 | awk '{print $1}' > homo ; rm homo1
#homo=` sed 's/[^0-9]//g' homo | awk '{print $1}' `
#lumo=` expr $homo + 1 `
#df=` expr ${nl} - ${homo} `

#head -${homo} dos-pm7-ot-${arq} > dos-ot-${arq}
#echo " " >> dos-ot-${arq}
#cat dos-pm7-ot-${arq} | tail -${df} >> dos-ot-${arq}

#rm homo

```

4 ALGORITMO PARA COLETA DA DENSIDADE DE ESTADOS (GAUSSIAN)

```
#!/bin/bash

arq=$1
band=$2 #diferença de energia entre o HOMO e o orbital menos energético
considerado, idem pro LUMO

conv=` echo "27.211396132" `

grep "Alpha occ. eigenvalues" ${arq}.log > temp-occ
grep "Alpha virt. eigenvalues" ${arq}.log > temp-virt

#Coletar o Homo até Homo - Band

grep "Alpha " ${arq}.log | tail -1 > temp-homo
cat temp-homo | awk '{print $5 " " $6 " " $7 " " $8 " " $9}' > temp
rm temp-homo

    head -1 temp | tail -1 | awk '{print $1}' > homo
    head -1 temp | tail -1 | awk '{print $2}' >> homo
    head -1 temp | tail -1 | awk '{print $3}' >> homo
    head -1 temp | tail -1 | awk '{print $4}' >> homo
    head -1 temp | tail -1 | awk '{print $5}' >> homo

awk NF homo > temp; tail -1 temp > homo; rm temp #retirar eventuais linhas em
branco no arquivo

grep "Alpha v" ${arq}.log | head -1 | awk '{print $5}' > lumo

homo=` cat homo `
lumo=` cat lumo `

homo=` echo "scale=10; ${homo}*${conv}" | bc -l `
lumo=` echo "scale=10; ${lumo}*${conv}" | bc -l `
lim=` echo "scale=10; ${homo} - ${band} - 1" | bc -l `
lim2=` echo "scale=10; ${lumo} + ${band} + 1" | bc -l `

i=1

while [ ${i} -gt 0 ] ; do

    o1=` tail -${i} temp-occ | head -1 | awk '{print $9}' `
    o2=` tail -${i} temp-occ | head -1 | awk '{print $8}' `
    o3=` tail -${i} temp-occ | head -1 | awk '{print $7}' `
    o4=` tail -${i} temp-occ | head -1 | awk '{print $6}' `
```

```
o5=` tail -${i} temp-occ | head -1 | awk '{print $5}' `
```

```
echo "scale=10; ${o1}*${conv}" | bc -l > temp
echo "scale=10; ${o2}*${conv}" | bc -l >> temp
echo "scale=10; ${o3}*${conv}" | bc -l >> temp
echo "scale=10; ${o4}*${conv}" | bc -l >> temp
echo "scale=10; ${o5}*${conv}" | bc -l >>temp
```

```
awk NF temp > homo ; mv homo temp
```

```
j=1
```

```
while [ ${j} -le 5 ] ; do
```

```
    orbi=` head -${j} temp | tail -1 `
```

```
    k=` echo " scale=10 ; l=${lim} ; o=${orbi} ; if (o>l) print 1 else print 0 " | bc -l `
```

```
    if [ ${k} -eq 1 ] ; then
```

```
        head -${j} temp | tail -1 >> orb-band-val
```

```
    elif [ ${k} -eq 0 ] ; then
```

```
        j=6
```

```
    fi
```

```
    j=` expr ${j} + 1 `
```

```
done
```

```
if [ ${k} -eq 1 ] ; then
```

```
    i=` expr ${i} + 1 `
```

```
elif [ ${k} -eq 0 ] ; then
```

```
    i=0
```

```
fi
```

```
done
```

```
rm temp-occ
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -gt 0 ] ; do
```

```
o1=` head -${i} temp-virt | tail -1 | awk '{print $5}' `
o2=` head -${i} temp-virt | tail -1 | awk '{print $6}' `
o3=` head -${i} temp-virt | tail -1 | awk '{print $7}' `
o4=` head -${i} temp-virt | tail -1 | awk '{print $8}' `
o5=` head -${i} temp-virt | tail -1 | awk '{print $9}' `
```

```
echo "scale=10; ${o1}*${conv}" | bc -l > temp
echo "scale=10; ${o2}*${conv}" | bc -l >> temp
echo "scale=10; ${o3}*${conv}" | bc -l >> temp
echo "scale=10; ${o4}*${conv}" | bc -l >> temp
echo "scale=10; ${o5}*${conv}" | bc -l >>temp
```

```
awk NF temp > homo ; mv homo temp
```

```
j=1
```

```
while [ ${j} -le 5 ] ; do
```

```
orbi=` head -${j} temp | tail -1 `
```

```
k=` echo " scale=10 ; l=${lim2} ; o=${orbi} ; if (o<l) print 1 else print 0 " | bc -l `
```

```
if [ ${k} -eq 1 ] ; then
```

```
head -${j} temp | tail -1 >> orb-band-cond
```

```
elif [ ${k} -eq 0 ] ; then
```

```
j=6
```

```
fi
```

```
j=` expr ${j} + 1 `
```

```
done
```

```
if [ ${k} -eq 1 ] ; then
```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
elif [ ${k} -eq 0 ] ; then
```

```
i=0
```

```
fi
```

```

done

rm lumo temp-virt temp

sleep 5

# Densidade de estados

#Homo

lim=` echo "scale=10; ${homo} - ${band}" | bc -l `

nl=` cat orb-band-val | wc -l `

i=1

while [ ${i} -le ${nl} ] ; do

    orb=` head -${i} orb-band-val | tail -1 `
    dos=0
    j=1

    l=` echo " scale=10 ; x=${orb} ; y=${lim} ; if (x>y) print 1 else print 0" | bc -l `

    if [ ${l} -eq 0 ] ; then

        j=` expr ${nl} + 1 `
        i=` expr ${nl} + 1 `

    else

        while [ ${j} -le ${nl} ] ; do

            orb2=` head -${j} orb-band-val | tail -1 `

            dif=` echo "scale=10; ${orb} - ${orb2}" | bc -l `

            df=` echo " scale=10; x=${dif} ; if (x<1) print 1 else print 0" | bc -l `

            if [ ${df} -eq 1 ] ; then

                dos=` expr ${dos} + 1 `

            fi

            j=` expr ${j} + 1 `

        done

    done

```

```

echo "${orb}  ${dos}" >> temp1

i=`expr ${i} + 1 `

fi

done

#Lumo

lim=`echo "scale=10; ${lumo} + ${band}" | bc -l `

i=1

while [ ${i} -le ${nl} ] ; do

    orb=`head -${i} orb-band-cond | tail -1 `
    dos=0
    j=1

    l=`echo " scale=10 ; x=${orb} ; y=${lim} ; if (x<y) print 1 else print 0" | bc -l `

    if [ ${l} -eq 0 ] ; then

        j=`expr ${nl} + 1 `
        i=`expr ${nl} + 1 `

    else

        while [ ${j} -le ${nl} ] ; do

            orb2=`head -${j} orb-band-cond | tail -1 `

            dif=`echo "scale=10; ${orb2} - ${orb}" | bc -l `

            df=`echo " scale=10; x=${dif} ; if (x<1) print 1 else print 0" | bc -l `

            if [ ${df} -eq 1 ] ; then

                dos=`expr ${dos} + 1 `

            fi

            j=`expr ${j} + 1 `

        done

    done

```

```

    echo "${orb}  ${dos}" >> temp2

    i=` expr ${i} + 1 `

fi

done

# gerando arquivo para gráfico (gnuplot)

nl=` cat temp1 | wc -l `

i=1

while [ ${i} -le ${nl} ] ; do

    tail -${i} temp1 | head -1 >> dos-${arq}.txt

    if [ ${i} -eq ${nl} ] ; then

        tail -${i} temp1 | head -1 | awk '{print $1 "  0"}' >> dos-${arq}.txt

    fi

    i=` expr ${i} + 1 `

done

nl=` cat temp2 | wc -l `

i=1

while [ ${i} -le ${nl} ] ; do

    if [ ${i} -eq 1 ] ; then

        head -${i} temp2 | tail -1 | awk '{print $1 "  0"}' >> dos-${arq}.txt

    fi

    head -${i} temp2 | tail -1 >> dos-${arq}.txt

    i=` expr ${i} + 1 `

done

rm temp1 temp2 orb-band-cond orb-band-val

```

5 ALGORITMO PARA CALCULAR A CONTRIBUIÇÃO ORBITAL

```
#!/bin/bash

#####
## JOHNATHAN MENDES SODRÉ ##
## SHELL PARA COLETAR E TRATAR A CONTRIBUIÇÃO DE CADA ORBITAL ##
#####

arq1=$1

#contando a quantidade de átomos da estrutura

bas=`grep -n "CARTESIAN COORDINATES" ${arq1}.out | head -1 | sed 's/[^0-9]//g'`
bas2=`expr ${bas} - 4`

tt=`head -${bas2} ${arq1}.out | tail -1 | awk '{print $1}'`
tt1=`expr ${tt} + 1`

echo "${tt}"

#calcular a contribuição

echo "PM7 SHIFT1000 DEBUG LET T=1999999 VECTORS +" > co-${arq1}.dat
echo "DUMP=250000 XYZ PL GEO-OK SINGLET CHARGE=0" >> co-${arq1}.dat
echo " " >> co-${arq1}.dat
echo " " >> co-${arq1}.dat
tail -${tt1} ${arq1}.arc | head -${tt} | awk '{print $1 " " $2 " 0 " $4 " 0 " $6 " 0"}' >>
co-${arq1}.dat
echo " " >> co-${arq1}.dat

/opt/mopac/MOPAC2012.exe co-${arq1}.dat

arq=co-${arq1}

#Avaliando a ordem dos átomos no arquivo de entrada

tail -${tt1} ${arq1}.arc | head -${tt} | awk '{print $1}' > atomos

#####
## COLETANDO A CONTRIBUIÇÃO DE ORBITAL PARA CADA ÁTOMO DA
ESTRUTURA ##
#####

#coletando os autovetores para a última interação
```

```
in=` grep -n "EIGENVECTORS AND EIGENVALUES ON ITERATION" ${arq}.out |
tail -1 | awk '{print $1}' | sed 's/[^0-9]//g'`
```

```
ant=` grep -n "EIGENVECTORS AND EIGENVALUES ON ITERATION" ${arq}.out |
tail -2 | head -1 | awk '{print $1}' | sed 's/[^0-9]//g'`
```

```
tam=` expr ${in} - ${ant} `
end1=` expr ${in} + ${tam} `
df=` expr ${end1} - ${in} + 1 `
```

```
echo "${df}"
```

```
head -${end1} ${arq}.out | tail -${df} > temp-${arq}
```

```
#Coletar a contribuição de cada orbital de cada átomo
```

```
i=1
```

```
while [ ${i} -le ${tt} ] ; do
```

```
    j=${i}
    head -${i} atomos | tail -1 > temp
    atm=` cat temp `
    numcar=` cat temp | wc -c `
```

```
    if [ ${numcar} -eq 2 ] ; then # N
```

```
        if [ ${i} -ge 1 ] && [ ${i} -le 9 ] ; then
```

```
            grep " S ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-S-${atm}-${j}.txt
            grep "PX ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PX-${atm}-${j}.txt
            grep "PY ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PY-${atm}-${j}.txt
            grep "PZ ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PZ-${atm}-${j}.txt
            grep "X2 ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-X2-${atm}-${j}.txt
            grep "XZ ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XZ-${atm}-${j}.txt
            grep "Z2 ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-Z2-${atm}-${j}.txt
            grep "YZ ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-YZ-${atm}-${j}.txt
            grep "XY ${atm}  ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XY-${atm}-${j}.txt
```

fi

if [\${i} -ge 10] && [\${i} -le 99] ; then

```

    grep " S ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-S-${atm}-${j}.txt
    grep "PX ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PX-${atm}-${j}.txt
    grep "PY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PY-${atm}-${j}.txt
    grep "PZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PZ-${atm}-${j}.txt
    grep "X2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-X2-${atm}-${j}.txt
    grep "XZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XZ-${atm}-${j}.txt
    grep "Z2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-Z2-${atm}-${j}.txt
    grep "YZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-YZ-${atm}-${j}.txt
    grep "XY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XY-${atm}-${j}.txt

```

fi

if [\${i} -ge 100] && [\${i} -le 999] ; then

```

    grep " S ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-S-${atm}-${j}.txt
    grep "PX ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PX-${atm}-${j}.txt
    grep "PY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PY-${atm}-${j}.txt
    grep "PZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PZ-${atm}-${j}.txt
    grep "X2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-X2-${atm}-${j}.txt
    grep "XZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XZ-${atm}-${j}.txt
    grep "Z2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-Z2-${atm}-${j}.txt
    grep "YZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-YZ-${atm}-${j}.txt
    grep "XY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XY-${atm}-${j}.txt

```

fi

```

fi

if [ ${numcar} -eq 3 ] ; then # Ga

    if [ ${i} -ge 1 ] && [ ${i} -le 9 ] ; then

        grep " S ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-S-${atm}-${j}.txt
        grep "PX ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PX-${atm}-${j}.txt
        grep "PY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PY-${atm}-${j}.txt
        grep "PZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PZ-${atm}-${j}.txt
        grep "X2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-X2-${atm}-${j}.txt
        grep "XZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XZ-${atm}-${j}.txt
        grep "Z2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-Z2-${atm}-${j}.txt
        grep "YZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-YZ-${atm}-${j}.txt
        grep "XY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XY-${atm}-${j}.txt

    fi

    if [ ${i} -ge 10 ] && [ ${i} -le 99 ] ; then

        grep " S ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-S-${atm}-${j}.txt
        grep "PX ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PX-${atm}-${j}.txt
        grep "PY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PY-${atm}-${j}.txt
        grep "PZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-PZ-${atm}-${j}.txt
        grep "X2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-X2-${atm}-${j}.txt
        grep "XZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XZ-${atm}-${j}.txt
        grep "Z2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-Z2-${atm}-${j}.txt
        grep "YZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-YZ-${atm}-${j}.txt
        grep "XY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " "
$8 " " $9}' > orb-XY-${atm}-${j}.txt
    fi

```

```

fi

if [ ${i} -ge 100 ] && [ ${i} -le 999 ] ; then

    grep " S ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-S-${atm}-${j}.txt
    grep "PX ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-PX-${atm}-${j}.txt
    grep "PY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-PY-${atm}-${j}.txt
    grep "PZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-PZ-${atm}-${j}.txt
    grep "X2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-X2-${atm}-${j}.txt
    grep "XZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-XZ-${atm}-${j}.txt
    grep "Z2 ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-Z2-${atm}-${j}.txt
    grep "YZ ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-YZ-${atm}-${j}.txt
    grep "XY ${atm} ${j}" temp-${arq} | awk '{print $4 " " $5 " " $6 " " $7 " " $8
" " $9}' > orb-XY-${atm}-${j}.txt

fi

fi

i=` expr ${i} + 1 `

done

rm temp-${arq} temp

#####
## ORGANIZANDO AS CONTRIBUICOES DE CADA ORBITAL NA FORMA DE
UMA COLUNA ##
#####

i=1

while [ ${i} -le ${tt} ] ; do

    atm=` head -${i} atomos | tail -1 `
    nl=` cat orb-S-${atm}-${i}.txt | wc -l `

    n1=orb-S-${atm}-${i}.txt
    n2=orb-PX-${atm}-${i}.txt
    n3=orb-PY-${atm}-${i}.txt

```

```

n4=orb-PZ-${atm}-${i}.txt
n5=orb-X2-${atm}-${i}.txt
n6=orb-XZ-${atm}-${i}.txt
n7=orb-Z2-${atm}-${i}.txt
n8=orb-YZ-${atm}-${i}.txt
n9=orb-XY-${atm}-${i}.txt

```

```
j=1
```

```
while [ ${j} -le ${nl} ] ; do
```

```

    head -${j} ${n1} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n1}
    head -${j} ${n1} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n1}
    head -${j} ${n1} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n1}
    head -${j} ${n1} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n1}
    head -${j} ${n1} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n1}
    head -${j} ${n1} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n1}

```

```

    head -${j} ${n2} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n2}
    head -${j} ${n2} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n2}
    head -${j} ${n2} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n2}
    head -${j} ${n2} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n2}
    head -${j} ${n2} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n2}
    head -${j} ${n2} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n2}

```

```

    head -${j} ${n3} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n3}
    head -${j} ${n3} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n3}
    head -${j} ${n3} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n3}
    head -${j} ${n3} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n3}
    head -${j} ${n3} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n3}
    head -${j} ${n3} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n3}

```

```

    head -${j} ${n4} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n4}
    head -${j} ${n4} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n4}
    head -${j} ${n4} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n4}
    head -${j} ${n4} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n4}
    head -${j} ${n4} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n4}
    head -${j} ${n4} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n4}

```

```

    head -${j} ${n5} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n5}
    head -${j} ${n5} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n5}
    head -${j} ${n5} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n5}
    head -${j} ${n5} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n5}
    head -${j} ${n5} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n5}
    head -${j} ${n5} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n5}

```

```

    head -${j} ${n6} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n6}
    head -${j} ${n6} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n6}

```

```

head -${j} ${n6} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n6}
head -${j} ${n6} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n6}
head -${j} ${n6} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n6}
head -${j} ${n6} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n6}

```

```

head -${j} ${n7} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n7}
head -${j} ${n7} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n7}
head -${j} ${n7} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n7}
head -${j} ${n7} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n7}
head -${j} ${n7} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n7}
head -${j} ${n7} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n7}

```

```

head -${j} ${n8} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n8}
head -${j} ${n8} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n8}
head -${j} ${n8} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n8}
head -${j} ${n8} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n8}
head -${j} ${n8} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n8}
head -${j} ${n8} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n8}

```

```

head -${j} ${n9} | tail -1 | awk '{print $1}' >> cont-${n9}
head -${j} ${n9} | tail -1 | awk '{print $2}' >> cont-${n9}
head -${j} ${n9} | tail -1 | awk '{print $3}' >> cont-${n9}
head -${j} ${n9} | tail -1 | awk '{print $4}' >> cont-${n9}
head -${j} ${n9} | tail -1 | awk '{print $5}' >> cont-${n9}
head -${j} ${n9} | tail -1 | awk '{print $6}' >> cont-${n9}

```

```
j=` expr ${j} + 1 `
```

```
done
```

```

awk 'NF>0' cont-${n1} > ${n1} ; rm cont-${n1}
awk 'NF>0' cont-${n2} > ${n2} ; rm cont-${n2}
awk 'NF>0' cont-${n3} > ${n3} ; rm cont-${n3}
awk 'NF>0' cont-${n4} > ${n4} ; rm cont-${n4}
awk 'NF>0' cont-${n5} > ${n5} ; rm cont-${n5}
awk 'NF>0' cont-${n6} > ${n6} ; rm cont-${n6}
awk 'NF>0' cont-${n7} > ${n7} ; rm cont-${n7}
awk 'NF>0' cont-${n8} > ${n8} ; rm cont-${n8}
awk 'NF>0' cont-${n9} > ${n9} ; rm cont-${n9}

```

```
i=` expr ${i} + 1 `
```

```
done
```

```

mkdir orb
mv orb-* orb/

```

```

find orb/ -type f -empty -exec rm -f {} \;

#União de dois algoritmos # teste de generalização

#####
## NEROPOLIS, 04 DE MAIO DE 2015 ##
## JOHNATHAN MENDES SODRE ##
## SHELL PARA CALCULAR A CONTRIBUICAO ORBITAL RELATIVA ##
#####

local=` pwd `

ls ${local}/orb > temp

norb=` cat temp | wc -l `
natm=` cat atomos | wc -l `

cat atomos | sort | uniq > atomo; rm atomos

nl=` cat atomo | wc -l `

#Gerando a contribuição orbital total de cada espécie química

k=1

while [ ${k} -le ${nl} ] ; do

    atm=` head -${k} atomo | tail -1 `

    grep "${atm}" temp > temp-${atm}

    no=` cat temp-${atm} | wc -l `

    i=1

    while [ ${i} -le ${norb} ] ; do

        cont=0

        j=1

        while [ ${j} -le ${no} ] ; do

            arq=` head -${j} temp-${atm} | tail -1 `

            c=` head -${i} ${local}/orb/${arq} | tail -1 `

            contr=` echo "scale=10; ${c}^2" | bc -l `

```

```

    cont=` echo "scale=10; ${cont} + ${contr}" | bc -l `
    j=` expr ${j} + 1 `
done
echo "${i}    ${cont}" >> contribuicao-${atm}-${arq1}
i=` expr ${i} + 1 `
done

rm temp-${atm}
k=` expr ${k} + 1 `

done

#Gerando a contribuicao total dos orbitais S
grep "S" temp > temp-S
no=` cat temp-S | wc -l `
i=1
while [ ${i} -le ${norb} ] ; do
    cont=0
    j=1
    while [ ${j} -le ${no} ] ; do
        arq=` head -${j} temp-S | tail -1 `
        c=` head -${i} ${local}/orb/${arq} | tail -1 `
        contr=` echo "scale=10; ${c}^2" | bc -l `
        cont=` echo "scale=10; ${cont} + ${contr}" | bc -l `
        j=` expr ${j} + 1 `
    done
    echo "${i}    ${cont}" >> contribuicao-S-${arq1}

```

```

    i=` expr ${i} + 1 `
done
rm temp-S
#Gerando a contribuicao total dos orbitais P
grep "P" temp > temp-P
no=` cat temp-P | wc -l `
i=1
while [ ${i} -le ${norb} ] ; do
    cont=0
    j=1
    while [ ${j} -le ${no} ] ; do
        arq=` head -${j} temp-P | tail -1 `
        c=` head -${i} ${local}/orb/${arq} | tail -1 `
        contr=` echo "scale=10; ${c}^2" | bc -l `
        cont=` echo "scale=10; ${cont} + ${contr}" | bc -l `
        j=` expr ${j} + 1 `
    done
    echo "${i}    ${cont}" >> contribuicao-P-${arq1}
    i=` expr ${i} + 1 `
done
rm temp-P
#Gerando contribuição total dos orbitais D
grep "X2" temp > temp-D
grep "XZ" temp > temp-D
grep "Z2" temp > temp-D
grep "YZ" temp > temp-D

```

```
grep "XY" temp > temp-D
no=`cat temp-D | wc -l`
i=1
while [ ${i} -le ${norb} ]; do
    cont=0
    j=1
    while [ ${j} -le ${no} ]; do
        arq=`head -${j} temp-D | tail -1`
        c=`head -${i} ${local}/orb/${arq} | tail -1`
        contr=`echo "scale=10; ${c}^2" | bc -l`
        cont=`echo "scale=10; ${cont} + ${contr}" | bc -l`
        j=`expr ${j} + 1`
    done
    echo "${i}    ${cont}" >> contribuicao-D-${arq1}
    i=`expr ${i} + 1`
done
rm temp-D
#
rm atomo temp
rm -r orb
```

APÊNDICE B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Stability of nanotubes of [(GaN)n]m using the method DFT-B3LYP/6-311G e PM7 for n = 4, ..., 14; m = 3, ..., 9

Johnathan Mendes Sodré¹, Júnio César Fonseca Silva¹, José Divino dos Santos¹, Elson Longo², Carlton A. Taft³

¹ Universidade Estadual de Goiás, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas, Br 153, Km 98, Caixa postal 459, 75001-970, Anápolis, GO, Brasil

² Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil

³ Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Keywords: Gallium Nitride Nanotubes, |HOMO-LUMO|, DFT-B3LYP, PM7.

Introduction

Among nanomaterials, the nanotubes have been widely studied due to the great combination of physical and chemical properties, which can show the optical and electronic properties [1], that can be changed by the conformation type, doping and structural defects. In this work have been built nanotubes structures of [(GaN)n]m with different diameters and lengths using algorithms, developed in programming language Shell Bash of Linux, considering as reference the network parameters of their crystal structure. The objective of this study is to evaluate a lot of physicochemical properties of this new material class. We have used the PM7 semiempirical method and the DFT *ab initio* method with 6-311G basis set, to obtain the results for comparison purposes of the stability of these structures to the values of the energies and |HOMO-LUMO|.

Methodology

The models used were obtained using algorithms written in language Shell Bash of Linux. The structures were optimized using the semi-empirical method PM7, also getting the values of |HOMO-LUMO|, was also used the *ab initio* method B3LYP/6-311G to obtain the values of the total energies of the structures.

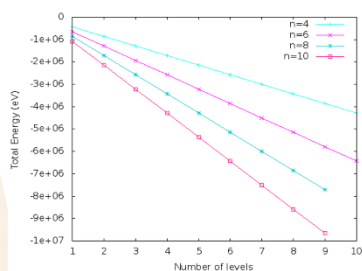


Figure 1 – Total energy according to the number of levels, using *ab initio* method B3LYP/6-311G.

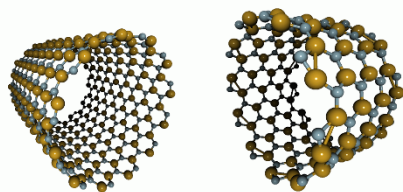


Figure 2 – Models of armchair GaN nanotubes with optimization (right) and without optimization (left).

Acknowledgment



Results and discussion

Figure 1 show the relation between the total energy and the dimensions of the nanotube. It was observed that the energy of gallium nitride nanotubes decrease when occurs an increase in your diameter and length, indicating that bigger nanotubes are more stable. Analogously, the increase in the number levels and atoms per level leads to a reduction in the difference |HOMO-LUMO| (Figura 3).

As shown in Table 1 nanotubes with higher levels are slightly more stable than the larger diameter nanotube, for the same number of atoms.

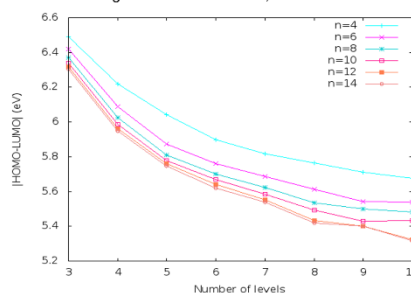


Figure 3 – Relationship between the difference |HOMO - LUMO| and the number of levels, using semiempirical method PM7.

[(GaN)n]m	Essempirical (eV)	E _{ab initio} (eV)	HOMO-LUMO (eV)
[(GaN)10]10	-18696.8162	-4288597.54577	5.675
[(GaN)6]5	-19678.99339	-4288574.63116	5.809
[(GaN)10]4	-19668.05958	-4288559.05193	5.987
[(GaN)6]8	-23637.06107	-5148316.10907	5.611
[(GaN)6]6	-23626.02036	-5146302.66344	5.702

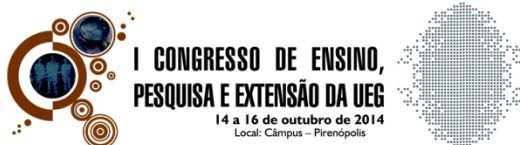
Table 1 – Comparison of stability and band-gap between nanotubes with the same number of atoms but different geometries.

Conclusion

The information collected from |HOMO-LUMO| can assist to understand the nanotubes stability and indicate the insulation character of these geometries, and the nanotubes with larger diameter showed values near 5,31 eV. These results can contribute for understanding of the properties provided by this new material class, as well as the development of the chemistry of semiconductors and insulators.

Reference:

[1] FERREIRA, M. D.; SANTOS, J. D.; TAFT, C. A.; LONGO, E.; MARTINS, J. B. L. Computational Materials Science, 233-238 (2009).



ESTUDO DA ESTABILIDADE DE NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO USANDO OS MÉTODOS AB INITIO DFT-B3LYP/3-21G, HF/3-21G E O MÉTODO SEMI-EMPIRICO PM7 PARA N=4 E 6; M=1,..., 10

Johnathan Mendes Sodré¹; Júnio César¹; Jorge Luiz¹; José Divino dos Santos²

¹Mestrado em Ciências Moleculares, Mestrado, Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas; ²Docente, Universidade Estadual de Goiás

INTRODUÇÃO

Dentro da classe dos nanomateriais, os nanotubos vêm sendo amplamente estudados devido as suas propriedades físicas e químicas¹. Dentre elas, as propriedades ópticas e eletrônicas vêm sendo exaustivamente estudadas, sendo que, elas podem ser alteradas a partir do tipo de conformação, dopagem e defeitos estruturais². O nitreto de gálio pertence ao grupo III-V, nitretos semicondutores, possuindo aplicação para a construção de LED's, Lasers³, entre outras. Neste trabalho foram construídas estruturas de nanotubos de [(GaN)*n*]*m* com diâmetros e comprimentos diferentes, utilizando algoritmos desenvolvidos em linguagem de programação Shell Bash do Linux, considerando como referência os parâmetros de rede da sua estrutura cristalina.

OBJETIVOS

O objetivo deste estudo é avaliar a estabilidade e as propriedades dos nanotubos de nitreto de gálio, utilizando os princípios e as ferramentas da química quântica.

METODOLOGIA

Os modelos utilizados foram construídos com um algoritmo escrito em linguagem Shell Bash do Linux. As estruturas foram otimizadas utilizando o método semi-empírico PM7, sendo também utilizado para obter os valores dos |HOMO-LUMO| dos modelos. Foram utilizados os métodos *ab initio* DFT-B3LYP e HF, com a base 3-21G, para obter os valores das energias totais das estruturas.

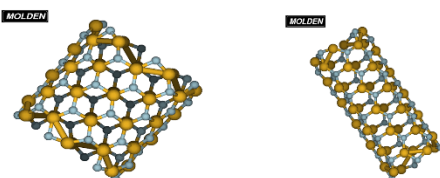


Figura 1: Modelos de nanotubos [(GaN)₆]₄ (esquerda) e [(GaN)₄]₆ (direita) após otimização.

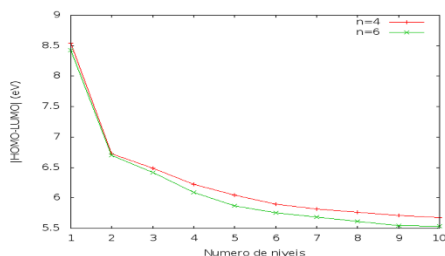


Figura 2: |HOMO-LUMO| dos nanotubos em função da quantidade de níveis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das geometrias otimizadas e da análise das energias dos nanotubos, Figura 3, observou-se que o incremento no diâmetro e no comprimento do nanotubo levam à redução dos valores de energia, indicando que os modelos com maiores dimensões são mais estáveis. O incremento nas dimensões dos nanotubos também leva a uma redução do |HOMO-LUMO|, Figura 2, sendo que tais estruturas apresentaram um *bandgap* isolante.

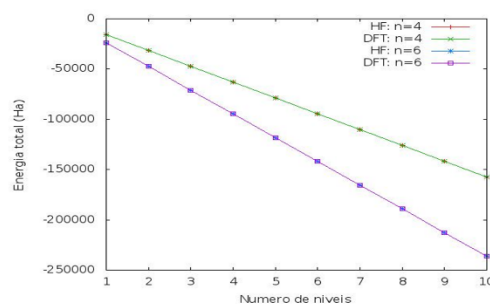


Figura 3: Energia total em função da quantidade de níveis para os modelos construídos, obtida pelos métodos *ab initio* HF e DFT-B3LYP com a base 3-21G (esquerda).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As informações coletadas do |HOMO-LUMO| podem ajudar a compreender a estabilidade destes nanotubos, além de auxiliar no entendimento do caráter isolante destas geometrias, sendo que os nanotubos com maior diâmetro apresentam valores próximos de 5.57 eV. Estes resultados podem ajudar a elucidar as propriedades dessa nova classe de materiais, além de contribuir com o desenvolvimento da química de semicondutores e isolantes.

AGRADECIMENTOS



REFERÊNCIAS

- [1] FERREIRA, M. D.; SANTOS, J. D.; TAFT, C. A.; LONGO, E.; MARTINS, J. B. L. Computational Materials Science, 233-238 (2009).
- [2] SRIVASTAVA, A.; KHAN, M. I.; TYAGI, N.; KHARE, P. S. Doping Induced Structural Stability and Electronic Properties of GaN Nanotubes. The Scientific World Journal, vol. 2014, Article ID 984591, 2014. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/984591>.
- [3] LI, C.; HURTADO, A.; WRIGHT, J. B.; XU, H.; LIU, S.; LUK, T. S.; BRENER, I.; BRUECK, S. R.; WANG, G. T. Gallium Nitride Nanotube Lasers. CLEO: Science and Innovations, 2014. http://dx.doi.org/10.1364/CLEO_SI.2014.SW1G.3.



II CONGRESSO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO DA UEG
20 a 22 de Outubro de 2015
Local: Câmpus - Pirenópolis

Interdisciplinaridade e currículo:
uma construção coletiva



METODOLOGIAS PARA A GERAÇÃO DE MODELOS DE NANOTUBOS DE NITRETO DE GÁLIO

Johnathan Mendes Sodré¹, Jorge Luiz Costa Junior², Junio César Fonseca Silva³, José Divino dos Santos⁴

¹Mestrado em Ciências Moleculares, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas; ²Pós-graduando; ³Pós-graduando; ⁴Professor;

INTRODUÇÃO

Com o advento da nanotecnologia, o estudo de materiais em escala nanométrica vêm ganhando força, tais como os nanotubos (FERREIRA et al., 2009; MORAES et al., 2013; SANTOS et al., 2013). Uma das problemáticas envolvidas nos estudos teóricos de nanotubos está relacionada a metodologia utilizada para a construção dos modelos, pois as propriedades de materiais em escala nanométrica são fortemente dependentes da geometria da estrutura.

Uma das formas para a obtenção de nanotubos consiste no enrolamento de um plano de átomos para obter uma estrutura cilíndrica, porém, a escolha do plano de enrolamento influencia na forma como os átomos se distribuem no tubo. Diversas metodologias vêm sendo utilizadas para a geração de modelos de nanotubos, baseadas na estrutura do grafeno (CHKHARTISHVILI; FERBERASHVILI, 2011; SHI; YUAN, 2012) ou em sua estrutura cristalina (WANG et al., 2006; AVARESI; SHOKRI, 2012). A escolha do plano de enrolamento define a forma de distribuição dos átomos no nanotubo, influenciando assim as suas características eletrônicas.

OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivos apresentar duas metodologias distintas para a construção de modelos de nanotubos de nitreto de gálio, tipo XV, e comparar os resultados obtidos para avaliar os benefícios de ambas as metodologias.

METODOLOGIA

As metodologias apresentadas aqui consistem no enrolamento de um plano de átomos de Ga e N, de modo a formar uma estrutura cilíndrica. O que vai diferir entre as metodologias é a forma como as unidades de GaN se distribuem no plano, influenciando assim a forma final do tubo gerado. A primeira metodologia baseia-se no enrolamento de uma folha de grafeno, porém substituindo os átomos de C por átomos de Ga e N, figura 1. A segunda metodologia consiste no crescimento do plano cristalino (0001) do cristal de nitreto de gálio na fase hexagonal (wurtzita), figura 2. Foram desenvolvidos algoritmos em linguagem de programação *Shell Bash* do Linux para a geração, coleta e análise de dados das estruturas.

Figura 1 – Metodologia baseada na estrutura do grafeno.

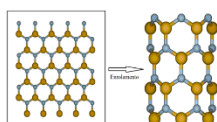
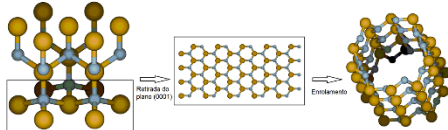


Figura 2 – Metodologia baseada no plano (0001) do cristal de GaN na fase wurtzita

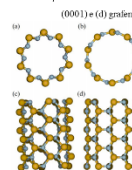


RESULTADOS E/OU DISCUSSÃO

A figura 3 apresenta dois modelos de nanotubos de GaN na conformação armchair obtidos pelas duas metodologias. As figuras 3a e 3c mostram o modelo obtido pelo enrolamento do plano (0001), enquanto que as figuras 3b e 3d mostram o modelo obtido pelo enrolamento do plano baseado no grafeno. É possível notar que, embora ambos os modelos possuam 10 unidades de GaN por nível e 4 níveis, a forma como os átomos se distribuem na estrutura é diferente.

Na estrutura do grafeno os átomos estão no mesmo plano, logo, no nanotubo os átomos estarão equidistantes ao eixo central, conforme figura 3b. Enquanto que o modelo baseado no plano (0001) apresenta dois tubos concêntricos com raios diferentes, conforme figura 3a. Essa diferença influencia principalmente na estabilidade dos modelos.

Figura 3 – Modelos de nanotubos de GaN na conformação armchair. Vista superior (a) plano (0001) e (b) grafeno. Vista lateral (c) plano (0001) e (d) grafeno.



Os modelos foram otimizados utilizando o método semi-empírico PM7. Foram otimizadas as distâncias de ligação, os ângulos de ligação e os ângulos de torção de todos os átomos simultaneamente. Após a otimização observou-se uma similaridade nas estruturas, conforme pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1 – Características dos modelos antes e depois da otimização.

	Distância média de ligação (Å)	Diâmetro médio (Å)	Comprimento (Å)	Área superficial (Å ²)	Gap (eV)	Energia Total (eV)
Cristal	1.825	8.420	11.161	932,24	5.511	-9803,817
Otimizado	1.836	8.858	11.284	933,60	6.140	-9830,066
Grafeno	1.843	8.833	14.419	955,12	5.513	-9821,890
Otimizado	1.836	8.862	14.514	933,14	6.318	-9830,066

Analisando a tabela 1 é possível notar que a distância média de ligação no nível é 0.018Å maior no modelo do grafeno. Porém após a otimização ambos os modelos apresentaram o mesmo valor. Note que os modelos gerados apresentaram uma diferença de aproximadamente 0.4 Å no valor médio do diâmetro. Vale ressaltar que o diâmetro do tubo baseado no cristal consiste no valor médio entre os diâmetros externo (Ga) e interno (N). Logo, o raio dos átomos de N difere de mais de 0.2 Å entre os modelos. Porém, após a otimização o diâmetro assume valores similares. O valor observado para ambas as metodologias está em boa conformidade com o obtido por Shi e Yuan, 2012, os quais observaram um diâmetro de 8.33 para o modelo (5,5).

Embora as distâncias médias de ligação e o diâmetro médio tenham apresentado valores similares, o mesmo não ocorreu com o comprimento dos modelos. Observou-se comprimentos maiores para o modelo do grafeno, diferença superior a 3 Å. Tal fato está relacionado com o plano base utilizado, enquanto no modelo do grafeno todos os átomos estão no mesmo nível a uma mesma distância d, no plano (0001) a distância d é a mesma, porém devido a diferença de altura entre os planos a projeção desta distância no mesmo plano resulta na redução do tamanho dos hexágonos. Influenciando assim no comprimento final dos nanotubos. Devido a diferença no comprimento dos modelos espera-se que a área superficial seja diferente, porém foram obtidos valores similares.

Por último vale ressaltar que o enrolamento do plano cristalino gera uma estrutura curva de 18 eV menos estável do que a estrutura do grafeno. Tal fato deve-se a tensão gerada durante o processo de enrolamento do plano (0001), após a otimização as estruturas apresentam-se igualmente estáveis.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre as metodologias apresentadas, a baseada na estrutura do grafeno facilita o processo de dopagem e análises de distância de ligação e diâmetro médio. Enquanto que a metodologia baseada na estrutura cristalina permite trabalhar com uma gama de planos cristalinos, os quais tendem a apresentar propriedades distintas.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos a CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- AVARESI, F. G.; SHOKRI, A. A. Proceedings of the 4th International Conference on Nanostructures, 1656-1658, 2012.
CHKHARTISHVILI, I.; FERBERASHVILI, T. World Journal of Nano Science and Engineering, 1, 45-50, 2011.
FERREIRA, M. D.; LONGO, E.; TAFT, C. A.; SANTOS, J. D.; MARTINS, J. B. L. Computational Materials Science, 16, 233-238, 2009.
MORAES, E.; POLITI, J. R. S.; CASTRO, E. A. S.; SANTOS, J. D.; LONGO, E.; TAFT, C. A.; MARTINS, J. B. L. Current Physical Chemistry, 3, 400-407, 2013.
SANTOS, J. D.; FERREIRA, M. D.; MARTINS, J. B. L.; TAFT, C. A.; LONGO, E. Current Physical Chemistry, 3, 451-476, 2013.
SHI, L. B.; YUAN, H. K. Advanced Materials Research, 347-353, 3489-3492, 2012.
WANG, Q.; SUN, Q.; JENA, P.; KWALZOE, Y. Physical Review B, 73, 205320, 2006.



ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE NANOTUBOS DE GaN E MOLÉCULAS DE N₂, O₂ E NH₃

SODRE, J. M. ^a (PG), LONGO, E. ^b (PQ), TAFT, C. A. ^c (PQ), SANTOS, J. D. ^a (PQ)

^aUniversidade Estadual de Goiás, ^bUniversidade Estadual Paulista, ^cCentro Brasileiro de Pesquisas Físicas
johnathan_sodre@hotmail.com

INTRODUÇÃO

Desde a síntese do fulereno (KROTO *et al.*, 1985) e a descoberta dos nanotubos de carbono (IJIMA, 1991), os nanotubos vêm sendo estudados devido as suas propriedades físicas e químicas (MORAES *et al.*, 2013). Uma das características de nanoestruturas é a elevada área específica.

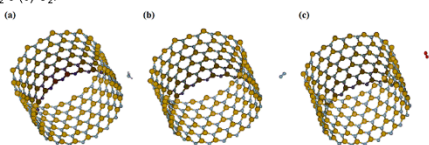
A amônia apresenta aplicação nas indústrias de fertilizantes, farmacêutica, têxtil e de refrigeração industrial. Embora possua ampla aplicação, alguns cuidados devem ser tomados ao manuseá-la, de modo a evitar o contato direto e/ou a inalação da mesma. Chen e colaboradores realizaram um estudo sobre a aplicação de um diodo do tipo Schottky, Pt/AlGaIn/GaN, para a identificação de amônia com concentração variando entre 35ppm e 1% de NH₃/ar (CHEN *et al.*, 2011).

A utilização de materiais como sensores está relacionado com o processo de alteração de alguma propriedade do material, tais como dilatação (sensores térmicos), variação na tensão/corrente (materiais piezoelétricos), entre outras. Dessa forma, este estudo visa avaliar a aplicação de nanotubos de nitreto de gálio como sensores devido a variação da energia de gap.

METODOLOGIA

Foi construído o modelo [(GaN)₂₀]₆ na conformação zigzag. Em seguida foi feita a otimização da estrutura utilizando o método PM7. Após a otimização foi utilizado um algoritmo para simular a interação entre o nanotubo e as moléculas de N₂, O₂ e NH₃(figura 1). Foram analisadas a energia total, a energia de *bandgap* e a distribuição de cargas do nanotubo.

Figura 1 – Nanotubo [(GaN)₂₀]₆ na conformação zigzag interagindo com uma molécula de (a) NH₃, (b) N₂ e (c) O₂.



A variação da energia total foi obtida conforme a equação 1.

$$\Delta E_{int} = E_{(tubo + molécula)} - (E_{tubo} + E_{molécula}) \tag{1}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo estudado apresentou gap de 3.498 eV, similar ao da estrutura cristalina, 3,4 eV (DINGLE *et al.*, 1971; MONEMAR, 1974; SPECHT *et al.*, 2005) e em boa conformidade com o gap experimental, 3,47 eV (HEMMINGSSON *et al.*, 2011). As figuras 2 e 3 mostram a variação de energia, o gap e a distribuição de cargas devido a interação em o modelo e uma molécula de NH₃. Enquanto que a figura 4 mostra a variação de energia e o gap da interação entre o modelo e as moléculas de N₂ e O₂

Figura 2 – Interação entre o nanotubo e uma molécula de NH₃.

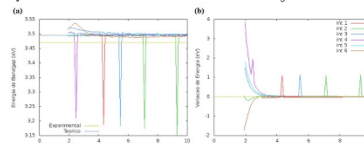


Figura 3 – Variação da distribuição de cargas próximas aos pontos com variação de gap. (a) interação 1, (b) interação 2, (c) interação 3 e (d) interação 4.

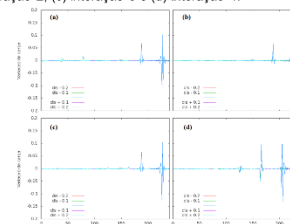
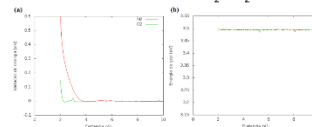


Figura 4 – Interação entre o nanotubo e moléculas de N₂ e O₂.



CONCLUSÃO

As interações entre o modelo estudado e as moléculas de N₂ e O₂, figura 4, mostraram que as propriedades eletrônicas do nanotubo não são influenciadas pela presença de tais espécies químicas. Como 99% do nosso ar atmosférico é composto por essas duas moléculas, o nitreto de gálio pode ser utilizado como sensor de gases se sofrer interferência do mesmo. Este estudo demonstrou que quando uma molécula de amônia se aproxima de um átomo de Ga há uma redução no gap, sendo este um indicio da possibilidade de sua aplicação como sensor específico. Estes resultados estão em boa conformidade com os obtidos por Chen e colaboradores.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos pelo auxílio fornecido pela CAPES.

REFERÊNCIAS

CHEN, T. Y. *et al.*, *IEEE T Electron Dev*, 58 (5), 1541, 2011.
DINGLE, R. *et al.*, *Phys Rev B*, 4 (4), 1211, 1971.
HEMMINGSSON, C. *et al.*, *Nanotechnology*, 22, 085602, 2011.
IJIMA, S. *Nature*, 354, 56, 1991.
KROTO, H. W. *et al.*, *Nature*, 318, 162, 1985.
MONEMAR, B. *Phys Ver B*, 10 (2), 676, 1974.
MORAES, E. *et al.*, *Curr Phys Chem*, 3, 400, 2013.
SPECHT, P. *et al.*, *Solid State Commun*, 135, 340, 2005.

APÊNDICE C – ARTIGO PRODUZIDO

Elsevier Editorial System(tm) for Comptes rendus chimie
Manuscript Draft

Manuscript Number: CRCHIMIE-D-16-00071

Title: Electronic Structure of GaN Nanotubes

Article Type: Mémoire / Full paper

Keywords: GaN; nanotubes; ab initio; DFT; semiempirical

Corresponding Author: Prof. Joao Batista Lopes Martins, Dr.

Corresponding Author's Institution: Universidade de Brasília

First Author: Johnathan M Sodré, Dr

Order of Authors: Johnathan M Sodré, Dr; Elson Longo, Dr; Carlton A Taft, Dr; Joao Batista Lopes Martins, Dr.; José D dos Santos, Dr.

Manuscript Region of Origin: BRAZIL

Abstract: Nanotubes properties are strongly dependent on their structure. In this study, gallium nitride nanotubes (GaNNT's) in the armchair and zigzag conformations are analyzed, which are modeled considering the wurtzite (0001) plane of reference. Semiempirical and ab initio methods are used to obtain strain energy, charge distribution, dipole moment, |HOMO-LUMO| gap energy, density of states and orbital contribution. The gap energy of armchair structure is 3.82 eV, whereas the zigzag structure is 3.92 eV, in agreement with experimental data.

Suggested Reviewers: Fernando Ruetter PhD

Professor, Laboratorio de Química Computacional, IVIC
fruetter@ivic.gob.ve

Prof. Ruetter works with cluster models and theoretical chemistry applied to solids.

Juan Andres PhD

Professor, Dept de Química Física, UJI andres@uji.es

Prof. Andres have continued work with theoretical models applied to solids.

Francesc Illas PhD

Professor, Chemistry, Universitat de Barcelona
francesc.illas@ub.edu

The main field of research of Prof. Illas is the theoretical chemistry applied to solids.

Opposed Reviewers:

Electronic Structure of GaN Nanotubes

Johnathan M. Sodré^a, Elson Longo^b, Carlton A. Taft,^c João B. L. Martins^{*,d}, José D. dos Santos^a

^aUEG, Campus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas, Rodovia BR-153, Fazenda Barreiro do Meio, 75132-400 Anápolis, GO, Brazil

^bUnesp, IQ, Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química, Rua Francisco Degni, 55, Quitandinha, 14801-907 Araraquara, SP, Brazil

^cCBPF, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150, Urca, 22290-180 Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^dUniversidade de Brasília, Instituto de Química, CP 4478, 70904-970 Brasília, DF, Brazil

Abstract

Nanotubes properties are strongly dependent on their structure. In this study, gallium nitride nanotubes (GaNNT's) in the armchair and zigzag conformations are analyzed,

which are modeled considering the wurtzite (0001) plane of reference. Semiempirical and *ab initio* methods are used to obtain strain energy, charge distribution, dipole moment, |HOMO-LUMO| gap energy, density of states and orbital contribution. The gap energy of armchair structure is 3.82 eV, whereas the zigzag structure is 3.92 eV, in agreement with experimental data.

Keywords: *Ab initio* Methods, Gallium Nitride Nanotubes, Electronic Properties, Orbital Contribution, Density of States

* Corresponding author. Tel.: +55 6131073872 ; Fax: +55 6131073900

E-mail address: lopes@unb.br (J. B. L. Martins)

Introduction

In recent years, nanotube materials have been intensely investigated due to their physical and chemical properties[1-5], which are strongly dependent on structural organization and also the presence of vacancies and impurities. Gallium nitride is an important material derived from its optoelectronic properties, high thermal and mechanical stability, which is also appropriate to produce light emitting diodes (LED) with short wavelengths[6,7]. Wurtzite is the thermodynamically stable phase of GaN, which is a semiconductor material and shows a band gap close to 3.4 eV[8-11].

Hemmingsson *et al.* observed a band gap of 3.46 and 3.75 eV for GaNNT's[12]. Yang *et. al.* using DFT found the band gap of 1.72eV for zigzag GaNNT with 5.35Å of diameter[13]. They also showed that the band gap increases with the diameter size. A Ga 3d band was found at 19.9 eV of binding energy from PES spectra and a band gap of 3.37 eV[14]. However, the energy gap of small nanotubes is not well known, because this depends on structural organization[15]. Therefore, the nanotube geometry is important to better understand their electronic and magnetic properties[16,17].

Many methodologies have been used for building inorganic nanotubes models, based on graphene[18,19] or crystalline structure[20,21]. In this work, we used cluster models to generate the gallium nitride crystal coordinates in wurtzite phase for the (0001) plane to obtain nanotubes in the armchair and zigzag conformation. The (0001) plane of GaN was used as it is the most studied termination[22-24].

Methodology

The lattice parameters of GaN crystal at wurtzite phase[25] were used to generate the coordinates of (0001) plane and the sheet was wrapped to form the nanotube (Figure 1).

The nanotube geometry was fully optimized using the PM7 semiempirical method[26], implemented on MOPAC 2012 package[27]. PM7 method was also used to calculate strain energy (E_s), energy variation (ΔE), charge distribution, dipole moment and orbital contribution.

$$E_s = \frac{E_{tube} - E_{plane}}{\text{number of GaN units}} \quad (1)$$

$$\Delta E = E_{(n,m)k} - k \cdot E_{(n,m)1} \quad (2)$$

where n and m are integers of the chiral vector (n,m) and k is the number of nanotube cluster layers, n=m for armchair and m=0 for zigzag.

The optimized coordinates were used as input for the Hartree-Fock (HF) and B3LYP methods with the 6-311G basis set, to calculate the strain energy (Eq. 1) and energy variation (Eq. 2), charge distribution, dipole moment and |HOMO-LUMO|. First principle calculations were carried out using Gaussian 03 software[28].

Results and Discussions

The strain energy (E_s) values are shown in Table 1. As expected, the analysis of nanotube stability, comparing the strain energy of nanotubes in both conformations, indicate that the nanotube structures are more stable than the isolated plane. The variation of energy due to tube growth (Figure 2) has shown that the growth is directly proportional to the stability of the nanotubes. The GaNNT's obtained experimentally indicated a length close to $1\mu\text{m}$ [12].

Comparing the strain energy, we found a difference of -0.076 eV for GaN unit (B3LYP/6-311G) between armchair and zigzag conformations, with the armchair as the most stable conformation. However, it is possible to note the distortion in the extremities of the armchair conformation (Figure 3). In order to balance the effects of free valences for unsaturated models, the structures were saturated with hydrogen. There was no distortion for the saturated structures (Figure 2c), The models were saturated in order to control the borders effects.

Table 2 shows the bond length, diameter and nanotube length, as well as the dipole moment after optimization. It is possible to note that the models present two different values for the radius. This is due to the difference in position between the Ga and N atoms. It was expected the increase of inner radius due to the repulsive forces acting on the N atoms. The external diameter for the armchair structure is in agreement with that obtained by Beigi [29] and Moradian *et al.* [15] in their study regarding the structure and electronic properties for single walled GaNNT's. The armchair models have the largest length; this is due to the structure of nanotube model.

For the saturated models we observed larger nanotube length and diameter compared to the unsaturated models. The increase in length was expected due the hydrogen atoms in the extremities. However, the variations in diameter are probably related to saturation effects. The saturated models are more similar to carbon nanotubes. When we take into consideration the difference between inner and outer radius, this value is smaller for the saturated models.

Analyzing the dipole moment (Table 2) we observed that the armchair structure has dipole moment closer to zero suggesting a non-polar structure,

whereas zigzag conformations indicate a small dipole moment when using *ab initio* methods and a high dipole moment using PM7 method suggesting polar characteristics for the zigzag conformation. The results obtained by the DFT method shows that the armchair models are non-polar, whereas the zigzag models have dipole moment between 7-8 Debye in the x-axis direction.

The sum of Mulliken charge by layer (Table 3) confirm the non-polar characteristic for the armchair conformation, due the way in which the charges are distributed in the tube, whereas the zigzag conformation shows a different total charge for every extremity, suggesting a polar structure in accordance with the dipole moment. The RHF and PM7 methods are in good agreement with the DFT method. They showed different values for sum of the Mulliken charge; however after the analysis of the data all methods showed the same trends.

We also calculated the gap (HOMO-LUMO) values using the HF and B3LYP with 6-311G basis set, for saturated and unsaturated models (Table 4). It is possible to note the difference between the energy gap for unsaturated models, while saturated models show close values of gap. We observed that the HF method indicates larger values of gap for all models, which is expected. For HF calculations only the unsaturated zigzag conformation showed semiconductor characteristic, whereas the DFT calculations shows semiconductor characteristics for all models. Hemmingsson et al.[12] observed two peaks for GaNNT's. The gap values obtained from the saturated models using the density functional theory are close to the value of the second peak (3.75 eV[12]), for both models (Table 4).

The density of states for saturated and unsaturated models was depicted in Figure 4. It was found that after saturation the models showed similar densities of states. It was concluded that although the border effects from unsaturated models do not substantially alter the polarity of structures, there was a major influence in the gap of the nanotubes.

The gap value and DOS obtained with cluster model at B3LYP level is in good agreement with results obtained by Srivastava *et al.*, [16] using the Density Functional Theory (DFT) with Linear Combination of Atomic Orbital (LCAO), and Lee *et al.* [11], using a Self-Consistent Charge Density Functional based Tight Binding method (SCC-DFTB).

Figures 5 and 6 showed the molecular electronic potential, HOMO and LUMO for armchair and zigzag conformation, respectively. It is easily seen that the HOMO is in one of the edges, for all models. However the same does not occur with the LUMO. In the armchair models, LUMO is composed by atoms in the middle of the nanotube, for the saturated and unsaturated models. In the zigzag conformation the LUMO is composed by nitrogen atoms of border, for unsaturated models, but after the saturation of the model the LUMO was dislocated to atoms at the middle of nanotube.

Conclusions

In this work, we have studied the dependence on geometrical structure and conformation of electronic properties. The armchair model is the most stable due to homogeneous charge distribution by layer. The distribution of charges is different for each conformation, influencing the polarity of the nanotube. For the armchair, the model saturation has no influence on the density of states, while the zigzag shows

different behavior between saturated and unsaturated models. This is probably due to the polarization found in the zigzag model shown by the dipole moment and layers charge.

Another important result is regarding the difference between HOMO and LUMO according to the conformation. In the zigzag and armchair conformation the HOMO is mainly distributed over the border atoms, while LUMO is located in the middle of armchair conformation. We tried to reduce the borders effects by saturation of the nanotubes. It was observed that after this the LUMO was distributed into the middle levels, for both conformations. This fact explains the similarity between the DOS of armchair (saturated and unsaturated) and zigzag (saturated) models.

It was also noted that saturated models show similar values of gap using methods based on Hartree-Fock (RHF) and Density Functional (B3LYP) theories for armchair and zigzag conformations. Our results support the importance of structural organization in the electronic structure and electronic properties.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support given from CNPQ, CAPES.

References

- 1.M.D. Ferreira, J.D. Santos, C.A. Taft, E. Longo, J.B.L. Martins, *Comp. Mater. Sci.* 46 (2009) 233.
- 2.E. Moraes, J.R.S. Politi, E.A.S. Castro, J.D. Santos, E. Longo, C.A. Taft, *Curr. Phys. Chem.* 3 (2013) 400.

- 3.J.D. Santos, M.D. Ferreira, J.B.L. Martins, C.A. Taft, E. Longo, *Curr. Phys. Chem.* 3 (2013) 451.
- 4.D. Kumar, V. Verma, K. Dharamvir, H.S. Bhatti, *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, 6 (2014b) 601.
- 5.B. Liu, Y. Bando, M. Wang, C. Tang, M. Mitome, D. Golberg, *Nanotechnology*, 20 (2009) 185705
- 6.S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 1687.
- 7.C. Gossler, C. Bierbrauer, R. Moser, M. Kunzer, K. Holc, W. Pletschen, K. Kohler, J. Wagner, M. Schwaerzle, P. Ruther, O. Paul, J. Neef, D. Keppeler, G. Hoch, T. Moser, U. T. Schwarz,, *J. Phys. D* 47 (2014) 205401.
- 8.R. Dingle, D. D. Sell, S. E. Stokowski, M. Ilegems, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 1211.
- 9.B. Monemar, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 676.
- 10.P. Specht, J. C. Ho, X. Xu, R. Armitage, E. R. Weber, R. Erni, C. Kisielowski, *Solid State Commun.* 135 (2005) 340.
- 11.S. M. Lee, Y. H. Lee, Y. G. Hwang, J. Elsner, D. Porezag, T. Frauenheim, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 7788.
- 12.C. Hemmingsson, G. Pozina, S. Khromov, B. Monemar, *Nanotechnology*, 22 (2011) 085602.
- 13.Mao Yanga, Jun-jie Shi, Min Zhang, Shuai Zhang, Zhi-qiang Bao, Shao-jun Luo, Tie-Cheng ZhouTian-cong Zhu, Xiang Li, Jia Li, *Mater. Chem. Phys.* 138 (2013) 225.
- 14.Y.S. Park, G. Lee, M.J. Holmes, C.C.S. Chan, B.P.L. Reid, J.A. Alexander-Webber, R.J. Nicholas, R.A. Taylor, K.S. Kim, S.W. Han, W. Yang, Y. Jo, J. Kim, H. Im, *Nanolett.* 15 (2015) 4472.
- 15.R. Moradian, S. Azadi, S.V. Farahani, *Phys. Lett. A* 372 (2008) 6935.
- 16.A. Srivastava, M. I. Khan, N. Tyagi, P. S. Khare, *The Scientific World J.* (2014) 984591.
- 17.M. Zhang, J-J. Shi, *Chin. Phys. B* 23 (2014) 017301.
- 18.E. Li, X. Wang, L. Hou, D. Zhao, Y. Dai, X. Wang, *J. Phys. Conf. Ser.* 276 (2011) 012046.
- 19.L-B. Shi, H-K. Yuan, *Adv. Mat. Res.* 347353 (2012) 3489.
- 20.Q. Wang, Q. Sun, P. Jena, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, 73, 205320, 2006.

- 21.Z. Wang, S. Wang, J. Li, F. Gao, W. J. Weber, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19281.
- 22.Y. Dong, R. M. Feenstra, J. E. Northrup, *Appl. Phys. Lett.*, 89 (2006) 171920.
- 23.Y. Ji, Y. Du, M. Wang, *The Scientific World J.* (2014) 490853.
- 24.M. Ptasinska, *Vacuum* 99 (2014) 166.
- 25.M. Leszczynski, H. Teisseyre, T. Suski, T. Grzegory, M. Bockowski, J. Jun, S. Porowski, K. Pakula, J. M. Baranowski, C. T. Foxon, T. S. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 73.
- 26.J. J. P. Stewart, *J. Mol. Modeling* 19 (2013) 1.
- 27.MOPAC2012, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2012).
- 28.Gaussian 03, Revision D.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- 29.S. I. Beigi, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 035306.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1: GaN cell, (0001) plane and final nanotube. Large spheres represent Ga atoms, while small spheres represent N atoms.

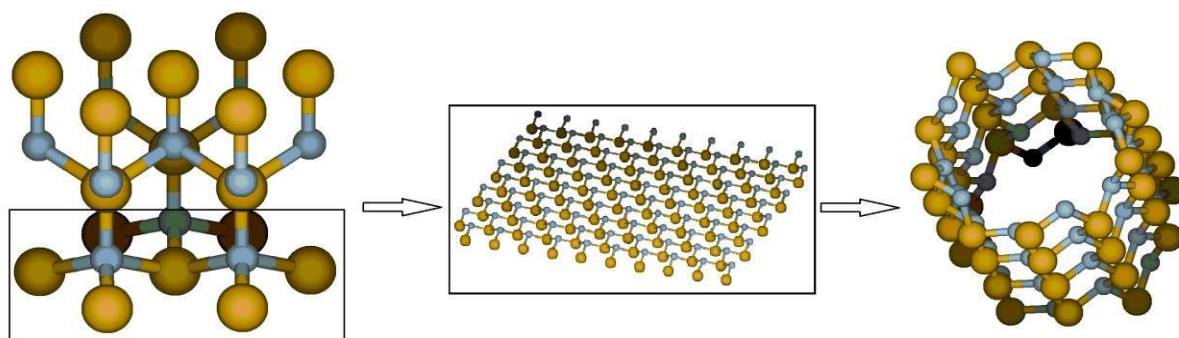


Figure 2: Energy variation related with nanotube growth for armchair (5,5) and zigzag (10,0) models.

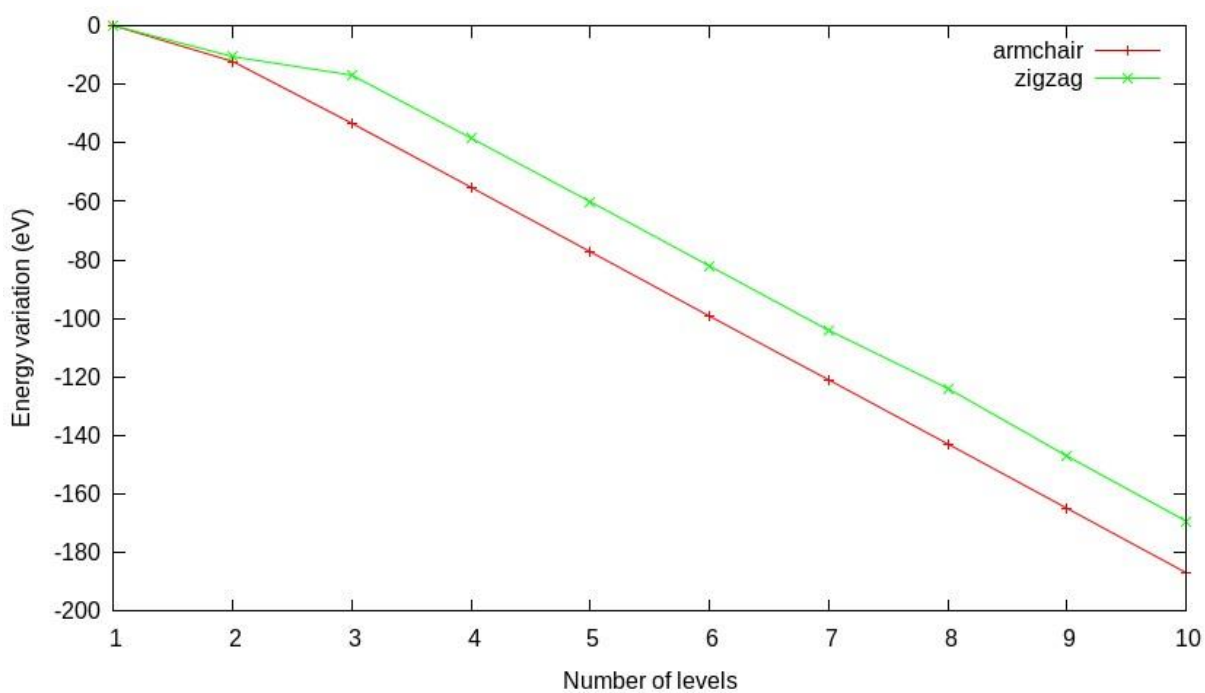


Figure 3: (A) armchair (5,5) and (B) zigzag (10,0) unsaturated GaNNT models and (C) armchair (5,5) and (D) zigzag (10,0) saturated GaNNT models after optimization. Large spheres represent Ga atoms and small spheres represent N atoms.

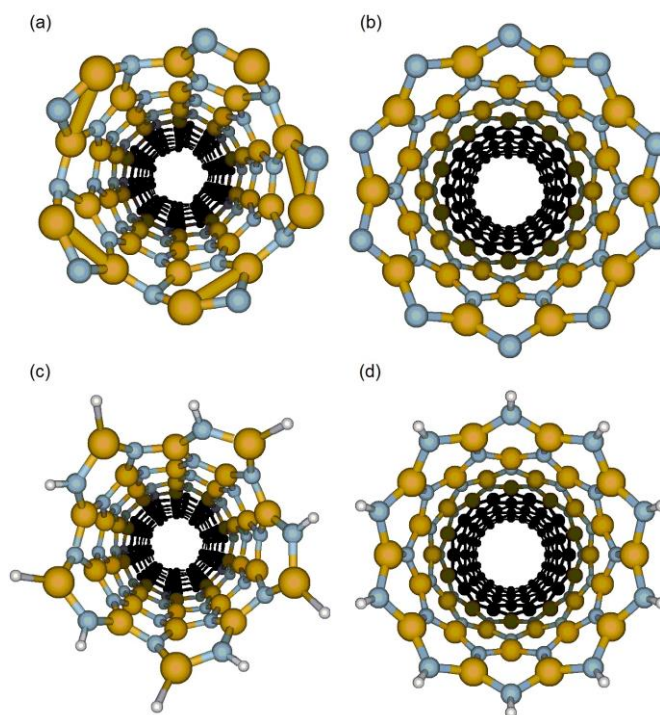


Figure 4 – Density of States at B3LYP level: unsaturated (a) armchair, and (b) zigzag; saturated (c) armchair and (d) zigzag.

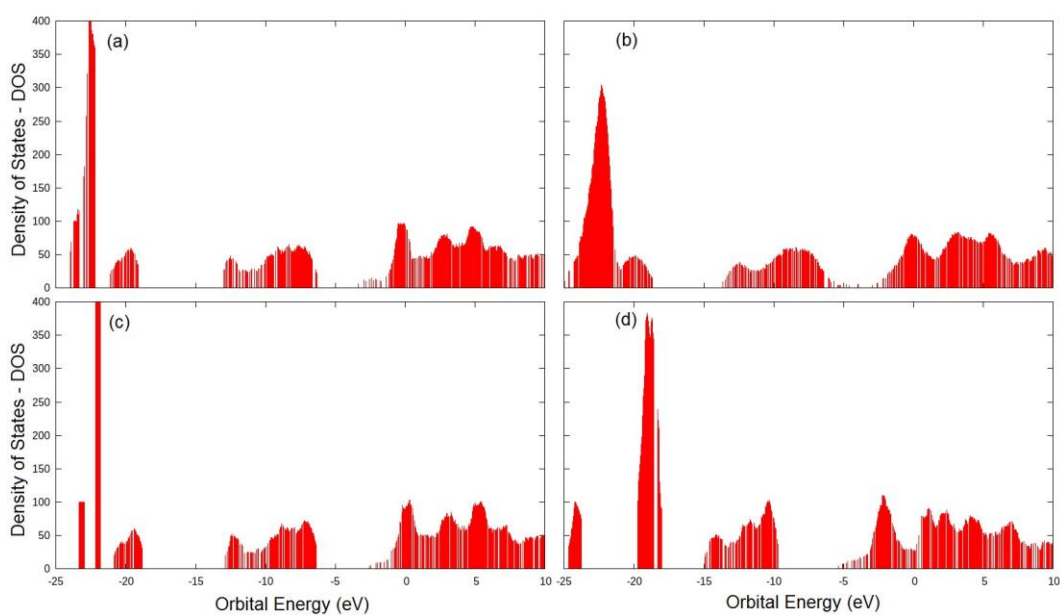


Figure 5 – Saturated model results for MEP (a), HOMO (b) and LUMO (c), and unsaturated model results for MEP (d), HOMO (e) and LUMO (f), for armchair (5,5)₁₀.

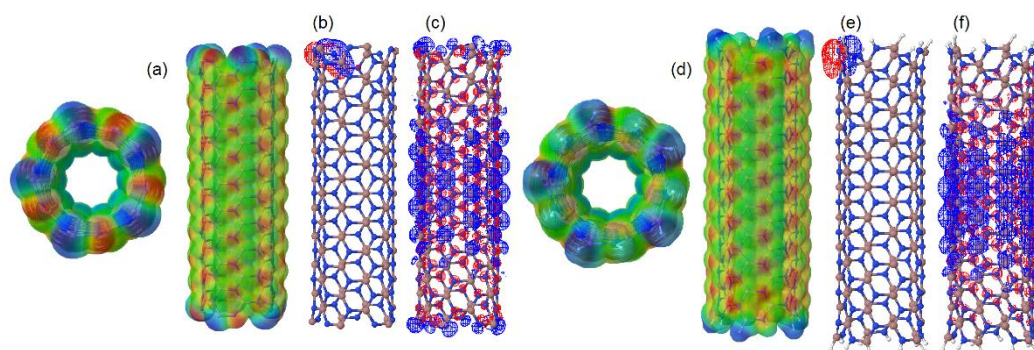


Figure 6 – Saturated model results for MEP (a), HOMO (b) and LUMO (c), and unsaturated model results for MEP (d), HOMO (e) and LUMO (f), for zigzag (10,0)₁₀.

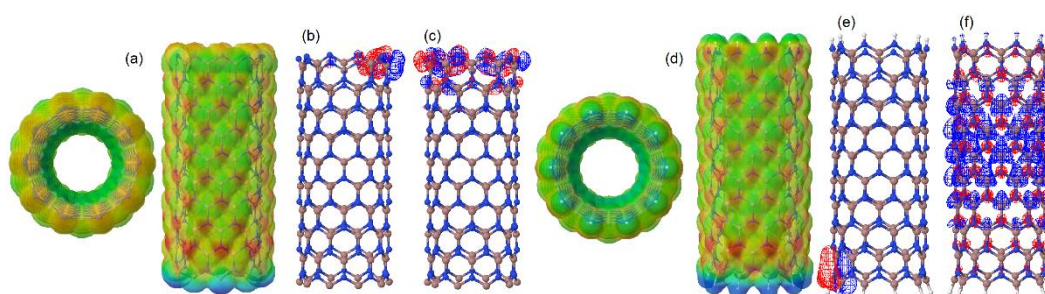


Table 1: Strain energy (eV) for armchair (5,5)₁₀ and zigzag (10,0)₁₀ models.

	Armchair	Zigzag
PM7	-1.856	-1.732
HF / 6-311G	-1.767	-1.578
B3LYP / 6-311G	-1.695	-1.619

Table 2: Structural parameters and dipole moment of GaNNT's models in armchair (5,5)₁₀ and zigzag (10,0)₁₀.

	Length / Å		Diameter / Å		Dipole / Debye											
	GaN Bond	Nanotube	Outer radius	Inner radius	PM7			HF / 6-311G			B3LYP / 6-311G					
Armchair (unsaturated)	1.84	30.45	8.77	8.13	0.023	0.0200	0.0169	X=0.01	Y=0.02	Z=-0.01	X=0.01	Y=-0.01	Z=0.00	X=0.01	Y=-0.01	Z=0.00
Armchair (saturated)	1.84	32.65	8.94	8.77	0.014	0.0202	0.0133	X=0.01	Y=0.02	Z=-0.00	X=0.01	Y=-0.02	Z=0.00	X=0.01	Y=-0.01	Z=0.00
Zigzag (unsaturated)	1.84	25.78	9.46	8.80	43.235	0.2110	7.2875	X=-0.00	Y=0.02	Z=-43.2	X=-0.21	Y=0.01	Z=0.01	X=7.22	Y=0.22	Z=-0.99
Zigzag (saturated)	1.84	28.00	10.30	10.13	17.708	7.1231	7.5616	X=-0.00	Y=0.01	Z=-17.7	X=7.12	Y=-0.01	Z=-0.00	X=7.56	Y=-0.01	Z=-0.00

Table 3: Sum of the Mulliken atomic charges by layer for unsaturated and saturated models.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Armchair Unsaturated	PM7	0.37	-0.39	-0.02	0.05	-0.01	-0.01	0.05	-0.02	-0.39	0.37
	HF / 6-311G	0.68	0.03	-0.32	-0.15	-0.23	-0.23	-0.15	-0.32	0.03	0.68
	B3LYP / 6-311G	0.71	0.14	-0.34	-0.22	-0.28	-0.28	-0.22	-0.34	0.14	0.71
Armchair Saturated	PM7	0.17	-0.11	-0.01	0.00	-0.05	-0.05	0.00	-0.01	-0.11	1.69
	HF/6-311G	0.80	-0.03	-0.34	-0.15	-0.28	-0.28	-0.15	-0.34	-0.03	0.56
	B3LYP/6-311G	0.87	0.05	-0.32	-0.32	-0.25	-0.32	-0.25	-0.34	0.05	0.81
Zigzag Unsaturated	PM7	-1.89	-0.70	0.09	-0.02	-0.05	-0.03	0.01	0.02	-0.27	2.82
	HF/6-311G	-4.02	-0.80	-0.24	-0.35	-0.22	-0.18	-0.23	-0.27	0.23	6.07
	B3LYP/6-311G	-2.90	-0.58	-0.31	-0.45	-0.29	-0.25	-0.32	-0.34	0.59	4.86
Zigzag Saturated	PM7	-2.40	-0.26	0.21	-0.07	-0.06	-0.02	-0.03	-0.03	0.03	2.56
	HF/6-311G	-4.72	-0.10	-0.12	-0.46	-0.20	-0.20	-0.24	-0.29	-0.10	3.35
	B3LYP/6-311G	-3.38	0.00	-0.16	-0.55	-0.29	-0.28	-0.31	-0.35	0.00	3.20

Table 4 – Energy gap (eV) obtained by *ab initio* methods of GaNNT's models in armchair (5,5)₁₀ and zigzag (10,0)₁₀.

	Armchair		Zigzag	
	Unsaturated	Saturated	Unsaturated	Saturated
HF/6-311G	8.512	9.213	2.793	9.367
B3LYP/6-311G	2.937	3.820	0.108	3.922

APÊNDICE D – TABELAS COMPLEMENTARES

Tabela D.1 – Energia (eV) dos modelos *armchair* insaturados, antes (gerado) e depois da otimização (otimizado)

Número de Níveis	Gerado		otimizado		gerado		otimizado	
	grafeno	cristal	grafeno	cristal	grafeno	cristal	grafeno	cristal
	Unidades de GaN por nível							
	4				6			
1	-970,1	-965,4	-974,8	-974,8	-1458,0	-1454,9	-1464,3	-1464,3
2	-1950,7	-1938,8	-1954,2	-1957,2	-2932,0	-2924,6	-2936,2	-2936,2
3	-2933,3	-2913,5	-2938,3	-2940,9	-4409,8	-4396,8	-4414,9	-4414,9
4	-3916,0	-3888,0	-3922,4	-3925,0	-5887,9	-5869,0	-5893,5	-5893,5
5	-4898,7	-4862,5	-4906,4	-4909,0	-7365,9	-7341,2	-7372,0	-7372,0
6	-5881,3	-5837,0	-5890,5	-5893,1	-8843,9	-8813,5	-8850,6	-8850,6
7	-6864,0	-6811,5	-6874,5	-6877,1	-10321,9	-10285,7	-10329,2	-10329,2
8	-7846,7	-7786,0	-7858,6	-7861,2	-11800,0	-11757,9	-11807,8	-11807,8
9	-8829,3	-8760,5	-8842,6	-8845,2	-13278,0	-13230,1	-13286,3	-13286,3
10	-9812,0	-9734,9	-9826,7	-9829,3	-14756,0	-14702,3	-14764,9	-14764,9
	8				10			
1	-1944,9	-1942,1	-1952,9	-1952,9	-2431,7	-2428,8	-2441,3	-2441,3
2	-3911,4	-3904,8	-3917,2	-3917,2	-4890,4	-4883,7	-4897,8	-4897,8
3	-5883,2	-5871,2	-5889,7	-5889,7	-7356,0	-7343,7	-7363,9	-7363,9
4	-7855,3	-7837,8	-7862,1	-7862,1	-9821,9	-9803,8	-9830,1	-9830,1
5	-9827,4	-9804,3	-9834,5	-9834,5	-12287,8	-12264,0	-12296,3	-12296,3
6	-11799,5	-11770,8	-11807,0	-11807,0	-14753,7	-14724,1	-14762,5	-14762,5
7	-13771,6	-13737,4	-13779,4	-13779,4	-17219,6	-17184,2	-17228,7	-17228,7
8	-15743,6	-15703,9	-15751,9	-15751,9	-19685,5	-19644,3	-19694,9	-19694,9
9	-17715,7	-17670,4	-17724,4	-17724,4	-22151,4	-22104,5	-22161,1	-22161,1
10	-19687,8	-19637,0	-19696,8	-19696,8	-24617,2	-24564,6	-24627,4	-24627,4

Tabela D.2 – Energia (eV) dos modelos *zigzag* insaturados, antes (gerado) e depois da otimização (otimizado)

Número de Níveis	Gerado		otimizado		gerado		otimizado	
	grafeno	cristal	grafeno	cristal	grafeno	cristal	grafeno	cristal
	Unidades de GaN por nível							
	4				6			
1	-968,7	-965,4	-974,8	-974,8	-1457,3	-1454,9	-1464,3	-1464,3
2	-1946,8	-1938,8	-1954,9	-1954,9	-2925,7	-2924,6	-2935,8	-2934,3
3	-2930,2	-2913,5	-2939,9	-2939,7	-4401,5	-4396,8	-4407,2	-4407,1
4	-3913,8	-3888,0	-3929,7	-3929,7	-5881,3	-5869,0	-5886,4	-5885,0
5	-4897,4	-4862,5	-4909,6	-4909,6	-7360,1	-7341,2	-7365,5	-7365,5
6	-5881,0	-5837,0	-5894,5	-5894,5	-8838,4	-8813,5	-8844,6	-8844,6
7	-6863,1	-6811,5	-6879,4	-6879,4	-10316,6	-10285,7	-10323,7	-10323,7
8	-7848,1	-7786,0	-7864,3	-7864,3	-11792,9	-11757,9	-11802,7	-11802,7
9	-8830,8	-8760,5	-8849,2	-8849,2	-13273,1	-13230,1	-13281,8	-13281,8
10	-9815,2	-9734,9	-9834,1	-9834,1	-14751,3	-14702,3	-14760,8	-14760,8
	8				10			
1	-1944,8	-1942,1	-1952,8	-1952,8	-2432,1	-2428,8	-2441,0	-2441,0
2	-3903,2	-3904,8	-3915,4	-3915,4	-4880,2	-4883,7	-4894,8	-4894,8
3	-5874,4	-5871,2	-5878,3	-5878,6	-7344,7	-7343,7	-7348,9	-7349,4
4	-7846,7	-7837,8	-7851,4	-7850,8	-9810,8	-9803,8	-9815,7	-9815,5
5	-9819,0	-9804,3	-9824,3	-9824,3	-12276,8	-12264,0	-12282,3	-12281,6
6	-11791,2	-11770,8	-11797,2	-11797,2	-14741,9	-14724,1	-14748,8	-14747,8
7	-13763,4	-13737,4	-13770,1	-13770,1	-17208,7	-17184,2	-17215,3	-17213,9
8	-15735,7	-15703,9	-15743,0	-15743,0	-19673,0	-19644,3	-19681,9	-19681,9
9	-17707,9	-17670,4	-17715,9	-17715,9	-22140,7	-22104,5	-22148,4	-22148,4
10	-19680,1	-19637,0	-19688,8	-19688,8	-24606,6	-24564,6	-24614,9	-24614,9